

Zur heißen methanol. Lösung der Fraktion A wird vorsichtig heißes Wasser gegeben, wobei der *5-Methyl-7-acetyl-[benzo-1.4-oxazinon-(2)]-essigsäure-(3)-äthylester* (XIII) aussfällt. Er wird heiß abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 153–154°.

$C_{15}H_{15}NO_5$ (289.2) Ber. C 62.30 H 5.23 N 4.85 Gef. C 62.22 H 5.33 N 5.31

Das Filtrat der Fraktion A wird nach Zugabe von weiteren 3 ccm Oxalessigsäure-diäthylester unter Stickstoff bei 100–140° Badtemp. eingeengt. Nach Zugabe von Methanol kristallisiert bei 0° ein Oxazinongemisch, Fraktion B, vom Schmp. 135–142°. Ausb. 29% d. Th.; Gesamtausb. der Fraktionen A und B 49% d. Th.

Fraktion B löst man heiß in absolutem Methanol und leitet bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. In der Kälte kristallisiert der *7-Methyl-5-acetyl-[benzo-1.4-oxazinon-(2)]-essigsäure-(3)-äthylester* (XIV) vom Schmp. 172–173° (aus Methanol).

$C_{15}H_{15}NO_5$ (289.2) Ber. C 62.30 H 5.23 N 4.85 Gef. C 62.28 H 5.38 N 5.42

Kondensation der reinen *o*-Aminophenole XII und I mit Oxalessigester

4-Amino-3-hydroxy-5-methyl-acetophenon (XII) wird in methanol. Lösung mit der äquiv. Menge Oxalessigsäure-diäthylester 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisiert das *Benzoxazinon XIII* vom Schmp. 153–154° in etwa 90-proz. Ausb.

2-Amino-3-hydroxy-5-methyl-acetophenon (I) wird in gleicher Weise mit *Oxalessigester* umgesetzt und liefert das *Benzoxazinon XIV* vom Schmp. 172–173° in etwa 85-proz. Ausb.

RUDOLF CRIEGEE und ALBRECHT MOSCHEL

Eine verbesserte Darstellung für Dichlor-tetramethyl-cyclobuten

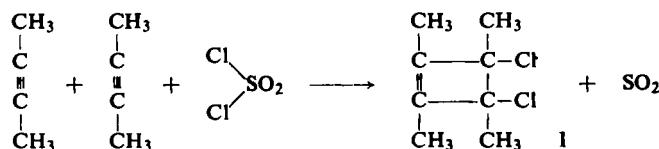
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 26. Mai 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag

Das in der Überschrift genannte Cyclobutenderivat kann aus Butin-(2) und Chlor bei Anwesenheit von Borfluorid in 45-proz. Ausbeute gewonnen werden.

3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (I) ist die Schlüsselsubstanz zur Herstellung zahlreicher permethylierter Cyclobutan-, Cyclooctan- und Tricyclooctanderivate^{1,2)}. Es wurde 1952 von I. W. SMIRNOW-SAMKOW³⁾ entdeckt, der es aus Butin-(2) und Sulfurylchlorid nach folgender Gleichung gewann:



1) R. CRIEGEE und G. LOUIS, Chem. Ber. 90, 417 [1957].

2) R. CRIEGEE und G. SCHRÖDER, Angew. Chem. 71, 70 [1959]; Liebigs Ann. Chem. 623, 1 [1959].

3) Ber. Akad. Wiss. UdSSR 83, 869 [1952]; C. 1954, 1939; I. W. SMIRNOW-SAMKOW und N. A. KOSTROMINA, Ukrain. chem. J. 21, 233 [1955]; C. 1957, 9899.

Die angegebene Ausbeute von 15% wurde allerdings bei der Nacharbeitung nur selten erreicht; vor allem bei größeren Ansätzen lag sie erheblich niedriger. Ein 60-proz. molarer Überschuß an Sulfurylchlorid erwies sich als günstig. Unter den zahlreichen, meist schwefelhaltigen und zersetzbaren Nebenprodukten konnte nur *trans*-2,3-Dichlor-but-2-en-(2) identifiziert werden.

