

### 179. Friedrich Schenck: Nitrierung der Lactone Ia und IIb (Lactone isomerer 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren<sup>1)</sup>).

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. April 1935.)

Die Nitrierung der Lactone der beiden 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-carbonsäuren Ia und IIb mit Acetylnitrat in Essigsäureanhydrid-Lösung<sup>2)</sup> wurde in der Hoffnung unternommen, daß die Nitrogruppe in das 2-ständige Phenyl *ortho*-ständig zum Cyclopropan-Ring eintreten würde. Jedoch wanderte die Nitrogruppe, wie weiter unten dargelegt wird, in die *p*-Stellung dieses Phenyls.

Unter bestimmten Bedingungen wird bei der Nitrierung etwa die Hälfte des angewandten Lactons Ia<sup>3)</sup> in das *p*-Mononitro-lacton Ia (Lacton der 3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure Ia) übergeführt. Bei Verwendung von mehr Acetylnitrat entsteht ein Dinitro-lacton Ia, in dem die Stellung der zweiten Nitrogruppe jedoch nicht ermittelt wurde. Nitrierung des Lactons IIb<sup>3)</sup> liefert *p*-Mononitro-lacton IIb (Lacton der 3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure IIb). Durch Aufspaltung der Nitro-lactone mit alkohol. Kali entstehen die zugehörigen Nitro-oxysäuren<sup>4)</sup>, aus denen mit Diazo-methan<sup>5)</sup> die Methyl-ester hervorgehen.

Mit Eisessig, der etwas konz. Schwefelsäure enthält<sup>6)</sup>, bilden die beiden Mononitro-oxysäuren die entsprechenden Lactone zurück. Essigsäure-anhydrid führt aber beide Mononitro-oxysäuren in das *p*-Mononitro-lacton IIb über. Mononitro-oxysäure Ia wird also in die Konfiguration IIb umgelagert<sup>7)</sup>. In beiden Mononitro-verbindungen steht mithin die Nitrogruppe am gleichen Phenyl und an gleicher Stelle.

Die *p*-Stellung der Nitrogruppe folgt aus der Oxydation des Mononitro-lactons Ia<sup>8)</sup> mit Kaliumpermanganat, die *p*-Nitro-benzoesäure liefert.

Daß die Nitrogruppe am 2-ständigen Phenyl haftet, ergibt sich wie folgt: Die nicht nitrierten Oxysäure-methylester lagern bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure unter Sprengung des Cyclopropan-Ringes Essigsäure an unter Bildung von Acetaten der  $\alpha$ -Benzoxyl- $\beta$ -benzalpropionsäure-methylester<sup>9)</sup>:

1) Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 228, 229 Anmerk. 1 [1932].

2) Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. 4, 156 [1924].

3) Stoermer u. Schenck, B. **60**, 2573 [1927].

4) In den Mutterlaugen der Mononitro-oxysäure Ia scheint noch eine weitere Säure vorhanden zu sein.

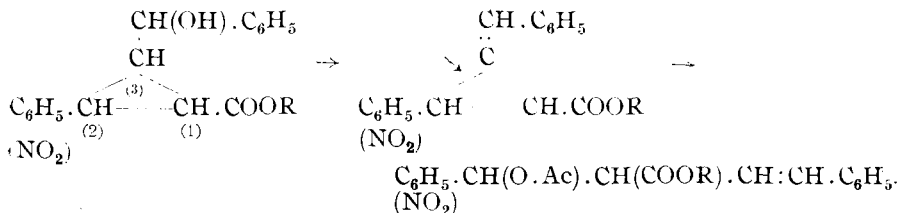
5) Andere Veresterungs-Methoden dürften hier nicht zum Ziele führen, da die Säuren leicht Lactone bilden; vergl. Stoermer u. Schenck, B. **60**, 2578 [1927].

6) vergl. Stoermer, Schenck u. Buschmann, B. **61**, 2319 [1928]; Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 233 [1932].

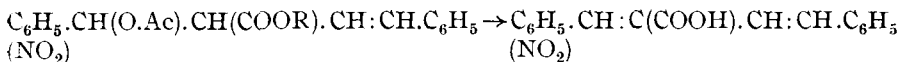
7) Die nicht nitrierte Oxysäure Ia wird durch Acetanhydrid nicht umgelagert, sondern liefert Lacton Ia; vergl. Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 233 [1932].

8) Da das Lacton schwer benetzt wird, oxydiert man wohl besser die Oxy-säure.

9) Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **134**, 234 [1932].



