

Oxydationsansatz (Ansatz 3), bei dem wir von Merckschem Reinst-Lupinin (Schmp. 68—69⁰) ausgingen, konnten wir die α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure, ebenso die $C_{10}H_{13}O_2N$ -Säure nicht fassen, sondern wir fanden hier nur die Chinolinsäure. Infolgedessen folgerten wir, daß das Lupinin von einer struktur-isomeren Base, dem Allo-lupinin, „begleitet“ ist⁵). Das Nicht-auffinden der α -Methyl-pyridin- α' -carbonsäure bei diesem Ansatz führen wir darauf zurück, daß hier die das Lupinin begleitende struktur-isomere Base nur noch in sehr geringer Menge vorhanden ist und sich daher dem Nachweis entzogen hat, zumal wir bei diesem Ansatz stärker oxydierten.

Was nun die von uns in Erwägung gezogene Erscheinung der *cis-trans*-Isomerie anbelangt, so haben wir hier in der Tat die Dekalin-Isomerie im Auge gehabt. Wir gingen hierbei von dem Gedanken aus, daß in einem solchen bicyclischen Ringsystem, wie es durch unseren Abbau für das Lupinin sichergestellt ist, die Valenzen des 3-wertigen Stickstoffs im Raum nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind⁶).

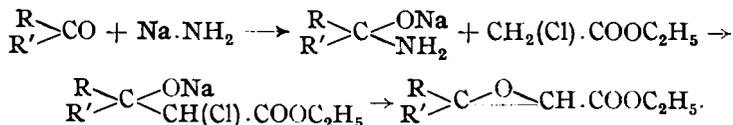
Die allerdings bisher noch nicht beobachtete Annahme, daß in einem solchen bicyclischen Ringsystem der Stickstoff stabil werden kann, erschien uns nicht unwahrscheinlich und der Aufwerfung und Nachprüfung dieser Frage wert. Daß der koordinativ 4-wertige Stickstoff bei den Halogenalkylen und Salzen des Lupinins die Erscheinung der Dekalin-Isomerie zeigen wird, haben wir auf Grund der oben angestellten Erwägungen erwartet und freuen uns, daß Cl. Schöpf zwei in diesem Sinne „*cis-trans*-isomere Jodmethylate“ allem Anscheine nach gefunden hat.

101. B. N. Rutowski und N. A. Dajew: Über die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit Monochlor-essigsäure-estern.

[Aus d. Laborat. für ätherische Öle u. Riechstoffe d. Mendelejewschen Chem.-technolog. Instituts, Moskau.]

(Eingegangen am 19. Januar 1931.)

Claisen¹⁾ und Darzens²⁾ zeigten, daß bei der Einwirkung von Natrium-amid auf eine ätherische Lösung von Monochlor-essigsäure-ester und Aldehyden oder Ketonen eine eigenartige Kondensation stattfindet, und daß dabei die entsprechenden Glycidsäure-Derivate entstehen. Nach den Angaben von Claisen verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



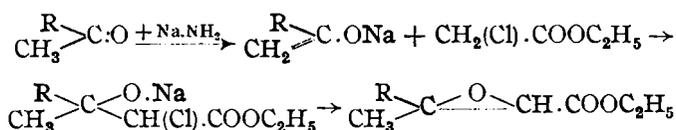
Über die Bildung von Amino-alkoholaten aus aromatischen Ketonen und Na.NH_2 berichten auch Haller und E. Bauer³⁾. Gänzlich andere

⁵⁾ B. 64, 138, Zeile 9—10.

⁶⁾ Diese Ansicht habe ich auch in einem Vortrage vor der Freiburger Chemischen Gesellschaft am 15. II. 30 vertreten. Sie hat, wie auch C. Schöpf zugeben muß, vieles für sich. ¹⁾ B. 38, 699 [1905]. ²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 139, 1214.

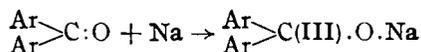
³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 147, 824.

