

428. B. Mylo: Über die Einwirkung von Säurechloriden auf den Diäthoxy-essigsäure-äthylester.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Die folgende kurze Mitteilung verdankt ihre Entstehung einigen Beobachtungen, die gelegentlich einer gemeinschaftlichen, auf andere Ziele gerichteten Untersuchung gemacht wurden, über welche A. Wohl und B. Mylo in Kürze berichten werden.

Wie Anschütz gezeigt hat, verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalester so, daß zunächst Dichlor-Körper der Zusammensetzung $\text{COOR} \cdot \text{CCl}_2 \cdot (\text{OR})$ entstehen, welche beim Erhitzen Alkylchlorid abspalten und in Halboxalsäureester-chloride übergehen. Man konnte hoffen, in ähnlicher Weise aus dem Diäthoxy-essigester das für manche Synthesen voraussichtlich recht brauchbare Chlorid der Diäthoxy-essigsäure erhalten zu können, die ebenso wie ihre Salze wegen ihrer stark ausgeprägten Hygroskopizität und relativen Zersetzlichkeit zur Darstellung des Chlorides weniger geeignet erschien. Allerdings war bei dem Ester auch ein anderer Reaktionsverlauf recht wohl möglich, da Bachmann¹⁾ das Acetaldehyd-acetal durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, wenn auch in wenig einheitlicher Weise, in das Acetaldehyd-äthylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ und in analoger Reaktion Krey²⁾ das Acetal des Dichloraldehydes in die Verbindung $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ überführen konnten. In der Tat verläuft die Reaktion beim Diäthoxy-essigester in diesem Sinne, und zwar in fast quantitativer Ausbeute unter Bildung des Äthoxy-chlor-essigesters, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, dessen Konstitution in einwandfreier Weise durch Umwandlung in den Diäthoxy-bernsteinsäureester, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$,³⁾ mit Hilfe von fein verteiltem Kupfer und durch Verseifung dieses Esters zur Säure und deren Abscheidung als Silbersalz sichergestellt werden konnte. Wie Blaise und Picard⁴⁾ vor kurzem mitteilten, entsteht bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf die freie Di-

¹⁾ A. 218. 39.

²⁾ J. 1876, 475.

³⁾ Die Herausnahme des Halogens aus dem Chlor-äthoxy-essigester läßt sich verhältnismäßig glatt bewerkstelligen. Diese Tatsache ist insofern bemerkenswert, als die Abspaltung von Halogen unter Bildung einer neuen Kohlenstoffbindung in der Regel nur schlecht gelingt; z. B. entsteht aus Bromessigsäure und Silberpulver nur sehr wenig Bernsteinsäure; vergl. dazu Steiner, B. 7, 184 [1874].

⁴⁾ C. r. 152, 960.

äthoxy-essigsäure nicht, wie man vermuten sollte, das Chlorid dieser Säure, sondern in komplizierter Reaktion neben anderen Produkten, wahrscheinlich durch eine Umlagerung und auch nur in schlechter Ausbeute, die nämliche Chlorverbindung des Diäthoxy-essigesters, die, wie angegeben, aus diesem und Phosphorpentachlorid erhältlich ist¹⁾.

Die Umwandlung der Acetale in die Aldehyd-äthylchloride, $R \cdot \text{CHCl}(\text{OR})$, mit Hilfe von Phosphorpentachlorid ist zwar eine allgemein gültige, aber nicht in allen Fällen praktisch brauchbare Reaktion, da wegen der stark chlorierenden Eigenschaften des Superchlorides leicht Komplikationen eintreten können. Wie nun weitere Versuche gezeigt haben, läßt sich das Phosphorpentachlorid durch Thionylchlorid und, was hervorzuheben ist, auch durch Acetylbromid und -chlorid ersetzen. So entsteht aus dem Diäthoxy-essigester und Acetylbromid in glatter Reaktion neben Essigester der Äthoxy-brom-essigester, $\text{CHBr}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. In gleicher Weise reagieren Methylal, Acetal, Mono- und Di-chloracetal sowie die Methyl- und Äthyl-acetale des Dichlor-acetons und vermutlich auch alle anderen Acetale. Während die Umsetzung von Acetylbromid und Acetal in der Regel ohne Katalysator vonstatten geht, muß die Reaktion bei Verwendung von Acetylchlorid durch eine Spur Kupferbronze katalysiert werden.

