

2.) In eine Lösung von 10 g Paraformaldehyd und 50 ccm Formalin-Lösung in 100 ccm konz. Salzsäure leitet man bei 60–70° Schwefelwasserstoff, am besten unter Druck, 4–5 Stdn. ein. Hierbei fällt Trithioformaldehyd aus. Dieser wird nicht isoliert, sondern man leitet nun in das Reaktionsgemisch zunächst bei –15° bis –20° etwa 3 Stdn. Chlor ein, wobei die Temperatur bis auf Raumtemperatur ansteigen kann. Das ausgeschiedene Chlormethansulfochlorid wird abgetrennt und wie oben weiter aufgearbeitet.

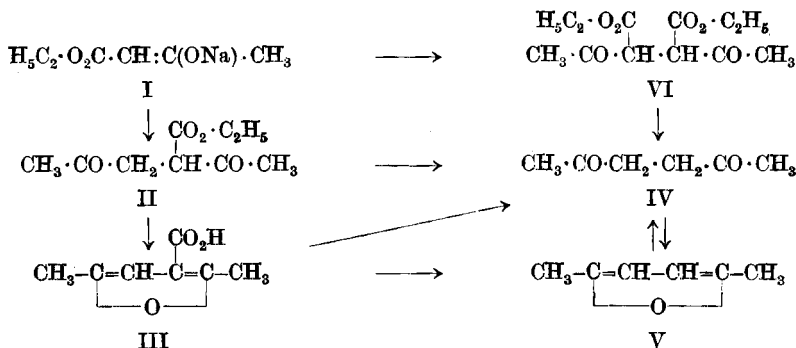
Sl. Otto Dann, Harry Distler und Hermann Merkel: Notiz über die Darstellung von Acetylaceton, 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) und von Diacethbernsteinsäureester*)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 15. Februar 1952)

Diacethbernsteinsäureester läßt sich aus α -Chlor-acetessigester und Natracetessigester darstellen. Acetylacetessigester läßt sich glatt entweder in Acetylaceton oder in 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) überführen.

Zum Acetylaceton (IV), welches wir für die Darstellung von 2,5-Dimethyl-thiophen benötigten¹⁾, kam C. Paal²⁾ erstmalig auf folgendem Wege: Beim „Studium der Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumacetessigester“³⁾ erhielt er den von A. Weltner⁴⁾ zuerst beschriebenen „rohen Acetylacetessigester“ (II); dieser schloß mit Salzsäure den Furanring zum Äthylester der 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) (III)⁵⁾. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150–160° ging diese sog. Pyrotitarsäure (III) nahezu quantitativ in IV über.



Durch Destillation von IV über Zinkchlorid schlossen F. Dietrich und C. Paal⁶⁾ den Furanring zum 2,5-Dimethyl-furan (V) und spalteten V wieder hydrolytisch zu IV durch Erhitzen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser im Druckrohr; auch erhielten sie V bei der trockenen Destillation von III.

Die naheliegende Ketonspaltung von II zu IV versuchte A. Weltner⁴⁾ erfolglos; sie lieferte C. Paal²⁾ nur geringe Ausbeuten.

Dagegen gelang kurze Zeit später L. Knorr die Ketonspaltung des Diacethbernsteinsäureesters (VI) zum Acetylaceton (IV) mit Ausbeuten von rund 80% d.Th. durch

*) Herrn Professor Dr. R. Pummerer zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ O. Dann u. H. Distler, B. 84, 425 [1951]. ²⁾ B. 18, 58 [1885].

³⁾ B. 16, 2369 [1883]. ⁴⁾ B. 17, 66 [1884].

⁵⁾ C. Paal, B. 17, 2756 [1884]. ⁶⁾ B. 20, 1085 [1887].