Die Reaktion scheint nach ihrem äußeren Verlauf, vor allem auf Grund einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode, eine Radikal-Kettenreaktion zu sein. Die Induktionsperiode kann durch Zugabe einer Portion eines früheren Ansatzes zum Verschwinden gebracht werden; Dibenzoylperoxyd hat dagegen — wohl wegen der niederen Reaktionstemperatur — keinen Einfluß auf die Reaktion.

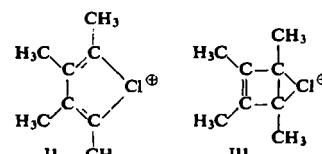
An Stelle von Sulfurylchlorid kann nach SMIRNOW-SAMKOW auch elementares Chlor verwendet werden, wobei allerdings die Ausbeute noch geringer sein soll. Wir konnten unter verschiedenen Bedingungen mit Chlor jedoch erst dann I gewinnen, als wir bei -20° Aluminiumchlorid als Katalysator verwendeten⁴⁾. Die Ausbeute betrug zwar auch so nur 16%, ließ sich aber bei allen Versuchen erreichen. Schließlich führte die Verwendung von Borfluorid-ätherat unter Zusatz von etwas Wasser zu einer reproduzierbaren Ausbeute an I von 45—50%. Arbeitet man bei -20° , so scheidet sich I während des Einleitens von Chlor fast rein in kristallisierter Form ab. Mit dieser Arbeitsweise ist I eines der am leichtesten zugänglichen Cyclobutanderivate geworden.

Die flüssig bleibenden Anteile verharzen unter dem Einfluß des Borfluorids bei Raumtemperatur schnell. Schüttelt man aber erst mehrfach mit konz. Salzsäure durch, so lassen sich die nunmehr einigermaßen stabilen Produkte durch fraktionierte Destillation aufarbeiten. Neben unverbrauchtem Butin-(2) läßt sich *trans*-2,3-Dichlor-but-2-en-(2) sowie ein in der Hitze leicht polymerisierbarer Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich das durch HCl-Abspaltung aus I entstandene 1,2-Dimethylen-3,4-dimethyl-cyclobuten-(3), fassen. Die höher siedenden Fraktionen enthalten eine Reihe schwer trennbarer Halogenverbindungen. Eine nähere Untersuchung ist geplant.

Die Bildung des Vierrings erfolgt also nicht nur in einer radikalischen, sondern auch in einer kryptoionischen Reaktion. Es war von Interesse, ob unter den einen oder anderen Bedingungen ein stufenweiser Verlauf nachzuweisen war. Als mögliche Zwischenprodukte kamen *cis*- oder *trans*-2,3-Dichlor-but-2-en-(2) in Frage. Jedoch reagieren beide weder mit noch ohne Borfluorid mit Butin. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, daß das Addukt von einem Chloratom (unter radikalischen Bedingungen) oder einem Chlorkation (unter ionischen Bedingungen) an Butin-(2), evtl. in Form eines überbrückten Radikals bzw. Kations sich mit dem zweiten Butinmolekül vereinigt. Für eine spezielle Formulierung fehlt aber einstweilen die experimentelle Grundlage⁵⁾.

4) A. ROEDIG und L. HÖRNIG (Liebigs Ann. Chem. 598, 208 [1956]) führten die (vermutlich ebenfalls ein Cyclobutanderivat gebende) Reaktion von Trichloräthylen mit Perchlortcyclopentadien bei Gegenwart von AlCl_3 aus.

5) J. D. ROBERTS (Privatmitteil.) schlägt als Vorstufe des Dichlorids das fünfgliedrige Chloroniumion II vor, das quasi-aromatischen Charakter besitzen sollte. Durch einfache Elektronenverschiebung könnte es in das valenztautomere III übergehen, das mit einem Chloranion I liefern würde. Eine experimentelle Prüfung dieser Hypothese soll unternommen werden.