Resultate bei den Ketonen der Fettreihe erhielt jedoch Merling⁴⁾, der aus Aceton und Na.NH₂ gut krystallisierbares Natrium-isopropenylat (Aceton-Natrium) darstellte, das schon früher von Freer⁵⁾ aus Natrium und Aceton gewonnen worden war. Die Enolisation von Aceton durch Alkali-hydroxyde wurde ferner von Evans und Nicoll festgestellt und studiert⁶⁾. Krestinski und Solodkow⁷⁾ fanden, daß auch bei den Aldehyden die Reaktion nach Merling glatt durchführbar ist. Alle diese Angaben ließen uns vermuten, daß das von Claisen angegebene Schema durch ein anderes ersetzt werden kann, und zwar würde als erstes Stadium die Bildung des entsprechenden Natrium-alkoholats (Natrium-Enolat) anzunehmen sein. Durch Addition des Monochlor-essigsäure-esters an die doppelte Bindung und darauffolgende Abspaltung von Natriumchlorid entsteht dann der entsprechende Glycidsäure-ester:



Die Reaktionsfähigkeit von Aceton-Natrium und Monochlor-essigsäure-estern im oben genannten Sinne kann durch eine Reihe von Synthesen demonstriert werden, z. B. des Dimethyl-acetylenyl-carbinols⁸⁾ und des β -Oxy-isovaleriensäure-esters⁹⁾. Wir studierten die Reaktion zwischen Aceton-Natrium und Monochlor-essigsäure-äthylester und konnten feststellen, daß als einziges Produkt dabei Dimethyl-glycidsäure-äthylester unter gleichzeitiger Abspaltung von NaCl sich bildet. In derselben Richtung verlief die Reaktion, als wir zu Natrium eine Mischung von Aceton und Monochlor-essigsäure-äthylester tropfenweise zufließen ließen. Die Ausbeute war dabei sogar höher und der Versuch bedurfte keiner so starken Kühlung. Die Reaktion verläuft unter starker Wasserstoff-Entwicklung und reichlicher Abscheidung von NaCl. Bei den Versuchen mit Acetaldehyd konnten wir zwar nicht die entsprechende Natriumverbindung isolieren, aber bei der Einwirkung einer Mischung von Acetaldehyd und Monochlor-essigsäure-äthylester auf Natrium (in Äther suspendiert) konnten wir die vollständig analog der oben erwähnten Reaktion verlaufende Bildung von Methyl-glycidsäure-äthylester feststellen.

In der aromatischen Reihe sollten andere Beziehungen und ein abweichender Reaktionsverlauf angenommen werden müssen, da die Einwirkung von Natrium auf Aldehyde und Ketone hier anders verläuft. Beckmann und Paul¹⁰⁾ erhielten durch Einwirkung von Natrium auf Diarylketone in einem indifferenten Lösungsmittel stark gefärbte, gegen Luft und Feuchtigkeit unbeständige Verbindungen. Schlenk und Weikel¹¹⁾, wie auch Blicke¹²⁾, bezeichnen die so erhaltenen Verbindungen als Metall-Ketyle, in denen das zentrale C-Atom 3-wertig ist:



⁴⁾ C. 1914, II 1370.

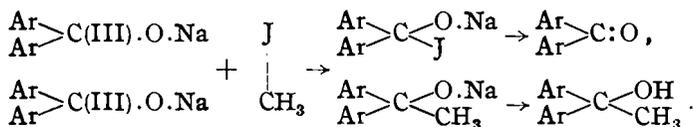
⁵⁾ A. 278, 122.

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2789. ⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 59, 141.

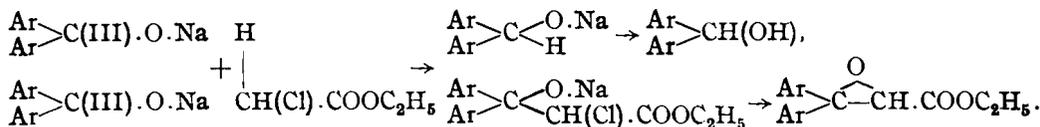
⁸⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 280265. ⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 280266.

¹⁰⁾ A. 266, I. ¹¹⁾ B. 44, 1188 [1911]. ¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2560.

In verschiedenen Richtungen sind diese Verbindungen reaktionsfähig, besonders bemerkenswert ist die Einwirkung von Jodmethyl, die Schlenk durch folgendes Schema erklärt:

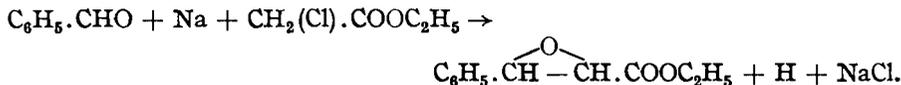


Die Ester der α -Halogen-carbonsäuren reagieren in manchen Beziehungen analog den Halogen-alkylen (vergl. die Einwirkung auf Natrium-Acetessigsäure-ester) unter Bildung von *C*-Derivaten. Auch die Gegenwart von Cl in α -Stellung kann die Reaktionsfähigkeit von H in der $\text{CH}_2(\text{Cl})$ -Gruppe verursachen. Die Bildung des Glycid-säure-esters würde dann durch folgendes Schema erklärt:



