

WILHELM TREIBS und HARRY ORTTMANN¹⁾Über Carbobromierung, III²⁾**Carbobromierung einiger Olefine und benzoider sowie nicht benzoider Aromaten**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 29. Oktober 1959)

Ketten- und Ringolefine sowie benzoide Aromaten werden durch Oxalylbromid in Carbonsäurebromide übergeführt. Aus nichtbenzoiden Aromaten entstehen je nach den Reaktionsbedingungen Glyoxylsäure- oder unter CO-Abspaltung Carbonsäurebromide. Der Reaktionsmechanismus der Carbobromierung und -chlorierung wird diskutiert.

In Einzelfällen wurden Carbonsäuren aus Olefinen³⁾ und Aromaten⁴⁾ durch Erhitzen mit Oxalylchlorid bereits früher dargestellt, wobei die Ausbeuten wenig befriedigend sind. C. LIEBERMANN und M. ZSUFFA⁴⁾ erhielten aus Oxalylchlorid und Inden im Bombenrohr bei 140–145° 15% Inden-carbonsäure-(2)-chlorid u. a.

W. TREIBS und H. ORTTMANN⁵⁾ hatten gezeigt, daß Oxalylbromid Paraffincarbonsäurechloride oder -bromide in α -Stellung zu Malonsäuredihalogeniden substituiert. Weitere Untersuchungen⁶⁾ bewiesen, daß dieses Agens mit den verschiedensten polarisierten und polarisierbaren organischen Verbindungsklassen ohne Katalysatoren mit brauchbaren bis guten Ausbeuten zu Glyoxyl- bzw. Carbonsäurebromiden zu reagieren vermag.

Reaktionsvermögen und -geschwindigkeit sind außerordentlich verschieden und erfordern die Auswahl der geeignetsten Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel (Kohlenstofftetrachlorid, Diäthyläther, Dioxan). Bei Ketten- und Cycloolefinen kann die Hälfte des Ausgangsproduktes durch Anlagerung des entstehenden HBr der Carbobromierungsreaktion entzogen werden, wobei z. B. bei den Pinenen zu gleichen Teilen Carbonsäurebromid und Alkylbromid entstehen.

A. KETTENOLEFINE

Bei den Kettenmonoolefinen verläuft die Reaktion träge und erst bei höheren Temperaturen mit genügender Geschwindigkeit unter sofortiger CO-Abspaltung zu α,β -ungesättigten Carbonsäurebromiden.

1) Aus der Dissertat. H. ORTTMANN, Univ. Leipzig 1959.

2) II. Mitteil.: W. TREIBS und H. ORTTMANN, Chem. Ber. **92**, 2152 [1959], („Die Carbobromierung von Azulenen“).

3) M. S. KHARASCH, ST. S. KANE und H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 333 [1942].

4) C. LIEBERMANN und M. ZSUFFA, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 206 [1911].

5) Chem. Ber. **91**, 297 [1958].

6) W. TREIBS und H. ORTTMANN, Naturwissenschaften **45**, 85 [1958].

Besonders geeignet für die Carbobromierung sind Olefine des Typs $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$,

wobei die Art der Substituenten R und R' von ausschlaggebendem Einfluß auf die Reaktionsfreudigkeit des Olefins ist.

Alkylgruppen aktivieren nur wenig. So verhält sich Isobutylen sehr reaktionsträge und gibt nach 15 Std. bei 60° 12% des Bromids der β,β -Dimethyl-acrylsäure. In Olefingemischen, z. B. in dem käuflichen Amylen, reagiert, wie in Kürze ausführlich berichtet wird, die Methylenverbindung leichter als die Isomeren zu β -Äthyl- β -methyl-acrylsäure.

Recht reaktionsfreudig sind *arylierte Äthylene* des oben angegebenen Typs. Styrol wird ziemlich schnell in ca. 40-proz. Ausbeute in *Zimtsäure*, 1,1-Diphenyl-äthylen analog in ca. 50-proz. Ausbeute in β -Phenyl-zimtsäure übergeführt. M. S. KHARASCH und Mitarbb.³⁾ erhielten mittels Oxalylchlorids aus Styrol 9% Zimtsäure.