Diese Ester gehen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibenzal-propionsäure über<sup>10)</sup>:



Geht man nun vom *p*-nitrierten Oxysäure-Ia-methylester aus, so muß man entsprechend dieser Reaktionsfolge zur  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzal]- $\beta$ -benzal-propionsäure gelangen, wenn die Nitrogruppe in *p*-Stellung des 2-ständigen Phenyls haftet, zur  $\alpha$ -Benzal- $\beta$ -[*p*-nitro-benzal]-propionsäure aber, wenn die Nitrogruppe in *p*-Stellung des Phenyls der Benzoylgruppe haften würde. Durch Misch-Schmp. erweist sich die entstehende Säure als  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzal]- $\beta$ -benzal-propionsäure. Mithin haftet die Nitrogruppe in *p*-Stellung des in 2-Stellung direkt am Cyclopropan-Ring geknüpften Phenyls. Da die Mononitro-oxysäure Ia in das Mononitro-oxysäure-lacton IIb umgelegt werden kann, ergibt sich auch für dieses die gleiche Stellung der Nitrogruppe.

### Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des Lactons Ia mittels Acetylnitrats zum *p*-Mononitro-lacton Ia (Lacton der 3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure Ia).

5 g Lacton Ia werden in 60 ccm heißem Essigsäure-anhydrid gelöst, auf 0° abgekühlt und mit 10 ccm Acetylnitrat versetzt. Die Mischung bleibt unter Eis-Kühlung 64 Stdn. stehen. Hat man Lacton Ia verwendet, welches noch nicht vom Tetrabromid des Diphenyl-butadiens befreit ist, so scheidet sich dieses aus und kann abfiltriert werden. Nach der Zersetzung des Essigsäure-anhydrides mit der 4-fachen Menge Wasser erstarrt die ausgeschiedene Substanz bald. Aus dem Filtrat fallen bei weiterem Zusatz von Wasser nur sehr geringe Mengen Schmierer aus. Die abfiltrierten Teile werden, damit sie besser vom Äther benetzt werden, mit etwas Alkohol angerieben und in  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  l Äther gelöst. Zur Entfernung etwa vorhandener Säuren wird mit verd. Kalilauge geschüttelt. Nach dem Waschen wird der Äther auf etwa 50 ccm eingengt und über Nacht kühl aufbewahrt; es scheidet sich dann eine größere Menge Krystalle vom Schmp. 120—125° ab. Durch Umlösen aus Äther oder aus Alkohol und wenig Wasser steigt der Schmp. auf 134—135°.

10.937 mg Sbst.: 0.436 ccm N (19°, 760 mm). — 14.348 mg Sbst.: 0.572 ccm N (23°, 762 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N (295.20). Ber. N 4.75. Gef. N 4.64, 4.61.

<sup>10)</sup> Stoermer, Schenck u. Buschmann, B. **61**, 2315, Übersichts-Tafel [1928].

Das Mononitro-lacton Ia ist 12 Stdn. beständig gegen Brom in Chloroform, gibt 20° Schmelzpunkts-Depression mit Lacton Ia und leuchtet im Gegensatz zum Lacton Ia nicht unter der Analysen-Quarzlampe.

Wendet man mehr Acetylnitrat an, so kann die Nitrierung weiter gehen. Die aus dem eingeeengten Äther zuerst ausfallenden Anteile werden dann zweckmäßig aus Eisessig krystallisiert. Schmp. 199--200°. Durch die Analyse erweist sich der Körper als Dinitro-lacton Ia.

7.485 mg Sbst.: 0.549 ccm N (22°, 764 mm). — 8.406 mg Sbst.: 0.593 ccm N (19°, 766 mm).

$C_{17}H_{12}O_6N_2$  (340.21). Ber. N 8.24. Gef. N 8.53, 8.32.

Dinitro-lacton Ia läßt sich auf dem Wasserbade mit alkohol. Kali in 3 Min. verseifen. Die stark gefärbte Lösung wird mit Wasser versetzt. Nach dem Ausäthern von Schmierem wird angesäuert und die stark gefärbte Säure durch Kochen der alkohol. Lösung mit Tierkohle entfärbt. Wasser scheidet die Dinitro-oxysäure Ia vom Zers.-Pkt. 185° aus. Mittels Diazo-methans wird der Dinitro-oxysäure-Ia-methylester gewonnen. Aus Alkohol-Wasser krystallisiert: Schmp. 191—192°.