Unsere Versuche zeigten, daß bei der Einwirkung von Monochlor-essigsäure-äthylester auf Metall-Ketyle eine sehr schnelle Entfärbung und Abscheidung eines weißen Niederschlages, der sich als NaCl identifizieren ließ, eintritt. Aus den Reaktionsprodukten wurden außer Glycid-säure-estern auch die zugehörigen Alkohole isoliert, und zwar entsprach die Ausbeute an den letztgenannten immer der Hälfte der in Reaktion getretenen Menge des Aldehyds oder Ketons. Bei den Versuchen mit Benzaldehyd bildete sich außerdem noch α -Chlor-zimtsäure-ester¹³⁾, was durch Abspaltung von NaOH im zweiten Stadium der Reaktion zu erklären ist. Bemerkenswert ist bei dieser Richtung der Reaktion der Einfluß, den die Natur des Lösungsmittels ausübt. Solange absol. Äther als Lösungsmittel diente, konnten wir ca. 5% α -Chlor-zimtsäure-ester isolieren, dagegen stieg diese Menge beträchtlich, sobald Toluol angewendet wurde.

Gegen das oben gegebene Schema würden die Versuche von Erlenmeyer¹⁴⁾ sprechen, der bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Monochlor-essigsäure-ester starke Wasserstoff-Entwicklung beobachtete und Benzylalkohol in den Reaktionsprodukten — allerdings in höchst geringen Mengen — auffand. Nach Claisens Vermutung soll die Reaktion analog der Bildung der Zimtsäure-ester verlaufen:



Neuere Anschauungen über die Bildung von Zimtsäure-estern erklären dagegen den Reaktionsverlauf durch Bildung von Ester-Enolaten, wie von Scheibler¹⁵⁾ bei der Acetessigester-Synthese gezeigt wurde; dieser Enolisation

¹³⁾ vergl. B. 38, 709 [1905].

¹⁴⁾ A. 271, 161.

¹⁵⁾ B. 38, 701 [1905].

folgt dann weiterhin eine molare Addition an den Benzaldehyd (bzw. an dessen Partialvalenzen) mit darauf folgender Abspaltung von NaOH. Fittig und Erlenbach¹⁷⁾ haben nachgewiesen, daß aus Monochlor-essigsäure-ester und Natrium in Äther bei 0° eine Natriumverbindung erhalten werden kann. Diese Reaktion würde der Bildung der Ester-Enolate entsprechen, und dadurch könnte der Reaktionsverlauf nach Erlenmeyer mit den Anschauungen von Scheibler in Einklang gebracht werden. Unsere Versuche zeigten aber, daß die Natriumverbindung des Monochlor-essigsäure-äthylesters ohne jede Einwirkung auf Benzaldehyd bleibt. Daraus schließen wir, daß der Reaktionsverlauf in diesem Falle noch einer weiteren Aufklärung bedarf.

Es ist also anzunehmen, daß der Verlauf bei den aliphatischen Aldehyden und Ketonen durch die Bildung von Enolaten in Gang gesetzt wird; dagegen kann der Reaktionsverlauf in der aromatischen Reihe nicht nur durch Bildung von Metall-Ketylen erklärt werden, da die Versuche von Erlenmeyer mit diesem Schema nicht in Einklang gebracht werden können. Auch kann zur Erklärung dieser Reaktion die Bildung von Ester-Enolaten nicht ohne weiteres angenommen werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Herstellung von Aceton-Natrium: 70 g aus der Bisulfit-Verbindung regeneriertes und mit CaCl_2 getrocknetes Aceton wurden zu einer Suspension von fein zerriebenem Natrium-amid (40 g) in absol. Äther (150 ccm) tropfenweise zugegeben. Zur Kühlung wurden Äther und feste Kohlensäure benutzt, so daß die Temperatur im Reaktionsgemisch auf -20° bis -15° gehalten werden konnte. Sobald die Entwicklung von Ammoniak beendet und die gesamte Aceton-Menge zugetropft war, wurde die ätherische Lösung schnell abfiltriert und scharf abgesaugt. Hierbei wurde für gute Kühlung aller Teile der Apparatur gesorgt, die Luft durch H_2SO_4 getrocknet und durch KOH von CO_2 befreit. Das erhaltene Filtrat wurde bei starkem Vakuum und steter Kühlung eingeeengt. Das dabei als weißes, körniges Pulver abgeschiedene Aceton-Natrium wurde wiederum unter den oben erwähnten Vorsichtsmaßnahmen abgesaugt und in gut gekühltem Äther gelöst.

