

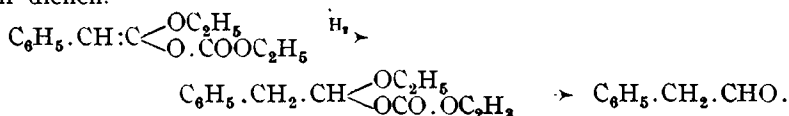
### 219. Helmuth Scheibler: Über die Umlagerung von *O*-Acyl- in *C*-Acyl-Verbindungen unter dem Einfluß von Edelmetall-Katalysatoren (I.),

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1925.)

Wie in der vorausgehenden Mitteilung gezeigt wurde, entsteht bei der Einwirkung von Chlor-ameisensäure-äthylester auf Kalium-Phenylessigester unter ausschließlicher *O*-Substitution Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal.

Bereits vor zwei Jahren hatte ich versucht, das in dem Gemisch der Reaktionsprodukte vermutete, aber damals noch nicht isolierte, ungesättigte Acetal durch Überführung in Phenyl-acetaldehyd nachzuweisen. Hierzu sollte die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Platinmohr dienen.



Es trat aber nur eine ganz geringe Wasserstoff-Aufnahme ein, und als das Reaktionsgemisch nachher destilliert wurde, zeigte es sich, daß außer Phenyl-essigester noch in erheblicher Menge Phenyl-malonsäure-ester vorhanden war, der bei der Verseifung die leicht zu identifizierende Phenyl-malonsäure lieferte.

Das Resultat dieses Versuches stand im Gegensatz zu der jetzt gelungenen Isolierung des Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetals und dem Nachweis, daß dieses das einzige Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Chlor-ameisensäure-ester mit Kalium-Phenylessigester ist.

Es zeigte sich nun, daß dieses Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal in ätherischer Lösung beim Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Gegenwart von palladinierter Tierkohle zwar kein Gas aufnahm, daß es aber hierbei eine Änderung erlitt, die sich schon durch das Auftreten eines neuen Geruches zu erkennen gab. Bei der Verseifung konnte nun Phenyl-malonsäure neben Phenyl-essigsäure nachgewiesen werden. Mehrfache Wiederholungen gaben immer dasselbe Resultat. Noch wirksamer als palladierte Tierkohle ist der nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz dargestellte Platinmohr<sup>1)</sup>. Die Anwesenheit von Wasserstoff war für die Umlagerung nicht erforderlich; sie vollzog sich ebenso glatt, als das die Lösung der Substanz enthaltende Schüttelgefäß vorher mit der Wasserstrahl-Luftpumpe evakuiert worden war. Die in Phenyl-malonsäure-ester umgelagerte Menge betrug bis zu 50% des Ausgangsmaterials.

Es ist eine ganze Reihe ähnlich verlaufender Umlagerungen beschrieben worden, doch vollziehen sich diese entweder unter dem Einfluß von Temperaturerhöhung, wie die Umwandlung des Phenol-allyläthers in *o*-Allylphenol<sup>2)</sup>, oder in Anwesenheit gewisser Metallsalze, wie z. B. die Umlagerung des Acetessigester-*O*-acetats in das entsprechende *C*-Acetat<sup>3)</sup> und die der

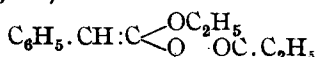
<sup>1)</sup> R. Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. 54, 121 [1921].

<sup>2)</sup> L. Claisen, B. 45, 3157 [1912]; A. 418, 69 [1919]; L. Claisen und Eisleb, A. 401, 21 [1913]; L. Claisen und L. Tietze, B. 58, 275 [1925].

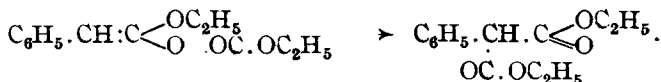
<sup>3)</sup> L. Claisen und Haase, B. 33, 3778 [1900].

Phenol-acetate in die *o*- und *p*-Acetyl-phenole<sup>4</sup>), sowie die Kolbesche Salicylsäure-Synthese. Im ersten Falle erwies sich Natrium-Acetessigester, im zweiten Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid als besonders geeignet. Es ist bisweilen versucht worden, die Umlagerung der Phenol-acetate durch intermediäre Abspaltung der Acetylgruppe (als Acetylchlorid bei Verwendung von Aluminium- oder Zinkchlorid) und „Resubstituierung“ zu einer isomeren Verbindung zu erklären<sup>5</sup>).