Die *p*-Mononitro-oxysäure Ia (3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure Ia) entsteht aus dem Lacton durch Kochen mit alkohol. Kali in etwa 1 Min. Nach dem Verdünnen mit Wasser werden Schmierem ausgeäthert. Durch Neutralisieren mit Schwefelsäure scheidet sich die Mononitro-säure ab. Sie wird in Äther aufgenommen und die eingeeengte Äther-Lösung mit Petroläther gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser steigt der Zers.-Pkt auf 168°. Der Misch-Schmp. mit Nitro-oxysäure Iib vom Schmp. 174° liegt bei 160°.

Mittels Diazo-methans wird der Methylester gewonnen. Die aus Äther-Petroläther abgeschiedenen Nadeln schmelzen ohne Zersetzung bei 167—167.5°; Schmp.-Depression mit der Säure 15°.

7.720 mg Sbst.: 0.307 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{17}O_6N$  (327.24). Ber. N 4.28. Gef. N 4.63.

Rückbildung des *p*-Mononitro-lactons Ia aus der Oxy-säure durch Eisessig-Schwefelsäure: *p*-Mononitro-oxysäure Ia geht durch 12-stdg. Stehen bei 15—20° mit Eisessig, der pro ccm einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, wieder in das Lacton über. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Ausäthern, Waschen mit Sodalösung und Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser liegt der Schmp. bei 131.5—132.5°. Gibt keine Schmp.-Depression mit reinem *p*-Mononitro-lacton Ia.

Umlagerung der *p*-Mononitro-oxysäure Ia durch Essigsäure-anhydrid in *p*-Mononitro-lacton Iib (Lacton der 3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure Iib): *p*-Mononitro-lacton Ia wird einige Minuten auf dem Wasserbade mit Essigsäure-anhydrid erwärmt. Nach dem Zerlegen des Anhydrids mit Wasser wird in Äther aufgenommen, der Äther mit Sodalösung geschüttelt und eingeeengt. Durch Zusatz von Petroläther fällt das *p*-Mononitro-lacton Iib fast rein aus. Durch einmaliges Umkrystallisieren steigt der Schmp. auf 154—155°. Keine Schmp.-Depression mit Mononitro-lacton Iib. Der Misch-Schmp. mit Nitro-lacton Ia wird jedoch von 134° auf 110—115° herabgedrückt.

Die durch Verseifung des durch Umlagerung erhaltenen Lactons gewonnene Oxy-säure und der daraus hergestellte Methylester erweisen

sich ebenfalls identisch mit den entsprechenden, aus dem Mononitro-lacton IIb gewonnenen Verbindungen.

Oxydation des Mononitro-lactons Ia: 1 g Mononitro-lacton Ia wird mit einer wäßrigen Lösung von 3.4 g Kaliumpermanganat bis zur völligen Entfärbung gekocht. Nach dem Lösen des Braunsteins in Bisulfit wird ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung geschüttelt. Aus dem Äther gewinnt man 0.36 g unverändertes Lacton zurück. Die aus der Sodalösung gefällten und ausgeätherten Säuren ergeben bei der Sublimation Benzoesäure. Der Sublimations-Rückstand erweist sich als *p*-Nitro-benzoesäure, was durch Misch-Schmp. und Überführung in den bei 95° schmelzenden Methylester erhärtet ist.

Nitrierung des Lactons IIb mit Acetylnitrat zum *p*-Mononitro-lacton IIb (Lacton der 3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure IIb).

1 g Lacton IIb wird in Essigsäure-anhydrid gelöst und, nach dem Abkühlen mit etwas mehr als dem Doppelten der berechneten Menge Acetylnitrat (0.64 ccm) versetzt, 36 Std. bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Zerlegen mit Wasser wird in Äther aufgenommen. Der mit Sodalösung gewaschene Äther wird verdunstet und der Rückstand mit wenig Äther verrieben. Dabei bleibt ein Teil ungelöst. Das Eindampfen der Mutterlauge und Ausziehen mit Äther wird nochmals wiederholt. Der schwerer lösliche Körper schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei 154—155°. Aus den Mutterlauen werden noch niedriger schmelzende Produkte erhalten.

Analyse des bei 154—1550 schmelzenden Mononitro-lactons IIb.

9.098 mg Sbst.: 0.363 ccm N (17°, 766 mm). — 6.204 mg Sbst.: 0.255 ccm N (16°, 771 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$  (295.20). Ber. N 4.75. Gef. N 4.73, 4.93.

Nitro-lacton IIb läßt sich leicht durch alkohol. Kali verseifen. Die nach dem Verdünnen mit Wasser gefällte *p*-Mononitro-oxysäure IIb (3-Benzoxyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-cyclopropan-1-carbonsäure IIb) schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 174°.