Die Reaktion von SMIRNOW-SAMKOW lässt sich, auch in der verbesserten Form, nicht auf andere Acetylene übertragen. Versuche mit Acetylen, Propin, Hexin-(3), Octin-(4), Di-tert.-butyl-acetylen und Tolan blieben erfolglos.

Lediglich bei Propin und Hexin-(3) wurde in einzelnen Fraktionen der Reaktionsprodukte die für Cyclobutene mit Alkylgruppen an der Doppelbindung charakteristische Bande bei etwa 5.94μ ($1683/\text{cm}$) beobachtet; jedoch gelang keine Reindarstellung der gesuchten Produkte. In reiner Form konnten nur einige Di- und Tetrachloride isoliert werden, die, soweit neu, im Versuchsteil beschrieben sind.

Bei den höheren Acetylenen mögen sterische Gründe, bei Acetylen und Propin eine geringere Resonanzstabilisierung der hypothetischen Zwischenprodukte an dem Mißerfolg schuld sein.

Durch Reaktion von *Brom* mit Butin in Anwesenheit von Borfluorid und Wasser lässt sich eine sehr geringe Menge des dem Dichlorid I analogen Dibromids vom Schmp. 62° gewinnen; doch geht man, wie in Kürze gezeigt werden wird, zu seiner Darstellung besser vom Dichlorid I aus.

Den FARBWERKEN HOECHST, insbesondere den Herren Prof. SIEGLITZ, Dr. HORN und Dr. VON FREYBERG danken wir herzlich für die Hilfe bei der Darstellung größerer Mengen von Butin-(2).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁶⁾

Butin-(2): Methyläthylketon wurde nach G. BRUYLANTS⁷⁾ mit PCl_5 umgesetzt. Das rohe Chlorierungsgemisch enthält 2-Chlor-but-en-(1), *cis*- und *trans*-2-Chlor-but-en-(2) und als Hauptprodukt 2,2-Dichlor-but-an. Es kann als Ganzes mit Äthanol. Kalilauge im Autoklaven bei 180° nach A. FAWORSKY⁸⁾ in C_4 -Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden, die zum weitesten Teil aus *Butin-(2)* bestehen. Sdp. des in 55-proz. Ausb. erhaltenen einmal fraktionierten Produktes $25 - 30^\circ$. Es kann ohne weitere Reinigung weiterverwendet werden.

3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten-(1) (I): Das Reaktionsgefäß, ein zylindrischer 250-ccm-Kolben, besitzt drei etwa 15 cm lange, mit Schliffen versehene Hälse, die mit einem Gaseinleitungsrohr mit Fritte, einem Gasauslaß und einem KPG-Rührer ausgestattet sind. Es wird mit 108 g (2 Mol) *Butin-(2)*, 5 ccm *Borfluorid-ätherat* und 0.5 ccm Wasser beschickt und in einem Kältethermostaten auf -20° abgekühlt. In einer kleinen Waschflasche werden vorher 100 g (1.4 Mol) *Chlor* verflüssigt. Man hängt die Waschflasche in ein etwas weiteres, leeres Dewargefäß, verschließt die eine Seite und verbindet die andere über einen mit Schwefelsäure gefüllten Blasenzähler und eine Sicherheitsflasche mit dem Einleitungsrohr des Reaktionskolbens. Das *Chlor* verdampft in etwa 15 Stdn. und gelangt gleichmäßig in die kräftig gerührte Reaktionslösung. Im Reaktionskolben bildet sich ein z. T. an den Wänden haftendes farbloses Kristallisat unter einer rötlichen Mutterlauge. Man kühlst auf -70° und saugt schnell auf einer Glasfritte ab. Der farblose Kristallkuchen wird einmal aus einer Mischung von 5 ccm Methylenchlorid und 70 ccm Petroläther (Sdp. $30 - 50^\circ$) umkristallisiert (Abkühlen auf -70°), danach einmal i. Wasserstrahlvak. (Badtemp. 50°) sublimiert. Schmp. 57° , Ausb. 70–80 g (39–44% d. Th., bez. auf eingesetztes, 43–49% auf verbrauchtes

⁶⁾ Weitere Einzelheiten: Dissertat. A. MOSCHEL, Techn. Hochschule Karlsruhe 1958.