B. CYCLISCHE OLEFINE

Cyclohexen und 1-Methyl-cyclopenten ließen sich durch Oxalylbromid und nachfolgende Hydrolyse in präparativ tragbaren Ausbeuten (je etwa 30% d. Th., bezogen auf eingesetztes Oxalylbromid) in *Cyclohexen-carbonsäure*-(1) bzw. *1-Methyl-cyclopenten-carbonsäure*-(2) überführen. Daß die Substitution an der Doppelbindung stattgefunden hatte, wurde im ersteren Falle durch potentiometrische Bestimmung des pK_s -Wertes zu 4.91 (nach M. BEER⁷⁾ 4.90) bewiesen. Aus Inden wurde in 74-proz. Ausbeute *Inden-carbonsäure*-(2) erhalten, die damit leicht zugänglich ist.

Bei der Umsetzung von α - und von β -Pinen entstand jeweils neben der gleichen Menge Bornylbromid (vgl. oben) ca. 40% *Pinenmonocarbonsäure*. Siedepunkte, Refraktionen und IR-Spektren (charakteristische Bande für in Konjugation stehende Carbonylgruppe bei 1700/cm) beider Säuren stimmten völlig überein.

Durch thermische Decarboxylierung der Säuren in Chinolin bei Gegenwart von Kupferchromit⁸⁾ bildete sich eine Flüssigkeit, die im IR-Spektrum die charakteristischen Banden für α -Pinen bei 3025/cm und 795/cm und für β -Pinen bei 3070/cm und 885/cm⁹⁾ zeigte. Ebenso bewies das Gaschromatogramm des Decarboxylierungsproduktes, daß die Flüssigkeit in der Hauptsache aus α -Pinen (Ret.-Volumen 121.6ccm) bestand und β -Pinen (Ret.-Vol. 167.2 ccm) nur in geringerem Anteil in der Flüssigkeit enthalten war. Nach diesem Befund sollte man bei der Reaktion mit α - und mit β -Pinen ein Gemisch der Säuren der Struktur Ia und Ib erwarten. Die durch Veresterung mit Diazomethan dargestellten Methylester zeigten jedoch keine für die Struktur Ib not-

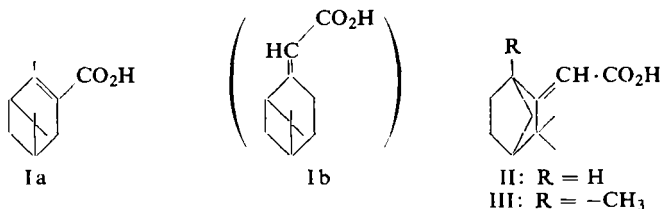
wendige Bande der $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$ -Valenzschwingung bei 3020–3040/cm bzw. -Deformationsschwingung um 800/cm. Damit ist Struktur Ib ausgeschlossen und der Pinencarbonsäure dürfte Struktur Ia zukommen. Das Auftreten eines Gemisches von α - und β -Pinen bei der Decarboxylierung führen wir auf partielle Isomerisierung zurück.

⁷⁾ Dissertat., Univ. Leipzig 1959.

⁸⁾ Vgl. M. L. SHERRIL und E. S. MALLACK, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2120 [1948].

⁹⁾ Vgl. R. T. O'CONNOR und L. A. GOLDBLATT, Analytic. Chem. **26**, 1726 [1954].

Aus Camphen und α -Methyl-camphen entstehen in 57- bzw. 45-proz. Ausbeute *Camphen- ω -carbonsäure* (II) bzw. *α -Methyl-camphen- ω -carbonsäure* (III).

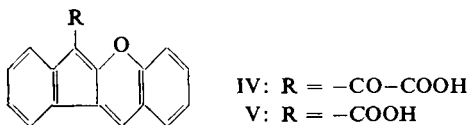


C. AROMATEN UND PSEUDOAROMATEN

Während sich Oxalylbromid mit Naphthalin nicht umsetzt, gibt es beim Erhitzen und nachfolgender Hydrolyse mit Anthracen 52% d. Th. *Anthracen-carbonsäure-(9)*, mit Acenaphthen 50% *Acenaphthen-carbonsäure-(5)* und mit Pyren 82% *Pyren-carbonsäure-(3)*.

Sehr glatt und in guten Ausbeuten reagieren *methylierte Phenole* mit Oxalylbromid. Aus Anisol wurden 55% *Anissäure*, aus 1-Methoxy-naphthalin 83% *1-Methoxynaphthalin-carbonsäure-(4)*, aus 2-Methoxy-naphthalin in 42-proz. Ausbeute *2-Methoxynaphthalin-carbonsäure-(1)* erhalten.

