

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 Modellsubstanzen erst jetzt näher untersucht.

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

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

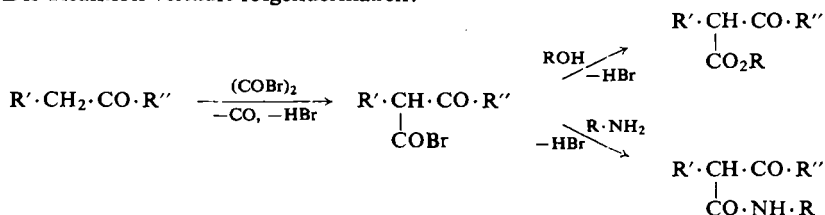
α -Methyl-acetessigsäure-äthylester (aus Methyläthylketon): 17% d. Th.

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].

Auf eine Isolierung der β -Ketosäurebromide wurde verzichtet. Auch wurde ohne Katalysatoren gearbeitet.

Die gleiche Umsetzung von Ketonen gelang mit Oxalylchlorid, wobei wir die analogen Endprodukte wie beim Bromid, wenn auch in wesentlich geringerer Ausbeute (ca. 20% der mit Oxalylbromid erreichten) erhielten.

Die Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Störend erwies sich der aus dem Oxalylbromid freiwerdende Bromwasserstoff, durch dessen Einwirkung aus dem eingesetzten Keton Kondensationsprodukte entstehen. Bei Verwendung von Dioxan als Lösungsmittel war der störende Einfluß des HBr relativ gering. Es ist günstig, einen kräftigen Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch zu blasen. Wenn es gelingen sollte, den bei der Umsetzung der Ketone entstehenden Bromwasserstoff sofort und restlos abzufangen, dürften die Ausbeuten an Ketoestern sich noch wesentlich steigern lassen. Das aus Dioxan und Oxalylbromid entstehende Additionsprodukt reagiert wie Oxalylbromid selbst.

Als Reaktionsmechanismus nehmen wir auch hier wie in der III. Mitteil.²⁾ die Dissoziation des Oxalylbromids im Reaktionsknäuel zum $\text{Br}-\text{CO}-\text{CO}$ -Kation an, das sich an die elektronenreichen Stellen der polarisierten Ketonmoleküle (Gleichgewichtskonzentrationen an Enol) unter Ausbildung eines Fünfringes anlagert und schließlich unter HBr- und CO-Abspaltung in das β -Ketosäurebromid übergeht. Reaktionsprodukte mit der ursprünglichen $\text{CO}-\text{CO}$ -Gruppierung konnten unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht gefaßt werden, da sie sofort thermisch in CO und β -Ketosäurebromid zerfallen.

Reaktionsfähig sind also nur Ketone, die mindestens *ein* substituierbares Wasserstoffatom in α -Stellung zur Carbonylgruppe tragen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auf andere Stoffklassen, insbesondere Heterocyclen, ausgedehnt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von β -Ketosäureestern

1. *Vorschrift:* $\frac{1}{2}$ Mol des Ketons wurde im Laufe von 10 Min. tropfenweise zu $\frac{1}{2}$ Mol Oxalylbromid, das in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, gegeben. Dann wurde 2–3 Stdn. gekocht. Während der Umsetzung wurde ein kräftiger Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch geblasen. Die Umsetzung wurde abgebrochen, sobald sich der Kolbeninhalt dunkel färbte. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen mit eiskaltem Äthanol verestert, mit viel Wasser gewaschen, ausgeäthert und nach Abdampfen des Äthers bei ca. 12 Torr fraktioniert.

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeuten von Arbeitsweise und Lösungsmittel

Keton	Ausb. an Ester in % d. Th. nach Vorschrift		
	1 ($\text{CCl}_4 + \text{N}_2$)	2 (Dioxan)	3 (Dioxan + N_2)
Aceton	15	22	35
Methyläthylketon	17	—	—
Cyclopentanon	22	35	55
Cyclohexanon	15	27	42
Suberon	10	—	—

2. *Vorschrift*: Es wurde nach Vorschrift 1, jedoch ohne Durchblasen von Stickstoff, mit Ansätzen von $\frac{1}{2}$ Mol in 1000 ccm Dioxan gearbeitet.

3. *Vorschrift*: Es wurde nach Vorschrift 1, jedoch mit Dioxan gearbeitet.

Tab. 2. Charakterisierung der erhaltenen β -Ketosäureester

Äthylester der	Sdp. ₁₂	d_{20}^{20}	n_D^{20}	FeCl ₃ - Reakt.	Summen- formel	Analysen- daten	dargest. Derivate
Acetessigsäure (aus Aceton)	70°	1.023	1.4207	intensiv rot	C ₆ H ₁₀ O ₃ (130.1)	Ber. C 55.37 H 7.75 Gef. C 55.67 H 8.01	<i>Semicarbazon</i> (aus Äther), Schmp. 131° (Zers.) <i>Anilid</i> (aus Benzol und Ligroin), Schmp. 85°
α -Methyl- acetessigsäure (aus Methyl- äthylketon)	76°	1.015	1.4209	rot- violett	C ₇ H ₁₂ O ₃ (144.2)	Ber. C 58.34 H 8.39 Gef. C 58.51 H 8.18	<i>Semicarbazon</i> , Schmp. 181 bis 185° (Zers.)
Cyclopentanon- (2)-carbon- säure-(1) (aus Cyclo- pentanon)	105°	1.080	1.4515	tief indigo- blau	C ₈ H ₁₂ O ₃ (156.2)	Ber. C 61.51 H 7.74 Gef. H 61.61 H 7.58	<i>Semicarbazon</i> , Schmp. 142.5 <i>Anilid</i> (aus Petrol- äther), Schmp. 103.5°
Cyclohexanon- (2)-carbon- säure-(1) (aus Cyclo- hexanon)	106°			intensiv blau- violett	C ₉ H ₁₄ O ₃ (170.2)	Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.69 H 8.48	<i>Cu-Salz</i> (aus absol. Äther), Schmp. 176.5° <i>Phenyl-pyrazolon-</i> <i>Deriv.</i> (aus Ätha- nol), Schmp. 180° <i>Anilid</i> (aus Benzol und Petroläther), Schmp. 104–105°
Cycloheptanon- (2)-carbon- säure-(1) (aus Suberon)	111 bis 114°			intensiv blau- violett	C ₁₀ H ₁₆ O ₃ (184.2)	Ber. C 65.20 H 8.76 Gef. C 65.53 H 9.02	<i>Phenyl-pyrazolon-</i> <i>Deriv.</i> (aus Äthanol), Schmp. 208°