

bis zu 70° Kohlensäure geblasen, um den Tetrachlorkohlenstoff möglichst weitgehend zu entfernen. Es hinterbleiben 43 g einer zähen, fadenziehenden und überaus klebrigen Flüssigkeit, die fast farblos ist. Das Produkt enthält 16 % Fluor und 13 % Chlor (Tetrachlorkohlenstoff-Rückstände).

7) Fluorierung von Palmitinsäure: Einer Lösung von 30 g Palmitinsäure in 105 g Tetrachlorkohlenstoff werden im Verlauf von 4 Stdn. 20 g Fluor zugeführt. Das rotierende Fluorierungsrohr wird mit Wasser von 12° berieselt. Der Rohr-Inhalt, der bei Beginn der Behandlung teilweise erstarrt ist, wird bei fortschreitender Fluorierung vollständig flüssig und bleibt wasserklar. Nach beendeter Fluorierung wird die Substanz mehrmals mit reichlichen Wasser-Mengen gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren vom Trockenmittel wird durch das Filtrat bei Temperaturen bis zu 100° Kohlensäure geblasen, um den Tetrachlorkohlenstoff zu entfernen. Es hinterbleiben 46 g eines sehr dickflüssigen, schwach gelblich gefärbten Produktes von campher-artigem Geruch, das 21 % Fluor und 12 % Chlor (als Tetrachlorkohlenstoff) enthält.

Greifswald, 3. April 1934.

### 177. Hakon Lund: Über Darstellung und synthetische Verwendung von Magnesium-malonester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Aarhus.]

(Eingegangen am 18. April 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß eine Reihe von Malonester-Synthesen unter Anwendung von Magnesium statt Natriums sehr erfolgreich durchgeführt werden kann.

Magnesium setzt sich mit einem Gemisch von Malonester und absol. Alkohol unter Wasserstoff-Entwicklung sehr lebhaft um unter Bildung einer Verbindung  $C_2H_5O.Mg.CH(COOC_2H_5)_2$ . Diese Substanz reagiert mit einer Reihe organischer Halogenverbindungen unter Bildung von substituierten Malonestern. Da 1 Mol. Malonester mit 2 Äquiv. Magnesium verbunden ist, erlaubt das Verfahren Dialkyl-malonester in einer Operation darzustellen, und zwar mit ausgezeichneten Ausbeuten — bis 90 % d. Th. in Ansätzen von 0.2 Mol. Nicht alle Halogenverbindungen greifen aber die Magnesiumverbindung an; nach unseren Erfahrungen scheinen Chlor- und Brom-paraffine ungeeignet zu sein, während Jod-paraffine und alle Halogenverbindungen mit der Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ -C-C-X \\ || \quad | \end{array}$  ( $X = Cl, Br, J$ ) glatt reagieren.

Magnesium-malonester ist in den meisten nicht-polaren, organischen Lösungsmitteln — Äther, Benzol, Halogen-kohlenwasserstoffen usw. — sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol. Seine Löslichkeit in Äther hat es ermöglicht, Synthesen, die bisher mit Suspensionen von Natrium-malonester in Äther oder Benzol ausgeführt werden mußten, jetzt zu glatten, homogenen Reaktionen auszugestalten und dabei die Ausbeuten wesentlich zu erhöhen

<sup>1)</sup> H. Lund, A. Uch Hansen u. A. F. Voigt, Neue Anwendungen von Magnesium in der organischen Synthese, Kgl. Dan. Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. **12**, 9 (Dez. 1933).

und Nebenreaktionen zurückzuhalten. Typische Beispiele sind a. a. O. beschrieben.

Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit sind einige Verbesserungen der Ausführungsform dieser Synthesen eingeführt worden, die nicht unwesentlich sind. Die Methode gewinnt dabei noch etwas an Einfachheit.

1. Um die Reaktion zwischen Magnesium und Alkohol einzuleiten, muß das Metall aktiviert werden. Als Aktivierungsmittel wurde bisher Jod angewendet. Wenn der Alkohol nicht ganz wasser-frei ist, tritt die Wasserstoff-Entwicklung erst nach einiger Zeit — bis über  $\frac{1}{4}$  Stde. — ein. Dieser Übelstand ist jetzt überwunden, da es sich herausgestellt hat, daß einige organische Halogenverbindungen dem Jod in dieser Hinsicht weit überlegen sind. Nach unseren Erfahrungen scheint Kohlenstofftetrachlorid dazu am besten geeignet zu sein, aber auch andere, z. B. Chloroform und Acetylen-tetrachlorid, sind brauchbar. Beim Zusatz geringer Mengen einer solchen Verbindung tritt die Reaktion beim Erhitzen zum Sieden ohne Verzögerung ein.