Bei der hier beobachteten, unter dem Einfluß von Edelmetall-Katalysatoren und bei Zimmertemperatur sich vollziehenden Umlagerung versagt eine derartige Deutung. Man kann sich vielleicht vorstellen, daß sich das Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal zunächst an die Oberfläche des Katalysators anlagert, wobei es eine Aktivierung erfährt, die eine Lockerung des molekularen Gefüges zur Folge hat. Diese dürfte an der empfindlichsten Stelle des Moleküls einsetzen, die sich aus dem Verhalten gegenüber alkohol. Kalilauge zu erkennen gibt<sup>6</sup>):



Das so gebildete instabile energiereiche „Enol-Ion“,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{O} \end{array}$  dürfte bestrebt sein, die stabilere Keton-Struktur unter Energieverlust anzunehmen. Hierbei gleitet der Carbäthoxyrest vom Sauerstoffatom an dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem ein Affinitätsüberschuß vorhanden ist:



Anomal verlaufende katalytische Hydrierungen sind bereits in verschiedenen Fällen beobachtet worden. Meist handelt es sich um neben der Hydrierung erfolgende Abspaltungen gewisser Gruppen, bisweilen konnten aber auch synthetische Prozesse festgestellt werden<sup>7</sup>). Bei der hier beschriebenen Umlagerung kommt der Anwesenheit von Wasserstoff dagegen keine Bedeutung zu.

Es ist noch nicht gelungen, dem Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal ähnlich gebaute Verbindungen mit Edelmetall-Katalysatoren umzulagern. Untersucht wurde bisher nur noch das Äthyl-phenyl-carbonat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , das weder beim Schütteln in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur noch beim Schütteln ohne Lösungsmittel bei 100° eine Umlagerung in Salicylsäure-äthylester erfuhr.

Die Versuche werden fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

1. Die aus 16.4 g Phenyl-essigester und 3.9 g Kalium dargestellte Metallverbindung wurde in Gegenwart von Äther mit 10.8 g Chlor-ameisensäure-äthylester allmählich unter Kühlung in Reaktion gebracht. Nach 12-stdg. Stehen wurde mittels einer Pukall-Tonzelle filtriert. Die Lösung wurde in Gegenwart von 0.5 g frisch hergestelltem Platinmohr 8 Stdn. in der Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Die Gasaufnahme war ganz unbe-

<sup>4</sup>) K. Fries, B. 43, 215 [1910].    <sup>5</sup>) S. Skraup, B. 57, 2033 [1924].

<sup>6</sup>) vergl. die voranstehende Mitteilung.    <sup>7</sup>) E. Waser, Z. Ang. 37, 800 [1924].

deutend, auch Aktivierung des Katalysators mit Sauerstoff hatte keinen Erfolg. Es wurde vom Platin abfiltriert, der Äther verdampft und der Rückstand (23 g) destilliert:

1. Fraktion Sdp. <sub>760</sub>	45—160°	≐ 4.8 g
2. Fraktion Sdp. <sub>760</sub>	160—240°	= 7.6 g
3. Fraktion Sdp. <sub>15</sub>	130—190°	7.0 g
	Rückstand	= 3.6 g

Die zweite Fraktion bestand hauptsächlich aus Phenyl-essigester.

Die dritte Fraktion, die auch  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigester enthielt, wurde mit alkohol. Natronlauge, die aus 1.4 g Natrium frisch dargestellt worden war, verseift. Es wurden 4.4 g in Alkohol schwerlösliches Natriumsalz erhalten, während in der Mutterlauge ein leicht lösliches Natriumsalz zurückblieb. Letzteres lieferte beim Ansäuern Phenyl-essigsäure (durch „Säurespaltung“ aus  $\alpha, \gamma$ -Diphenyl-acetessigester entstanden), während das schwer lösliche Salz in der Hauptsache aus phenyl-malonsaurem Natrium bestand; denn beim Ansäuern ließ sich mit Äther Phenyl-malonsäure extrahieren, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin bei 151.5° unter Kohlensäure-Entwicklung schmolz. Das aus der reinen Säure wieder hergestellte Natriumsalz wurde analysiert:

0.2240 g Sbst.: 0.1400 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Na}_2$  (224). Ber. Na 20.54. Gef. Na 20.24.

2. 0.7 g durch zweimalige Destillation gereinigtes Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 0.5 g Platinmohr (zwei Jahre altes Präparat) 8 Stdn. in der Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Es erfolgte keine Wasserstoff-Aufnahme. Nach Verdampfen des Äthers wurde mit alkohol. Natronlauge (aus 0.1 g Na) durch zweitägiges Aufbewahren bei Zimmertemperatur verseift. Es krystallisierten 0.35 g in Alkohol schwer lösliches Salz aus.