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 412 [1875]; vgl. M. STOLL und A. ROUVÉ, Helv. chim. Acta 21, 1544 [1938].

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 37, 384 [1888].

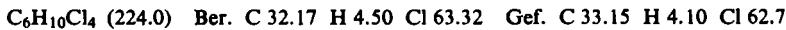
Butin). Die Substanz ist nach dem Misch-Schmp. und dem IR-Spektrum identisch mit dem Dichlorid von SMIRNOW-SAMKOW³⁾.

trans(?)-3.4-Dichlor-hexen-(3): Aus einem entsprechenden Ansatz unter Verwendung von 20.5 g *Hexin*-(3), 14.0 g *Chlor*, 1.6 ccm *Borfluorid-ätherat* und 0.09 g Wasser wurden 22 g *Dichlorhexen* vom Sdp.₂₀ 45°, n_D^{20} 1.4603, isoliert.



IR-Spektrum: Starke Banden bei 2920, 1450, 1086, 812 und 707/cm.

Aus dem bei 45–55°/0.08 Torr siedenden Nachlauf schieden sich bei –70° wenige farblose Kristalle vom Schmp. 69–69.5° (aus Pentan) ab: 3.3.4.4-Tetrachlor-hexan.



trans(?)-3.4-Dichlor-2.2.5.5-tetramethyl-hexen-(3), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$: Die Behandlung von 34.5 g *Di-tert.-butyl-acetylen* mit 14.0 g *Chlor*, 1.6 ccm *Borfluorid-ätherat* und 0.09 ccm Wasser bei –20° ergab ein Reaktionsgemisch, aus dem sich 5.3 g (11% d. Th.) einer Fraktion vom Sdp._{0.001} 29–29.5°, n_D^{20} 1.5056, isolieren ließen.



FRANZ GOTTWALT FISCHER und HELMUT SCHMIDT

Die Epimerisierung der Uronsäuren

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 5. Mai 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Uronsäuren werden durch Erhitzen der neutralen wäßrigen Lösungen ihrer Salze auf 100° überraschend schnell am C-5 epimerisiert. Die epimeren Säurepaare lassen sich durch Ionenaustauscher trennen. Das ermöglicht eine einfache Darstellung der Uronsäuren der L-Reihe. Die Gewinnung von *L-Iduronsäure*, *L-Guluronsäure* und *L-Altruronsäure* aus *D-Glucuronsäure*, *D-Mannuronsäure* und *D-Galakturonsäure* wird beschrieben.

Im Gegensatz zu den mannigfältigen, vieluntersuchten Umlagerungs- und Zerfallsreaktionen, die neutrale Monosaccharide in alkalischen Lösungen erleiden, tritt die Epimerisierung von *Aldonsäuren* durch Erhitzen ihrer Lösungen in Chinolin oder in wäßrigem Pyridin ohne allzusehr entmutigende Substanzverluste ein. Sie hat daher nicht nur in den Händen ihres Entdeckers E. FISCHER zur ersten Darstellung der epimeren Aldonsäuren aus den durch Oxydation natürlich vorkommender Saccharide zugänglichen gedient und damit die Synthese des Traubenzuckers und anderer Hexosen und Pentosen ermöglicht¹⁾; sie ist auch später mehrfach zu präparativen

¹⁾ E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 799, 2611 [1890]; **24**, 2136, 3622 [1891]; **27**, 1524 [1894]; E. FISCHER und O. PILOTY, ebenda **24**, 4214 [1891]; E. FISCHER und R. S. MORRELL, ebenda **27**, 382 [1894]; E. FISCHER und J. W. FAY, ebenda **28**, 1975 [1895]; E. FISCHER und H. HERBORN, ebenda **29**, 1961 [1896]; E. FISCHER und O. BROMBERG, ebenda **29**, 581 [1896].