Die beschriebene Methode kann als Ergänzung des bekannten Verfahrens zur Darstellung von Aldehyd-alkylhalogeniden, das in der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf ein Gemisch von freiem Aldehyd und dem betreffenden Alkohol besteht, in manchen Fällen von präparativem Nutzen sein; sie empfiehlt sich aber auch nur dann, wenn der Siedepunkt des Aldehyd-alkylhalogenides genügend von demjenigen des Essigesters differiert, so daß sich eine bequeme Trennung beider durchführen läßt. Um diese auch bei niedrig siedenden Acetalhalogeniden ohne Schwierigkeit bewerkstelligen zu können, wurde die Verwendung von Benzoylchlorid an Stelle der Acetylhalogenide versucht. Zwar ließ sich Umsetzung zwischen Acetal und Benzoylchlorid mit Hilfe einer Spur Zinkchlorid als Katalysator erreichen, jedoch traten sekundär weitgehende Zersetzungen des Aldehyd-alkylchlorides durch das Zinkchlorid ein, wie sie ähnlich schon bei dem Dichloräther beobachtet worden sind²⁾.

¹⁾ Schon Blaise und Picard weisen darauf hin, daß der Chloräthoxy-essigester, falls man ihn in größerer Menge bequem erhalten könnte, ein für manche Synthesen recht brauchbares Ausgangsmaterial abgeben würde.

²⁾ Wislicenus, A. 226, 272.

Äthoxy-chlor-essigsäure-äthylester, $\text{CHCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

21 g Phosphorpentachlorid ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden im Kölbchen mit Rückflußkühler mit 18 g Diäthoxy-essigester¹⁾ ($\frac{1}{10}$ Mol.) übergossen. Allmählich tritt gelinde Erwärmung unter langsamer Auflösung des Pentachlorides ein. Erst nach mehrstündigem Stehen ist dieses vollkommen in Lösung gegangen. Eine Gewichtsabnahme läßt sich nicht konstatieren. Darauf wird das Reaktionsgemisch erwärmt, wobei schon bei ca. 80° ziemlich lebhaft Entwicklung von Äthylchlorid beginnt. Zur Vervollständigung der Zersetzung wird die Temperatur allmählich bis auf 140° gesteigert. Nach einstündigem Erhitzen entweicht kein Gas mehr, die Gewichtsabnahme beträgt 6.1 g, während die Theorie 6.4 g fordert.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck geht zunächst Phosphoroxychlorid über, dann folgt eine Fraktion vom Sdp. 78—79° (12 mm). Die Menge beträgt 14.5 g = 87 % der Theorie. Der so erhaltene Äthoxy-chlor-essigester ist noch schwach durch Phosphoroxychlorid verunreinigt. Zur vollständigen Reinigung wird er nochmals mit Hilfe einer 3-Kugelkolonne destilliert, wobei die zuerst übergehenden Anteile verworfen werden. Siedepunkt konstant 79° (12 mm).

Bei Verarbeitung größerer Mengen Diäthoxy-essigester ist die Erwärmung beim Zusammengeben mit dem Pentachlorid so beträchtlich, daß sofort die Zersetzung in Äthylchlorid und den Äthoxy-chlor-essigester beginnt. Die Ausbeute steigert sich bis auf 94.5 % der Theorie.

0.2698 g Sbst.: 0.4290 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 0.1470 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. C 43.24, H 6.61, Cl 21.32.
Gef. » 43.37, » 6.82, » 21.00.

Überführung des Äthoxy-chlor-essigsäure-äthylester in den Diäthoxy-bernsteinsäure-äthylester.

4.2 g Kupferpulver (nach Gattermann) wurden in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen mit 8.3 g Äthoxy-chlor-essigester übergossen und zusammen auf ca. 80° erhitzt. Es begann eine ziemlich lebhaft Reaktion, die in kurzer Zeit beendet war. Organische Substanz und Kupferchlorür wurden mit trockenem Äther von einander getrennt, dann der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum der Destillation unterworfen. Zunächst ging etwas unzersetztes Aus-

¹⁾ Darstellung siehe A. Wohl und Lange, B. 41, 3612 [1908].

gangsmaterial über, dann folgte Diäthoxy-bernsteinsäureester vom Sdp. 140—143° (12.5 mm) als fast geruchloses Öl.

0.1858 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.1440 g H₂O.

C₁₂H₂₂O₆. Ber. C 54.96, H 8.40.

Gef. » 55.00, » 8.67.

Der *d*-Diäthoxy-bernsteinsäureester¹⁾ ist in der Literatur beschrieben, Sdp. 149—151° (15 mm).

Aus 23 g der Chlorverbindung wurden ohne Schwierigkeit 8 g eines nur wenig verunreinigten Diäthoxy-bernsteinsäureesters erhalten. Bei Verarbeitung kleinerer Mengen ist die Ausbeute noch besser.

Verseifung des Diäthoxy-bernsteinsäure-äthylesters.