3. 1 g Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal wurde in 10 ccm Äther gelöst und mit 1.2 g 10-proz. frisch dargestellter palladinierter Tierkohle 8 Stdn. in der Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, ohne daß Gasaufnahme erfolgte, doch war nach Beendigung des Versuches ein deutlicher Estergeruch wahrzunehmen. Nach Verseifung mit alkohol. Natronlauge aus 0.15 g Natrium krystallisierten 0.75 g in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz aus. Nach Zersetzung mit verd. Schwefelsäure trat schwache Kohlensäure-Entwicklung ein, und 0.5 g Phenyl-malonsäure konnte mit Äther extrahiert werden, die, aus Äther und Petroläther umkrystallisiert, bei 151.5° unter Zersetzung schmolz.

4. 3 g Phenyl-keten-Äthyl-carbäthoxy-acetal wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit 0.4 g frisch dargestelltem Platinmohr, nachdem die Schüttel-Ente schwach evakuiert worden war, zwei Tage unter zeitweisem Schütteln aufbewahrt. Zur Verseifung wurde mit alkohol. Natronlauge (aus 0.4 g Na) 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann kurze Zeit auf 50° erwärmt. Es krystallisierten 2 g schwer lösliches Natriumsalz aus, das nach Zersetzung mit verd. Schwefelsäure 1.5 g Phenyl-malonsäure lieferte (Schmp. 151.5°).

5. 10 g Äthyl-phenyl-carbonat<sup>8)</sup> wurden zunächst in 50 ccm Äther gelöst und 24 Stdn. mit 0.4 g Platinmohr im schwach evakuierten Gefäß

<sup>8)</sup> L. Claisen, B. 27, 3183 [1894].

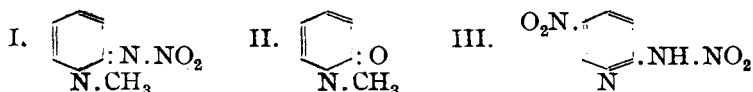
unter zeitweisem Schütteln aufbewahrt. Da Bildung von Salicylsäure-äthylester nicht nachweisbar war, so wurde der Äther verdampft und dann nochmals 8 Stdn. bei 100° geschüttelt. Um festzustellen, ob vielleicht eine geringe Menge Salicylsäureester gebildet worden war, wurde in Petroläther gelöst und mehrmals mit kalter, verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der am Rückflußkühler gekochten alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern nur eine geringe Menge Phenol aus, Salicylsäure konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

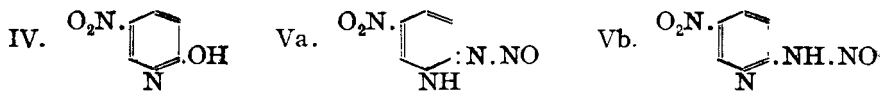
## 220. C. Räth und G. Prange: Über einige Reaktionen des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins.

(Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.)  
(Eingegangen am 28. April 1925.)

Die Veröffentlichung von Tschitschibabin und Menschikow<sup>1)</sup> gibt uns Veranlassung, über einige Beobachtungen, die bei Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins gemacht wurden, zu berichten. In der erwähnten Arbeit geben Tschitschibabin und Menschikow an, daß das methylierte 2-Nitramino-pyridin (I)



bei Alkali-Einwirkung leicht in *N*-Methyl- $\alpha$ -pyridon (II) unter Abspaltung von Stickoxydul zerfällt. Diese Mitteilung war uns eine Bestätigung einer vor längerer Zeit anlässlich eines Versuches der Reduktion des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins gemachten Beobachtung. Erwärmt man nämlich die alkalische Lösung des 2-Nitramino-5-nitro-pyridins (III), so beginnt unter Selbsterhitzung sehr bald eine lebhaft



Gasentwicklung. Das entweichende Gas entzündet einen glimmenden Span und erweist sich als Stickoxydul. Beim Erkalten des Reaktionsproduktes krystallisiert in langen Nadeln ein hellgelber Körper aus, der als das Natriumsalz des 5-Nitro-2-oxy-pyridins identifiziert wurde. Das aus dem Natriumsalz mit wenig konz. Salzsäure ausgefällte 5-Nitro-2-oxy-pyridin (IV) bildet nach dem Umlösen aus wenig heißem Wasser lange rein weiße Nadeln vom Schmp. 191–192°. Diese Beobachtung ist deshalb bemerkenswert, weil bisher in der Literatur für das 5-Nitro-2-oxy-pyridin ein Schmelzpunkt von 184° und eine schwache Gelbfärbung angegeben wird<sup>2)</sup>.

Die obenbeschriebene Reaktion verläuft quantitativ; die entwickelte Menge  $N_2O$  wurde gasvolumetrisch bestimmt. Reduziert man dagegen in alkalischer Lösung das Nitramin III mit Zinkstaub, unter gleich-

<sup>1)</sup> B. 58, 406 [1925].

<sup>2)</sup> C. 1915, I 1066.