

138. Kurt Packendorff: Über die Verwendbarkeit des Calciumcarbids für Acetessigester-Synthesen.

(Eingegangen am 16. Februar 1931.)

Für die präparative organische Chemie stellt das Natriumcarbid ein sehr geeignetes Agens dar, um auf bequeme Weise in die Reihe der substituierten Acetylene zu gelangen. So führen beispielsweise Umsetzungen zwischen Aldehyden, Ketonen, Halogeniden usw. und Natriumcarbid¹⁾ zu den entsprechenden Alkoholen bzw. Kohlenwasserstoffen. Versucht man, die analogen Reaktionen mit Calciumcarbid durchzuführen, so gelingt dies nicht, jedenfalls nicht bei Zimmer-Temperatur²⁾. Höhere Temperaturen erzwingen zwar einen Umsatz, jedoch resultieren meistens unerquickliche, teerige Produkte. Versuche mit Calciumcarbid und Bromäthyl, bei einer Temperatur von 180° ausgeführt, ergaben keinen Umsatz. Ab 200—220° traten dagegen teerige Produkte auf. Ihr Entstehen dürfte wohl so zu deuten sein, daß zunächst Äthyl-acetylen bzw. Diäthyl-acetylen auftritt, das jedoch an den heißen Carbidstücken Zersetzung unter gleichzeitiger Polymerisation erleidet. Daß überhaupt eine Reaktion stattgefunden hat, erkennt man daran, daß das Carbid ziemlich vollständig in Calciumbromid übergegangen ist.

Um so auffallender ist das Verhalten des Acetessigesters gegenüber Calciumcarbid. Schon bei Zimmer-Temperatur wirkt Acetessigester auf grobkörniges Carbid ein, wobei Acetylen entwickelt wird. Pulvert man das angewandte Carbid, so setzt eine lebhaftere Reaktion ein, die bis zum Sieden des Acetessigesters führen kann. Diese Beobachtung veranlaßte eine nähere Prüfung des Vorganges. Unter Zusatz von Benzol als Verdünnungsmittel wurde der Versuch wiederholt. Die Reaktion setzte sofort ein und wurde auf dem Wasserbade vollendet. Der entstandene Calcium-acetessigester wurde mit Acetylchlorid in lebhafter Reaktion umgesetzt. Als Reaktionsprodukt wurde in guter Ausbeute Diacetessigester erhalten.

Um die allgemeine Anwendbarkeit des Calciumcarbids für analoge Reaktionen zu prüfen, wurde Calciumcarbid der Reihe nach mit Acetyl-aceton, Oxal-essigester, Cyan-essigester, Malonitril, Fluoren, Benzylcyanid und Malonester zusammengebracht. Es zeigte sich, daß außer Fluoren, Benzylcyanid und Malonester alle Stoffe reagierten. Malonester blieb selbst im Einschmelzrohr bei 200° unverändert. Diese Ergebnisse sind um so auffallender, als Alkohol, der zwar beim Siedepunkt mit Calciumcarbid nicht reagiert und so entwässert werden kann, bei 180° Calciumalkoholat bildet³⁾. Die Reaktion des Calciumcarbides mit den oben angeführten Stoffen verlief am heftigsten mit Acetyl-aceton, es folgen dann Oxal-essigester, Malonitril, Acetessigester und Cyan-essigester.

Diese Beobachtung drängt unwillkürlich die Schlußfolgerung auf, daß nur dann Methylengruppen gegenüber Calciumcarbid genügend aktiviert werden, wenn außer einer Carboxäthyl- (allgemein Carboxalkyl-) eine Carbo-

¹⁾ Moureu u. Delange, Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 377 [1902], **31**, 1327, 1335, 1337 [1904].

²⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt Calciumhydrid gegenüber Säurechloriden. Es konnte selbst im Bombenrohr bei 250° zwischen Calciumhydrid und Benzoylchlorid kein Umsatz erzwungen werden. Beide Stoffe blieben unverändert.

³⁾ de Forcrand, Compt. rend. Acad. Sciences **119**, 1266 [1894].

nylgruppe vorhanden ist. Zwei Carboxäthylgruppen allein genügen nicht, um eine Reaktion mit Calciumcarbid herbeizuführen, wie das Beispiel des Malonesters zeigt. Ebenso scheint die aktivierende Kraft zweier Doppelbindungen nicht auszureichen, um benachbarte Methylengruppen zu aktivieren (Fluoren). Eine Nitrilgruppe verhält sich einer Carbonylgruppe ähnlich (Malonitril, Cyan-essigester). Dagegen vermag eine Nitrilgruppe allein die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe nicht in genügendem Maße zu steigern (Benzylcyanid).

Sämtliche angewandten Stoffe vermögen ein Wasserstoffatom gegen Natrium zu ersetzen. Die Reaktion mit Natrium ist daher nicht geeignet, um als Maß für die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zu dienen. Die Umsetzung mit Calciumcarbid könnte dagegen als Indicator für die aktivierende Kraft ungesättigter Bindungen auf Methylengruppen verwendet werden.

Beschreibung der Versuche.

Zu 130 g Acetessigester, in 500 ccm Benzol gelöst, werden auf einmal und unter Umschwenken 40 g feinst gepulverten Calciumcarbids zugesetzt. Nach kurzer Zeit setzt eine lebhafte Reaktion ein, die durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt wird. Nach etwa 1 Stde. hat die Reaktion bedeutend nachgelassen, und der Kolben mit der Reaktionsmasse wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einer weiteren Stunde läßt man das entstandene Calcium-Enolat erkalten. Zu der abgekühlten Suspension gibt man eine Lösung von 90 g Acetylchlorid⁴⁾ in 150 ccm Benzol hinzu. Es scheidet sich sofort und unter starker Erwärmung Chlorcalcium ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. gießt man in verd. Essigsäure ein. Die abgeschiedene Benzol-Schicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen, getrocknet und nach Verdampfen des Benzols im Vakuum fraktioniert. Sdp.₁₅ 104°. Die Ausbeute an Diacetessigester beträgt 65%.

6 Reagensgläser wurden mit je $\frac{1}{2}$ —1 g Acetyl-aceton, Oxal-essigester, Cyan-essigester, Malonitril, Fluoren und Benzylcyanid beschickt. In jedes Reagensglas wurde etwa eine Messerspitze Calciumcarbid gegeben. Außer Fluoren und Benzylcyanid reagierten die Stoffe sofort mit Calciumcarbid⁵⁾. Fluoren und Benzylcyanid blieben selbst beim Siedepunkt unverändert. 30 g Malonester wurden mit 5 g gepulvertem Calciumcarbid in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf 200° wurde die Bombe geöffnet. Das Calciumcarbid war unverändert geblieben. Aus der hellgelben Flüssigkeit konnten 25 g Malonester abdestilliert werden.

Laborat. für organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule, Stuttgart; 10. Februar 1931.

⁴⁾ Acetylchlorid wurde über gepulvertem Calciumcarbid von beigemengter Essigsäure und Salzsäure befreit und frisch destilliert zur Anwendung gebracht.

⁵⁾ Malonitril mußte erst geschmolzen werden, reagierte dann aber um so lebhafter.