Die Menge des zuzusetzenden Aktivierungsmittels hängt natürlich von der Alkohol-Menge ab. 30 ccm käuflicher (99.5-proz.) absol. Alkohol erfordern ungefähr 1 ccm  $\text{CCl}_4$ , um die Wasserstoff-Entwicklung sicher und sofort hervorzurufen. Die aktivierende Wirkung scheint auf einer teilweisen Hydrierung der Halogenverbindungen zu beruhen, da Spuren von Chloroform und Methylchlorid nachgewiesen werden können. Ohne Anwesenheit von Alkohol greift  $\text{CCl}_4$  bei der Siedetemperatur Magnesium nicht an.

Es werden jedoch nur geringe Mengen Chlor vom Magnesium gebunden. Bei einem Versuch wurde 1 g Magnesium in 30 ccm Alkohol + 1 ccm  $\text{CCl}_4$  gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit  $\text{AgNO}_3$  titriert. Die gefundene Chlormenge entsprach nur  $\frac{1}{13}$  der gesamten, und nur  $\frac{1}{25}$  des Magnesiums wurde dabei der eigentlichen Reaktion entzogen.

Bei der Darstellung von wasser-freiem Alkohol mittels Magnesiums<sup>2)</sup> destillieren die anwesenden Halogenverbindungen mit den ersten 5–10 ccm Alkohol über, wenn  $\text{CCl}_4$  zum Aktivieren benutzt wird. Auch hier ist das neue Aktivierungsmittel von Nutzen.

Um die Reaktion zwischen Magnesium und dem Malonester-Alkohol-Gemisch einzuleiten, genügen schon 0.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei einem Flüssigkeits-Volumen von 30–40 ccm; größere Mengen des Gemisches beim Beginn der Umsetzung sind unratsam, da die Reaktion sonst schwer beherrschbar werden kann. — Die Anwesenheit kleiner Mengen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff scheint keinen störenden Einfluß auf die Umsetzung zwischen den reaktionsfähigen Halogenverbindungen und dem Magnesium-malonester auszuüben.

2. In der zuerst zitierten Abhandlung wurden einige Reaktionen zwischen Säure-chloriden und Magnesium-malonester in ätherischer Lösung beschrieben. Die Äther-Lösung wurde alkohol-frei gemacht, um eine Reaktion zwischen dem Säurechlorid und dem Alkohol (oder Alkoholat) auszuschließen. Es hat sich aber später gezeigt, daß es garnicht notwendig ist, den Alkohol so sorgfältig zu entfernen. In einer Äther-Lösung, die nicht allzuviel Alkohol enthält, ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Acylchlorid und dem Magnesium-malonester so groß im Vergleich mit der der Ester-Bildung, daß eine

<sup>2)</sup> H. Lund u. J. Bjerrum, B. 64, 210 [1931].

merkbarer Ester-Bildung erst eintritt, wenn aller Magnesium-malonester verbraucht ist. Infolgedessen kann diese Gruppe der Malonester-Synthesen ganz wesentlich vereinfacht werden, wie aus der Beschreibung einiger Synthesen im Versuchsteil zu ersehen ist.

### Beschreibung der Versuche.

A) In der erwähnten Mitteilung ist bereits eine Reihe von Disubstitutionen beschrieben. Hier soll nur als charakteristisches Beispiel die Darstellung des Propan-tetracarbonsäure-esters-(1.2.2.3) gegeben werden, um das Verfahren zu schildern.

5 g (0.2 Mol) Magnesium-Späne werden in einem Kolben mit der Hälfte einer Mischung von 32 g (0.2 Mol) Malonester und 35 ccm käufl. absol. Alkohol übergossen, dann werden 0.5 ccm Kohlenstofftetrachlorid zugegeben. Der mit Rückflußkühler versehene Kolben wird so angebracht, daß er mit kaltem Wasser gekühlt werden kann. Wird das Gemisch zum Sieden erhitzt, so tritt die Reaktion sofort ein und wird bald sehr lebhaft. Steigt der Kolben-Inhalt zu hoch, wird von außen gekühlt. Wenn die Reaktion nachzulassen beginnt, gibt man nach und nach die andere Hälfte des Malonester-Alkohol-Gemisches hinzu. Beendet wird die Reaktion durch Erwärmen auf dem Dampfbade. Als dann fügt man zu dem etwas abgekühlten Produkt 52 g (0.42 Mol) Chlor-essigsäure-äthylester, wobei die ausgeschiedenen Krystalle der Magnesiumverbindung wieder in Lösung gehen. Bei schwachem Erwärmen tritt die Reaktion ein und wird auf dem Dampfbade in 1–2 Stdn. zu Ende gebracht. Nach Kühlen werden 200–300 ccm Wasser zugesetzt, wobei eine Emulsion entsteht, die leicht mit einigen ccm verd. Schwefelsäure beseitigt werden kann. Der Ester wird in Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 178–180°. Ausbeute 56 g = 87 % d. Th.