2. Kondensation von Aceton-Natrium und Monochlor-essigsäure-äthylester: Zu der wie oben bereiteten Lösung von Aceton-Natrium wurden bei guter Kühlung (durch Äther und feste Kohlensäure) tropfenweise 50 g $\text{CH}_2(\text{Cl}).\text{COOC}_2\text{H}_5$ zugegeben. Jeder Tropfen verursachte die Abscheidung eines weißen, voluminösen Niederschlages, der sich mit NaCl identifizieren ließ. Nach beendeter Zugabe von $\text{CH}_2(\text{Cl}).\text{COOC}_2\text{H}_5$ wurde die Mischung 5–6 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen und dann noch 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Hiernach wurde das Reaktionsgemisch in mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingegossen, die ätherische Schicht abgetrennt, neutral gewaschen, mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und schließlich destilliert. Bei der ersten Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten: I. $140-145^\circ$. . . 17 g unveränderter Ester, II.: $145-184^\circ$. . . Rohprodukt. Aus diesem wurden nach sorgfältiger Fraktionierung 27 g einer bei $182-184^\circ$ siedenden Fraktion

¹⁶⁾ C. 1927, II 2593.

¹⁷⁾ A. 269, 15.

erzielt, die kein Cl enthielt (Beilstein-Probe). Als Reaktion auf die Oxyd-Gruppe benutzten wir die Abscheidung von J aus KJ in essigsaurer Lösung. Zur Verseifung wurden 386.1 und 387.3 mg KOH für 1 g verbraucht, die ziemlich genau der theoretischen Menge (388.8 mg) entsprechen.

0.1151 g Sbst.: 0.2454 g CO₂, 0.0866 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.1491 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.33, H 8.33. Gef. C 58.24, 58.18, H 8.37, 8.33.

3. Kondensation von Aceton und Monochlor-essigsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium: Zu 150 ccm absol. Äther, in welchem 12.5 g Natrium in kleinen Stücken verteilt waren, wurde eine Mischung von 70 g Aceton und 60 g Monochlor-essigsäure-äthylester tropfenweise zugegeben. Zur Kühlung wurde eine Schnee-Salz-Mischung benutzt, so daß die Temperatur in der Reaktionsmasse auf 0° bis +5° gehalten werden konnte. Durch stürmische Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines weißen, voluminösen Niederschlages wurde der Reaktionsverlauf gekennzeichnet. Als das Natrium sich löste, wurde die Masse 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Weitere Aufarbeitung dann wie oben; Ausbeute an der Fraktion 182—184°: 38 g.

4. Kondensation von Acetaldehyd mit Monochlor-essigsäure-äthylester in Gegenwart von Natrium: 12.5 g Natrium wurden in Toluol zerstäubt. Das Toluol wurde abgegossen und der Rest durch systematisches Auswaschen mit absol. Äther verdrängt. Zu dieser Suspension von Natrium im absol. Äther (150 ccm) wurde tropfenweise eine Mischung von 40 g Acetaldehyd und 60 g Monochlor-essigsäure-äthylester zugesetzt. Zur Kühlung wurde eine Schnee-Salz-Mischung benutzt. Nach der beendeten stürmischen Wasserstoff-Entwicklung und der Auflösung des Natriums wurde die Reaktionsmasse 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; weitere Verarbeitung wiederum wie oben. Der Methyl-glycidsäure-äthylester siedete bei 172—174° und gab die Oxyd-Reaktion mit KJ; zur Verseifung von 1 g wurden 428.9 und 427.8 mg KOH verbraucht (Theorie 430.7 mg).

5. Kondensation von Benzaldehyd-Natrium mit Monochlor-essigsäure-ester: 12.5 g Natrium wurden in Toluol zerstäubt und dann das Toluol durch systematisches Auswaschen durch Äther ersetzt. Zu der erhaltenen Suspension wurden 53 g frisch destillierter Benzaldehyd zugesetzt. In 12 Stdn. war das Natrium gelöst, und die Flüssigkeit hatte eine dunkelgrüne Färbung angenommen. Unter Kühlung mit Eis wurden dann 36 g Monochlor-essigsäure-äthylester tropfenweise zugesetzt, wobei die Farbe in gelb umschlug und sich ein weißer, flockiger Niederschlag bildete. Darauf wurde die Reaktionsmasse 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, hiernach in angesäuertes Wasser eingegossen, mit Äther ausgezogen, der Extrakt mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Vertreiben des Äthers im Vakuum destilliert.