Besonders geeignet für Umsetzungen mit Oxalylbromid und -chlorid sind naturgemäß die stark polarisierten *nichtbenzoiden Aromaten*. Während bei den Umsetzungen von Olefinen und benzoiden Aromaten Glyoxylsäuren bisher nicht isoliert werden konnten, wurden aus Azulenen²⁾, wie bereits kürzlich beschrieben, je nach den Reaktionsbedingungen 1(=3)-Glyoxylsäuren oder 1(=3)-Carbonsäuren erhalten. Das gleiche trifft für analoge Systeme zu. Das kürzlich von W. TREIBS und W. SCHROTH¹⁰⁾ beschriebene 1,2;5,6-Dibenzoxalen, ein Pseudoazulen, konnte durch mehrtägige Einwirkung von Oxalylbromid bei Raumtemperatur in 1,2;5,6-Dibenzoxalen-glyoxylsäure-(3) (IV), durch mehrstündiges Erhitzen beider Reaktionspartner auf dem Wasserbad dagegen in 1,2;5,6-Dibenzoxalen-carbonsäure-(3) (V) (Ausbeuten jeweils ca. 50% d. Th.) übergeführt werden. Auch die von W. TREIBS¹¹⁾ erstmalig dargestellten Azpentalene sind, wie in Kürze beschrieben werden wird, der Carbobromierung zugänglich.



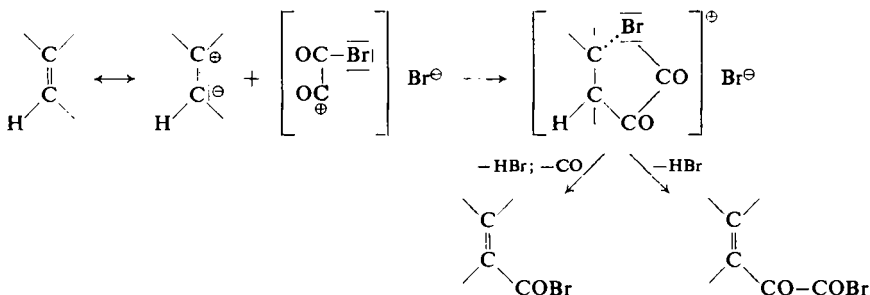
D. REAKTIONSMECHANISMUS DER CARBOBROMIERUNG

Die milden Ausführungsformen der Carbochlorierung³⁾ und -bromierung ohne zusätzliche Belichtung oder Initiatoren sind elektrophile Substitutionen. Das Br—CO—CO-Kation lagert sich an die polarisierte Doppelbindung bzw. elektronenreiche Molekülstelle an. Im Reaktionsknäuel bildet sich möglicherweise durch Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare des Broms und des positivierten Kohlen-

¹⁰⁾ W. TREIBS und W. SCHROTH, Angew. Chem. **71**, 71 [1959].

11) W. TREIBS, *Naturwissenschaften* **46**, 170 [1959].

stoffatoms ein 5-Ring aus, der je nach Stabilisierung durch das Restmolekül entweder unter HBr-Abspaltung zum Glyoxylsäurebromid zerfällt oder unter gleichzeitiger CO-Entwicklung das Carbonsäurebromid ergibt:



Die IR-Spektren wurden von den Herren Dipl.-Chem. R. BORSDOFF und M. SCHOLZ mit dem UR 10 von Zeiss-Jena aufgenommen. Die gaschromatographischen Bestimmungen führte Herr Dipl.-Chem. R. HICKETHIER aus. — Die Analysen wurden von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Leipzig durchgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Je nach der Reaktionsfähigkeit des Olefins oder Aromaten wird die Reaktion bei höherer oder tieferer Temperatur ohne Lösungsmittel oder in Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan oder Diäthyläther vorgenommen.

Die Umsetzung wird in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und wirksamem Rückflußkühler, mit Feuchtigkeitsabschluß durch Calciumchloridrohr und Blasen-zähler zur Kontrolle der HBr- und CO-Entwicklung, ausgeführt.

Meist werden die Reaktionspartner direkt zusammengegeben (A_1), in einigen Fällen ließ man das Oxalylbromid in die Lösung des Reaktionspartners (A_2), in anderen den Reaktionspartner in die Lösung des Oxalylbromids (A_3) oder schließlich beide gleichzeitig in das vorgelegte Lösungsmittel (A_4) eintropfen. Auf die Isolierung der Carbonsäurebromide, die sich prinzipiell durchführen läßt, aber zu mehr oder weniger starken Zersetzungen führt, wurde verzichtet.

Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit Eiswasser zersetzt und mit gesätt. Natriumcarbonatlösung deutlich alkalisch gemacht. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt, die organische Phase noch mehrmals mit wenig warmer Natriumcarbonatlösung behandelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge wurden wiederholt ausgeäthert, filtriert und angesäuert. Ausfallende feste Säuren wurden abfiltriert und durch Umkristallisieren gereinigt. Flüssige Carbonsäuren wurden in Äther aufgenommen. Nach Trocknen der Ätherlösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat wurden die Ätherrückstände durch Destillation gereinigt.

Beispiele

β , β -Dimethyl-acrylsäure: In die Lösung von 0.1 Mol (21.6 g) Oxalylbromid in 15 ccm CCl_4 wurde Isobutylen aus der Bombe bei 60° 15 Stdn. lang eingeleitet (A_3). Das Reaktionsgemisch siedete beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Wasserbad bei 65–66°/1.5 Torr. Wasserklare

Flüssigkeit, die leicht verharzt. Durch Hydrolyse wurde die freie Säure vom Schmp. 70° erhalten. Ausb. 2 g (12% d. Th.).

$C_5H_8O_2$ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.44 H 8.02

Zimtsäure: 26 g *Styrol* (0.025 Mol) und 27 g *Oxalylbromid* (0.125 Mol) wurden 4–5 Stdn. auf 100–110° erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 133°; Ausb. 7.5 g (41% d. Th.).

β -Phenyl-zimtsäure: Der Lösung von 9 g (0.05 Mol) *1,1-Diphenyl-äthylen* in 10 ccm Dioxan ließ man innerhalb von 1½ Stdn. 10.8 g (0.05 Mol) *Oxalylbromid* zutropfen (A_2) und erhitze anschließend 6½ Stdn. auf 110°. Nach Hydrolyse aus Äthanol lange seidige Nadeln vom Schmp. 159–160°; Ausb. 5.8 g (52% d. Th.).

$C_{15}H_{12}O_2$ (224.2) Ber. C 80.34 H 5.93 Gef. C 80.96 H 5.48

Cyclohexen-carbonsäure-(1): 16.4 g *Cyclohexen* (0.2 Mol) und 21.6 g *Oxalylbromid* (0.1 Mol) wurden 28 Stdn. auf 110° erhitzt (A_1). Nach der Hydrolyse erhält man eine Flüssigkeit vom Sdp. 136.5–137.5°/14 Torr, die bei Raumtemperatur kristallin erstarrt; Ausb. 4 g (32% d. Th.).

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.95 H 8.37

1-Methyl-cyclopenten-carbonsäure-(2): 16.4 g (0.2 Mol) *1-Methyl-cyclopenten* und 21.6 g (0.1 Mol) *Oxalylbromid* wurden 3–4 Stdn. auf 80° und 1 Stde. auf 100° erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse Nadelchen aus Wasser vom Schmp. 132°; Ausb. 3.7 g (29% d. Th.).

Aus Methylencyclopentan wurde nach der gleichen Vorschrift dieselbe Säure erhalten. Die Säure ist wasserdampfänglich und kann auf diese Art gereinigt werden.

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.85 H 8.00

Inden-carbonsäure-(2): 23.2 g *Inden* (0.2 Mol) und 21.6 g *Oxalylbromid* (0.1 Mol) wurden 4–5 Stdn. auf 90° erhitzt (A_1). Die Hydrolyse ergab Kristalle vom Schmp. 232–233° (aus verd. Äthanol); Ausb. 11.8 g (74% d. Th.). Die Säure läßt sich durch Sublimation reinigen.

$C_{10}H_8O_2$ (160.2) Ber. C 74.99 H 5.04 Gef. C 75.14 H 5.22

α -Pinen-carbonsäure

a) 27.2 g *α -Pinen* (n_D^{20} 1.4671) (0.2 Mol), in 10 ccm Dioxan gelöst, und 21.6 g *Oxalylbromid* (0.1 Mol), in 50 ccm Dioxan gelöst, läßt man gleichzeitig innerhalb von 1½ Stdn. in 10 ccm vorgelegtes Dioxan eintropfen (A_4) und erhitzt anschließend 6½ Stdn. auf 60°. Nach Hydrolyse und zweimaliger Destillation unter Stickstoff bleibt ein gelbliches Öl vom Sdp. 120–125°/0.02 Torr, n_D^{20} 1.5168. Ausb. 14.9 g (42% d. Th.).