### B) Reaktionen in Äther-Lösung.

1) Darstellung von Benzoyl-malonester: 5 g Magnesium, 32 g Malonester und 24 ccm absol. Alkohol werden wie oben zur Umsetzung gebracht. Wenn die Reaktion infolge der Ausscheidung von Krystallen träge wird, gibt man nach mäßiger Abkühlung 75 ccm über  $\text{CaCl}_2$  getrockneten Äther hinzu. Die Krystalle lösen sich auf, die Reaktion geht lebhaft weiter und wird zuletzt durch Wärme-Zufuhr beendet. Dann werden durch den Kühler 30 g (0.21 Mol) Benzoylchlorid, mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt, langsam zugesetzt und der Kolben einige Minuten erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mit 50–75 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Magnesiumverbindung des Benzoyl-malonesters,  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2)_2\text{Mg}$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$ , aus dem Äther beinahe rein heraus. Ausbeute 58 g = 95 % d. Th. Der freie Ester wird gewonnen, indem man eine Äther-Suspension der Magnesiumverbindung mit verd. Schwefelsäure schüttelt; ist alles in Lösung gebracht, so wäscht man mit Wasser und destilliert unter vermindertem Druck: Sdp.<sub>12</sub> 187–190°.

2) Acetyl-malonester: Die Ausführung der Reaktion gestaltet sich genau wie oben. Da aber die Magnesiumverbindung des Acetyl-malonesters nicht zur Isolierung geeignet ist, gießt man nach dem Wasser-Zusatz in eine lauwarmer Lösung von 20 g Kupferacetat und 50 g Natriumacetat in 400 ccm Wasser; hiernach entfernt man den Äther mittels eines Luftstromes. Die

ausgeschiedene Kupferverbindung wird abgesaugt und mit verd. (etwa 50-proz.) kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 40 g = 86 % d. Th. Der freie Ester wird wie der Benzoyl-ester isoliert; Sdp.<sub>12</sub> 118–120°.

In einem Versuch wurde Essigsäure-anhydrid statt des Acetylchlorids verwendet, die Ausbeute war aber nur 80 % d. Th. Wahrscheinlich liegt hier das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten etwas ungünstiger für die Acyl-malonester-Bildung als bei Anwendung des Säure-chlorids.

3) Bei der Darstellung von Methan-tricarbonsäure-ester aus Magnesium-malonester und Chlor-kohlensäure-äthylester säuert man direkt das mit Wasser behandelte Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure stark an (kongo-sauer), nimmt den Ester in Äther auf, trocknet und destilliert im Vakuum. Ausbeute 90 %; Sdp.<sub>12</sub> 135–138°. — Eine zweite Carboxäthylgruppe konnte mittels Magnesiums nicht eingeführt werden.

### 178. Franz Feist: Beitrag zur Synthese von Aceto-aryl-carbonsäuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April 1934.)

Zur Vervollständigung der früher<sup>1)</sup> veröffentlichten Versuchsreihe, welche von perchlorierten Homologen des Acetophenons über eine Reihe von Zwischenstufen zu Acetophenon-carbonsäuren führt, war geplant, auch vom *p*-Aceto-toluol aus zur altbekannten *p*-Acetophenon-carbonsäure zu gelangen, um hier die Zwischenverbindungen  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  (I),  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  (II) und  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (III) kennenzulernen. Bei der erreichten Durchführung dieser Übergänge zeigte es sich, daß die erzielten Zwischenprodukte weniger beständig sind als die früher beschriebenen Reihen, die von perchlorierten Aceto-xylole ausgehen<sup>1)</sup>, indem hier die Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  leichter zu  $\text{COOH}$  bzw.  $\text{COOCH}_3$ , selbst durch Schwefelsäure bzw. Methanol, verseifbar ist.

Bemerkenswert war die Beobachtung, daß der Methylester der  $\omega$ -Trichlor-acetophenon-carbonsäure (II), Schmp. 60–62°, 1 Mol. Methylalkohol zu addieren vermag. Das Produkt schmilzt viel höher, bei 138.5–140.5°, und gibt beim Trocknen im Vakuum bei 100° den Methylalkohol wieder ab, wobei es zunächst schmilzt und nach dem Erkalten wieder bei 62° flüssig wird. Daher ist anzunehmen, daß die chloral-artige Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CCl}_3$  den Alkohol als Chloral-alkoholat,  $\text{COOCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CCl}_3)(\text{OCH}_3)$  (IV) bindet. In den von den Aceto-xylole abgeleiteten Reihen waren solche Additionsverbindungen nicht beobachtet worden.

#### Beschreibung der Versuche.

*p*-Acetyl-toluol, Sdp.<sub>13</sub> 111–114°, wurde nach dem Verfahren von Nollens und Adams<sup>2)</sup> dargestellt. Durch Einleiten von Chlor in das unverdünnte Keton bei 100–110° im Licht der Quecksilber-Quarzlampe vermehrte sich das Gewicht der angewandten 57 g um 83.5 g (ber. 90–91 g), was der Aufnahme von 6 Chloratomen entspricht. Nach dem Erkalten wird das dunkelgelbe, zähviscose Öl in Äther spielend gelöst und zur Entfernung

<sup>1)</sup> A. 496, 99 [1932].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1889 [1924].