Bei 25 mm Druck wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.: Sdp.₂₅ 55—120°; II.: Sdp.₂₅ 120—170°.

Die Fraktion I wurde noch bei Atm.-Druck destilliert, wobei ein Teil des Monochlor-essigsäure-esters zurückgewonnen wurde. Nach Entfernung kleiner Mengen Benzaldehyd siedete die Hauptmasse (24 g) bei 205—207°. Der daraus erhaltene Ester schmolz bei 106° und zeigte keine Depression mit dem Phthalsäure-ester des Benzylalkohols. Die Fraktion II wurde mittels NaOH verseift und die freie Säure mit Wasserdampf destilliert.

Aus dem dabei erhaltenen Phenyl-acetaldehyd (18 g) wurde das Semi-carbazon hergestellt (Schmp. 156°), das keine Depression mit dem aus einem bekannten Produkt bereiteten zeigte. Aus der wäßrigen Lösung nach der Dampf-Destillation krystallisierte α -Chlor-zimtsäure (5 g) aus, die bei 137° schmolz.

6. Kondensation von Benzaldehyd-Natrium mit Monochlor-essigsäure-ester in Toluol-Lösung: 12.5 g Natrium wurden in Toluol zerstäubt und nach Abkühlung 53 g frisch destillierter Benzaldehyd zugesetzt. Bis das Natrium in Lösung gegangen war und sich das Benzaldehyd-Natrium gebildet hatte, vergingen 2 Tage. Darauf wurden 36 g Monochlor-essigsäure-äthylester zugesetzt und die Reaktionsmasse wie oben aufgearbeitet. Durch Destillation und weitere Verarbeitung wurden wiederum Benzylalkohol (in gleicher Menge wie oben), Phenyl-acetaldehyd (8 g) und α -Chlor-zimtsäure (10 g) erhalten.

7. Kondensation von Benzophenon-Natrium mit Monochlor-essigsäure-ester: Die Suspension von 6.2 g Natrium in Äther wurde wie oben bereitet und dann mit 45 g Benzophenon vermischt; nach 12–15 Stdn. war alles Natrium gelöst. Der erhaltenen blauen Lösung wurden unter Kühlung mit Eiswasser tropfenweise 15 g Monochlor-essigsäure-äthylester zugesetzt. Weitere Aufarbeitung wie oben. Die erhaltene Masse lieferte bei der Destillation (25 mm): Fraktion I: Sdp.₂₅ 175–185° (20 g), die zu hellgelben Krystallen erstarrte, und Fraktion II: Sdp.₂₅ 210–215° (29 g), die beim Abkühlen auf 0° ebenfalls erstarrte. Die Fraktion I zeigte nach 3-maliger Krystallisation den Schmp. 69°, der auf Benzhydrol hindeutete.

0.1022 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1211 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₁₃H₁₂O. Ber. C 84.78, H 6.53. Gef. C 84.44, 84.72, H 6.54, 6.48.

Fraktion II wurde aus Alkohol krystallisiert; sie schmolz dann bei 47° und zeigte die Oxyd-Reaktion mit KJ in essigsaurer Lösung. Durch Verseifung wurde aus ihr Diphenyl-glycidsäure (Schmp. 114–115°) erhalten.

0.1855 g Ca-Salz: 0.0199 g CaO.

$[(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} CH.COO]_2Ca$. Ber. Ca 7.72. Gef. Ca 7.68.

102. A. E. Arbusow: Bemerkung zur Darstellung des Kohlenoxyd-diäthylacetals.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am Chem. Butlerow-Institut zu Kasan.]

(Eingegangen am 15. Januar 1931.)

Eine nach allen Richtungen durchgeführte Erforschung der Eigenschaften des von H. Scheibler dargestellten und beschriebenen Kohlenoxyd-diäthylacetals ist sicherlich von hervorragendem wissenschaftlichen Interesse. In unserem Laboratorium ist die stark endothermische, nicht umkehrbare Hydrolyse der Keton-acetale in Gegenwart von Mineralsäure-Katalysatoren mittels der calorimetrischen Methode überaus eingehend beobachtet worden¹⁾. Einer gleichen Beobachtung das Kohlenoxyd-diäthylacetal zu unterziehen, schien mir nicht uninteressant. Jedoch alle

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 121, 209.