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.61 H 8.49

b) Aus *β -Pinen* (n_D^{20} 1.4755) wird durch die gleiche Reaktion die gleiche Säure erhalten. Ausb. 16.5 g (45% d. Th.).

c) *Decarboxylierung der Säuren*: Die Lösung von 2 g der Säuren in 7 ccm Chinolin wurden langsam, tropfenweise zu 5 ccm Chinolin gegeben, das mit einer Spatelspitze Kupferchromit versetzt war, und 6 Stdn. auf 235–243° erhitzt. Das übergelassene Destillat wurde rektifiziert, ein IR-Spektrum aufgenommen und ausgewertet. Die Flüssigkeit stellte ein Gemisch von α - und β -Pinen dar.

Das Gaschromatogramm wurde mit einer 3 m langen und mit Apiezonfett M auf Sterchamol beschickten Säule aufgenommen. Als Trägergas wurde Wasserstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 6 l/Stde. bei einer Temperatur von 125° verwendet. Die theoretischen Retentions-Volumina für die verwendete Säule wurden mit reinem α - und β -Pinen bestimmt.

d) *Methylester von I*: Durch Veresterung von jeweils 2–3 g der Säuren mit äther. Diazomethan entstanden die gleichen Methylester. Sdp. $65-67^{\circ}/3 \times 10^{-3}$ Torr; n_D^{20} 1.5003. Die IR-Spektren wurden aufgenommen und ausgewertet.

Camphen- ω -carbonsäure (II): 13.6 g (0.1 Mol) *d,l*-Camphen und 10.8 g (0.05 Mol) *Oxalylbromid* wurden in 20 ccm CCl_4 5–6 Stdn. auf 80° erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse blieben aus verd. Äthanol sublimierbare Blättchen vom Schmp. 127.5° ; Ausb. 5.1 g (57% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.57 H 8.73

α -Methyl-camphen- ω -carbonsäure (III): 7.4 g (0.05 Mol) *α -Methyl-camphen* und 10.8 g (0.05 Mol) *Oxalylbromid* wurden in 10 ccm Dioxan 5–6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse blieben aus verd. Äthanol Blättchen vom Schmp. 103° ; Ausb. 4.8 g (45% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 74.68 H 9.54

Anthracen-carbonsäure-(9): 8.9 g Anthracen (0.05 Mol) wurden mit 10.8 g (0.05 Mol) *Oxalylbromid* (A_1) 8 Stdn. auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Nach Hydrolyse erhielt man aus verd. Äthanol gelbliche Kristalle vom Schmp. 211° (Zers.); Ausb. 5.8 g (52% d. Th.).

Acenaphthen-carbonsäure-(5): 7.7 g (0.05 Mol) *Acenaphthen* und 5.4 g (0.025 Mol) *Oxalylbromid* in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff (A_1) wurden 18 Stdn. auf $120-130^{\circ}$ erhitzt. Nach Hydrolyse aus verd. Äthanol gelbliche Kristalle vom Schmp. $221-222^{\circ}$. Ausb. 4 g (50% d. Th.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (198.2) Ber. C 78.77 H 5.07 Gef. C 78.78 H 5.05

Pyren-carbonsäure-(3): 2.5 g (0.0125 Mol) *Pyren* und 4.3 g (0.02 Mol) *Oxalylbromid* wurden 12 Stdn. auf $80-90^{\circ}$ erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse erhielt man aus Chlorbenzol oder Äthanol gelbe Nadelchen vom Schmp. $274-276^{\circ}$ (Zers.); Ausb 2 g (82% d. Th.). Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluoreszenz.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 82.90 H 4.09 Gef. C 82.62 H 4.56

Anissäure: 10.8 g (0.1 Mol) *Anisol* wurden mit 10.8 g (0.05 Mol) *Oxalylbromid* 12 Stdn. auf $100-105^{\circ}$ erhitzt (A_1). Nach Hydrolyse aus Wasser Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 184° . Ausb. 4.2 g (55% d. Th.).