2 Moll. 3-proz. Natronlauge⁷⁾ oder durch 1stdg. Kochen mit 20-proz. Kaliumcarbonat-Lösung⁸⁾). Der erforderliche Diacetbernsteinsäureester wurde aus Natracetessigester und Jod dargestellt⁹⁾). Die Ausbeuten an der bei 85–89° schmelzenden β -Form betragen nach L. Knorr und Fr. Haber⁹⁾) durchschnittlich 40% d. Th. und ließen sich durch Ketisierung des nebenbei entstandenen, öligen Isomerengemisches mit Soda-Lösung erhöhen¹⁰⁾.

An Ergiebigkeit und Einfachheit ist die auf L. Knorr zurückgehende Darstellungsweise des Acetonylacetons später nur übertroffen worden durch die auf eine 86–90-proz. Ausbeute verbesserte hydrolytische Ringspaltung¹¹⁾ von 2.5-Dimethyl-furan, welches auch über die Pyrolyse von Aceton zugänglich wurde¹²⁾.

Auf keine dieser ausgearbeiteten Methoden konnten wir vor einigen Jahren zurückgreifen, da uns sowohl 2.5-Dimethyl-furan als auch Jod fehlten. Es ergab sich so die dreifache Aufgabe, entweder Diacetbernsteinsäureester ohne Verwendung von Jod in brauchbarer Ausbeute zu gewinnen, oder die Darstellung und die Ketonspaltung des Acetonylacetessigesters oder dessen Umwandlung in 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) zu verbessern.

Schon mehrfach war die Herstellung von Diacetbernsteinsäureester ohne Jod versucht worden. Die Ergebnisse mit dem unbeständigen α -Brom-acetessigester¹³⁾ oder mit *N*-Brom-phthalimid¹⁴⁾ und mit *N*-Brom-succinimid¹⁴⁾ konnten nicht befriedigen. Dagegen beschrieben A. P. Terentjew und L. A. Janowskaja¹⁵⁾ neuerdings, daß Magnesiumacetessigester mit Brom Diacetbernsteinsäureester ergab; nach diesen Angaben wurde rund $\frac{1}{4}$ des eingesetzten Acetessigesters mit 85-proz. Ausbeute umgewandelt.

Wir umgingen sowohl die Anwendung von Jod als auch von Brom dadurch, daß wir in Aceton gelösten Natracetessigester in Gegenwart geringer Mengen von Natriumjodid¹⁶⁾ mit dem beständigen α -Chlor-acetessigester umsetzten. Die Rohausbeute an festem Diacetbernsteinsäureester betrug 54% d. Theorie. Diese Ausbeute durch Ketisieren¹⁰⁾ zu erhöhen, wurde nicht versucht, weil inzwischen der Weg über den Acetonylacetessigester weitergeführt hatte.

Dessen bekannte Darstellungsweisen aus Natracetessigester mit Chloraceton in Alkohol⁴⁾ oder in Äther¹⁷⁾ oder mit Bromaceton in Alkohol^{4, 18)} oder in Benzol¹⁹⁾ ließen sich dadurch verbessern, daß man in Aceton gelösten Natracetessigester in Gegenwart geringer Mengen von Natriumjodid mit Chloraceton umsetzte. Unter den im Versuchsteil angegebenen Versuchsbedingungen erfolgte der Umsatz nahezu quantitativ.

Der so gewonnene rohe Acetonylacetessigester spaltete bei der Destillation unter 12 Torr Wasser ab zum 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester. Vermutlich haben auch andere Bearbeiter^{17, 18, 19)} keinen reinen Acetonyl-

7) B. 22, 168, 2100 [1889]. 8) B. 33, 1219 [1900].

9) J. Wislicenus u. L. Rügheimer, B. 7, 892 [1874]; L. Knorr u. F. Haber, B. 27, 1155 [1894]. 10) L. Knorr, A. 306, 341 [1899].

11) G. Benson, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 219 [1943].

12) G. A. Perkins u. W. J. Toussaint, C. 1938 I, 1458 (Amer. Pat. 2098592).

13) J. U. Nef, A. 266, 87 [1891]. 14) J. Scheiber u. F. Haun, B. 47, 3335 [1914].