5.2 g Diäthoxy-bernsteinsäureester (²/₁₀₀ Mol.) wurden in 25 ccm Wasser suspendiert und 1.15 g Natrium (⁵/₁₀₀ Atome), gelöst in der gerade nötigen Menge Alkohol, hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich momentan gelb und erwärmte sich. Nach 15-stündigem Stehen wurde sie mit der dem Alkali entsprechenden Menge Salzsäure genau neutralisiert und im Vakuum bei gelinder Wärme eingedampft. Es hinterblieb ein stark sauer reagierender Sirup, der vom Kochsalz durch absoluten Alkohol getrennt wurde. Die alkoholische Lösung ergab beim Eindunsten im Vakuum neben etwas Kochsalz wieder einen sirupösen Rückstand, der in ziemlich viel Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers resultierte ein farbloses Öl, das jetzt vollkommen frei von Chlornatrium war, aber auch nach mehrtägigem Stehen im Vakuum nicht krystallisierte. Die organische Säure wurde deshalb in Wasser gelöst, die von einer geringen Trübung abfiltrierte Lösung mit Soda bis fast zur Neutralisation und darauf mit Silbernitrat im Überschuß versetzt. Es entstand ein farbloser, voluminöser Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinische Form annahm. Da sich das Silbersalz nicht umkrystallisieren ließ, wurde es ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet, deren Ergebnisse also auch nur angenähert stimmen konnten.

0.2106 g Sbst.: 0.1071 g Ag. — 0.2056 g Sbst.: 0.1640 g CO₂, 0.0607 g H₂O.

C₈H₁₂O₆Ag₂. Ber. C 22.86, H 2.86, Ag 51.43.

Gef. » 21.75, » 3.30, » 50.85.

Äthoxy-brom-essigsäure-äthylester, CHBr(OC₂H₅).COOC₂H₅.

Beim Zusammengießen von 17.4 g Diäthoxy-essigester (¹/₁₀ Mol.) und 12.3 g frisch destilliertem Acetylbromid (¹/₁₀ Mol.) tritt so starke Erwärmung ein, daß die Flüssigkeit in gelindes Sieden gerät. Nach Beendigung der Reaktion wird zunächst unter gewöhnlichem Druck der Essigester abdestilliert und dann der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Es lassen sich ohne Mühe 17 g Äthoxybrom-essigester vom Sdp. 88—91.5° (11 mm) isolieren (81 % der

¹⁾ Soc. 75, 159 [1899].

Theorie). Durch nochmalige Destillation erhält man das Produkt analysenrein, Sdp. 90—91.5° (11 mm). Beim Erwärmen mit fein vertheiltem Kupfer geht es ebenso, wie die entsprechende Chlorverbindung glatt in den Diäthoxy-bernsteinsäureester über.

0.2729 g Subst.: 0.3457 g CO₂, 0.1274 g H₂O.

C₆H₁₁O₂Br. Ber. C 34.12, H 5.21.

Gef. » 34.55, » 5.22.

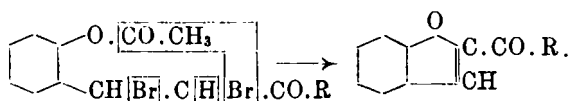
429. J. Tambor: Studien in der Gruppe des Cumarons.

(Eingegangen am 31. Oktober 1911.)

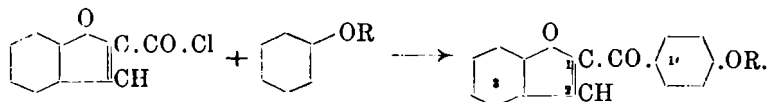
Vor einiger Zeit haben v. Kostanecki und F. Zwayer¹⁾ das Studium der Oxy-1-benzoyl-cumarone in Angriff genommen, weil das Doppelchromophor (CO.C:C) dieser Körperklasse, wie Haller und v. Kostanecki²⁾ gezeigt haben, für die Theorie der Farbstoffe von Wichtigkeit ist.

Die Alkyläther der Oxy-1-benzoyl-cumarone lassen sich heute nach folgenden drei Methoden darstellen:

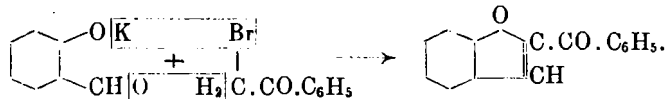
I. Aus *o*-Acetoxy-chalkon-dibromiden³⁾ durch Behandlung mit alkoholischem Kali:



II. Durch Einwirkung von Cumarilsäurechlorid⁴⁾ auf Phenoläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid:



III. Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit α -Bromacetophenon⁵⁾ in alkoholisch-alkalischer Lösung:



¹⁾ B. 41, 1335 [1908].

²⁾ Haller und Kostanecki, B. 30, 2947 [1897].

³⁾ Kostanecki und Tambor, B. 29, 237 [1896].

⁴⁾ Kostanecki und Zwayer, B. 41, 1338 [1908].

⁵⁾ Rap, G. 25, II, 285 [1896].