1-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(4): 15.8 g (0.1 Mol) *α -Naphthol-methyläther* und 21.6 g (0.1 Mol) *Oxalylbromid* wurden zusammen mit 10 ccm Dioxan $6\frac{1}{2}$ Stdn. auf 60° erhitzt (A_1). Die Hydrolyse ergab aus verd. Äthanol Kristalle vom Schmp. $236-237^{\circ}$; Ausb. 16.5 g (83% d. Th.).

2-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) wurde analog erhalten. Nach $4\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 90° und Hydrolyse blieben aus verd. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. $176-177^{\circ}$ (Zers.). Die Säure spaltete sich nach mehrstündigem Erhitzen mit konz. HBr-Lösung (48-proz.) in β -Naphthol. Ausb. 4 g (42% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.11 H 5.06

1.2;5.6-Dibenzoxalen-glyoxylsäure-(3): 1.09 g (0.005 Mol) *1.2;5.6-Dibenzoxalen*, gelöst in 10 ccm CCl_4 , wurden mit 3.2 g (0.015 Mol) *Oxalylbromid* (A_1) 4 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Hydrolyse erhielt man aus verd. Äthanol rote Nadelchen vom Schmp. $217-218^{\circ}$ (Zers.); Ausb. 670 mg (46% d. Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (290.4) Ber. C 74.48 H 3.47 Gef. C 74.22 H 3.80

1.2; 5.6-Dibenzoxalen-carbonsäure-(3): 2.18 g (0.01 Mol) 1.2; 5.6-Dibenzoxalen, in 10 ccm CCl_4 gelöst, wurden mit 3.2 g (0.015 Mol) Oxalylbromid (A_1) 4 Stdn. auf 70° erwärmt. Nach Hydrolyse blieben aus Dioxan rote Kristalle vom Schmp. 245° ; Ausb. 1.3 g (50% d. Th.).

Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser schwer löslich und kristallisiert mitunter aus der alkalischen Lösung in Blättchen aus.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (262.3) Ber. C 77.85 H 3.84 Gef. C 77.55 H 3.90

WILHELM TREIBS, JOACHIM RIEMER und HARRY ORTTMANN¹⁾

Über Carbohalogenierung, IV²⁾

Die Carbohalogenierung von Ketonen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 29. Oktober 1959)

Aus Oxalylbromid und Ketonen entstehen unter geeigneten Reaktionsbedingungen unter HBr- und CO-Entwicklung β -Ketosäurebromide, aus welchen sich die entsprechenden β -Ketosäurederivate darstellen lassen. Das Reaktionsvermögen von Oxalylbromid und Oxalylchlorid wurde verglichen.

Carbobromierungen mit Oxalylbromid, d. h. die Einführung einer COBr-Gruppierung, gelangen nicht nur an Carbonsäurehalogeniden³⁾ und Olefinen²⁾, sondern auch an aliphatischen und cyclischen Ketonen. Diese COBr-Substitution an Ketonen wurde in einer Vorveröffentlichung von W. TREIBS und H. ORTTMANN⁴⁾ erwähnt, jedoch an einigen einfachen Ketonen als Modells-substanzen erst jetzt näher untersucht.

Die bei der Umsetzung entstehenden β -Ketosäureester wurden in folgenden Ausbeuten erhalten:

Acetessigsäure-äthylester (aus Aceton): 35% d. Th.

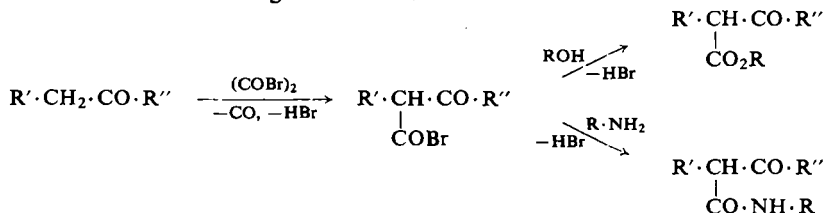
α -Methyl-acetessigsäure-äthylester (aus Methyläthylketon): 17% d. Th.

Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (aus Cyclopentanon): 55% d. Th.

Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (aus Cyclohexanon): 42% d. Th.

Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (aus Suberon): 10% d. Th.

Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



¹⁾ Diplomarb. Univ. Leipzig, Sept. 1959.

²⁾ III. Mitteil.: A. TREIBS und H. ORTTMANN, Chem. Ber. **93**, 545 [1960], vorstehend.

³⁾ Chem. Ber. **91**, 297 [1958].

⁴⁾ Naturwissenschaften **45**, 85 [1958].