15) Chem. Abstr. 43, 1324e [1949] (Journ. allg. Chem. 18, 1159 [1948]).

16) H. Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

17) I. Ossipoff u. G. Korschun, C. 1903 II, 1281 (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 635 [1903]).

18) V. M. Rodionow u. E. F. Polunina, Chem. Abstr. 44, 1030e [1950] (Compt. Rend. (Doklady) Acad. Sciences URSS 68, 535 [1949]).

19) H. B. Stevenson u. J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 2529 [1937].

acetessigester destillieren können. Seine Empfindlichkeit gegen Hitze und Säuren gab den Fingerzeig dafür, daß man das undestillierte Rohprodukt gleich weiterverarbeitete. Wenn man den Furanringschluß durch Kochen mit Oxalsäure vornahm, statt mit Salzsäure²⁰⁾ oder mit Schwefelsäure¹⁸⁾, und anschließend mit kochender, methanolischer Kalilauge verseifte, so erhielt man 91% d. Th. des rohen Acetylacetessigesters an 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3), deren Konstitution gesichert ist²⁰⁾.

Die Ketonspaltung des rohen Acetylacetessigesters versuchten wir nach dem Vorbild der Ketonspaltung des Diacetbernsteinsäureesters von L. Knorr^{7,8)}. Aber selbst nach 7stdg. Kochen mit 20-proz. Kaliumcarbonat-Lösung enthielt das gewonnene Acetylaceton noch Ausgangsmaterial und löste sich nicht klar in Wasser. Deshalb wurde die Ketonspaltung in wäßriger Lauge versucht, wobei nach H. Hundsiecker²¹⁾ kein Cyclopentenon-Ringschluß, sondern nur Verharzung^{4,2,21)} zu befürchten war. Wider Erwarten glatt bildete sich Acetylaceton, als man den rohen Acetylacetessigester mit der 1–1.07 Moll. entsprechenden Menge 3-proz. Kalilauge unter Rückfluß kochte. Nach dieser sorgfältig ausgearbeiteten Methode ist Acetylaceton hier im Laufe der Jahre von zahlreichen Praktikanten mit Ausbeuten von 65–70% d. Th., bez. auf eingesetzten Natracetessigester, dargestellt worden.

V. M. Rodionow und E. F. Polunina¹⁸⁾ haben neuerdings auf einem ähnlichen Wege eine Ausbeute von rund 30% d. Th. an Acetylaceton beschrieben, die vermutlich vor allem deshalb so tief liegt, weil sie den aus Bromaceton in Alkohol dargestellten Acetylacetessigester erst destillierten und dann mit Kaliumcarbonat-Lösung spalteten.

Schließlich sei noch ein neuer Zugang zum Acetylaceton von der W. Reppeschen Acetylenchemie her erwähnt²²⁾, und die Beobachtung, daß nach einer anderen Literaturangabe²³⁾ im hiesigen Laboratorium kein Acetylaceton dargestellt werden konnte²⁴⁾.

Beschreibung der Versuche²⁵⁾

Diacetbernsteinsäure-diäthylester (VI): In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Rundkolben wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 30 g (0.2 Mol) Natracetessigester und 1 g ($\frac{1}{150}$ Mol) Natriumjodid in 200 ccm Aceton durch Erwärmen in einem Wasserbad von 60–70° gelöst. Ohne das Wasserbad weiterzuheizen, ließ man hierauf zu der Lösung unter Rühren 32 g (0.2 Mol) α -Chlor-acetessigester innerhalb von 5 Min. zutropfen und rührte anschließend 5 Stdn. weiter bei einer Wasserbadtemp. von 40°. Hierauf saugte man das ausgeschiedene Natriumchlorid ab und engte das hellbraun gefärbte Filtrat bei Zimmertemperatur im Luftstrom des Abzuges bis zur beginnenden Kristallisation ein. Durch Zugabe von etwa 300–400 ccm Wasser zum Rückstand schied sich der rohe Ester ab (28 g = 54% d. Th.). Aus viel Wasser, versetzt mit wenig Methanol oder Essigsäure, oder auch aus Benzin kristallisierte der Ester gelegentlich sehr zögernd. Die Kristalle schmolzen bei 88–89°; der Misch-Schmelzpunkt mit Diacetbernsteinsäure-diäthylester vom Schmp. 89°⁹⁾ (Originalpräparat von C. Paal) war nicht erniedrigt.