8.975 mg Sbst.: 0.343 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{17}H_{15}O_6N$  (313.22). Ber. N 4.47. Gef. N 4.41.

Mittels Diazo-methans wird der Methylester der *p*-Mononitro-oxysäure IIb gewonnen, der nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 130—131° schmilzt. Kurzes Aufkochen der *p*-Mononitro-säure IIb mit Essigsäure-anhydrid liefert das Nitro-lacton gleich fast rein zurück. Löst man die *p*-Mononitro-oxysäure IIb in Eisessig, der pro ccm einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, so beginnt nach einigen Stunden das Nitro-lacton IIb fast rein auszukrystallisieren.

Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf *p*-Mononitro-oxysäure-Ia-methylester und Umwandlung des Spaltungsproduktes in die  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzal]- $\beta$ -benzal-propionsäure.

Läßt man *p*-Mononitro-oxysäure-Ia-methylester 24 Std. in kaltem Eisessig, der pro ccm 1 Tropfen konz. Schwefelsäure enthält, stehen, so bildet sich neben *p*-Mononitro-lacton Ia unter Ring-Sprengung ein

acetylierter Ester. Durch Verseifung mit alkohol. Kali entsteht aus dem Gemisch *p*-Mononitro-oxysäure Ia neben der stark gelb gefärbten  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzal]- $\beta$ -benzal-propionsäure. Durch Stehenlassen des Verseifungsproduktes mit Eisessig-Schwefelsäure geht die Nitro-oxysäure wieder in das Lacton über und kann mit Äther und Sodalösung von der gelben Säure getrennt werden, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 212—213.5° schmilzt.

10.718 mg Sbst.: 0.421 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$  (295.20). Ber. N 4.75. Gef. N 4.53.

Die Säure gibt keine Schmp.-Depression mit  $\alpha$ -[*p*-Nitro-benzal]- $\beta$ -benzal-propionsäure. Zum Vergleich wurde diese Säure nach Thiele<sup>11)</sup> hergestellt: 1.3 g Phenyl-iso-crotonsäure werden mit 0.425 g wasserfreier Soda durch Lösen in etwas Methanol neutralisiert. Das bei 120° getrocknete Natriumsalz wird dann mit 1.3 g *p*-Nitro-benzaldehyd durch 1-stdg. Erhitzen mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid im Ölbad auf 130 bis 140° kondensiert. Nach dem Zerlegen mit Wasser wird mit Äther und Soda aufgenommen. Die aus der Sodalösung in guter Ausbeute erhaltene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 216° und gibt keine Schmp.-Depression mit der obigen, aus *p*-Mononitro-oxysäure-Ia-methylester erhaltenen Säure vom Schmp. 212—213.5°.

5.650 mg Sbst.: 0.246 ccm N (23°, 764 mm). — 6.741 mg Sbst.: 0.275 ccm N (20°, 764 mm).

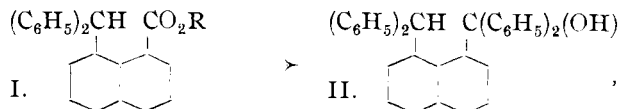
$C_{17}H_{13}O_4N$  (295.2). Ber. N 4.75. Gef. N 5.05, 4.78.

## 180. G. Wittig und H. Petri: Zwei Fälle sterischer Hinderung und deren Überwindung.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]  
(Eingegangen am 16. April 1935.)

E. P. Kohler<sup>1)</sup> hat beobachtet, daß der Diäthylester der Benzhydryl-malonsäure eine äußerst reaktions-träge Verbindung ist, die bei der Einwirkung der üblichen Verseifungsmittel und selbst der Grignard-Verbindungen, wie Phenyl-magnesiumbromid, unverändert bleibt. Die gleiche Resistenz konnten wir bei dem 8-Benzhydryl-naphthoesäure-ester (I) feststellen, der von Phenyl-magnesiumbromid auch nach vielstündigem Kochen nicht angegriffen wird.

Ersetzt man das Grignard-Reagens durch Phenyl-lithium, so wird der Naphthoesäure-ester I unter stürmischer Reaktion in das gewünschte Carbinol II verwandelt:



das sich als Lithiumalkoholat in kristallisierter Form abscheidet. Die Häufung der Phenylgruppen am Reaktionsort dürfte die Ursache dafür sein, daß

<sup>11)</sup> A. **306**, 154 [1899]; vergl. Schenck, Journ. prakt. Chem. [2] **141**, 299 [1934].

1) Amer. chem. Journ **34**, 132 [1905].