²⁰⁾ Ch. D. Hurd u. K. Wilkinson, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 739 [1948].

²¹⁾ B. 75, 455 [1942].

²²⁾ Siehe W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylen und Kohlenoxyds, S. 54 (1949); vergl. hierzu J. M. Heilbron u. E. R. H. Jones, C. 1950 I, 2286 (Amer. Pat. 2470070).

²³⁾ R. Iustoni, C. 1942 I, 994 (Gazz. chim. Ital. 71, 375 [1941]).

²⁴⁾ Unveröffentl. Versuche von Hrn. B. Trinczek.

²⁵⁾ Alle Schmelzpunkte sind im Thiele-Apparat bestimmt und unkorrigiert.

α -Acetonyl-acetessigester(II): In einem 1 l-Rundkolben, welcher über einen Anschütz-Aufsatz mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen war, löste man 152 g (1.0 Mol) Natracetessigester und 2 g ($\frac{1}{78}$ Mol) Natriumjodid unter Feuchtigkeitsausschluß in 500 ccm trockenem Aceton durch Erwärmen in einem Wasserbad von 60–70°. Innerhalb von etwa 20 Min. ließ man nun unter Rühren 100 g (1.1 Mol) Chloraceton²⁶⁾ zutropfen und rührte anschließend eine weitere Stunde, wobei das Gemisch durch Anheizen des Wasserbades im Sieden blieb. Hierauf wurde Aceton im siedenden Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand stellte in der Hauptsache ein Gemenge von Natriumchlorid mit dem farblosen oder höchstens schwach gelblichen, rohen Acetonylacetessigester dar und konnte gleich weiterverarbeitet werden. Ohne Rühren verminderte sich die Ausbeute nicht erheblich.

Um für einen Destillationsversuch das Natriumchlorid zu entfernen, goß man den Rückstand eines Ansatzes unter Rühren in 400 ccm Wasser. Dabei trennte sich eine Esterschicht von einer wäßr. Schicht ab, welche gesondert ausgeäthert wurde. Den Ätherauszug vereinigte man mit der Esterschicht und trocknete über entwäss. Natriumsulfat. Nach Verjagen des Äthers i. Vak. hinterblieben 164 g (89% d. Th.) des rohen Acetonylacetessigesters(II). Bei seiner Vakuumdestillation schieden sich im Kühler zahlreiche Wassertropfen ab. Deshalb destillierte man den Hauptlauf erneut, wobei sich wiederum Wasser bildete, und erhielt die Hauptfraktion vom Sdp.₁₂ 100–105° und vom $n_D^{25} = 1.4680$. Da für 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester Sdp.₂₆ 110–111° und $n_D^{25.1} = 1.46862$ angegeben ist²⁷⁾, wurden 5 g der Hauptfraktion in der weiter unten angegebenen Weise zur 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) verseift. Man erhielt 3.4 g (82% d. Th.) der bei 136° schmelzenden Säure III.

Als zum Vergleich 5 g des nicht dest. rohen Acetonylacetessigesters in derselben Weise wie die Hauptfraktion verarbeitet wurden, fiel nur Harz, aber keine Säure III an.

2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) (III): 132 g (0.7 Mol) rohen Acetonylacetessigester(II) kochte man $1\frac{1}{4}$ Stdn. unter Rückfluß über 25 g (0.2 Mol) kristallisierte, feingepulverte Oxalsäure. Hierauf fügte man die Lösung von 132 g (2.35 Mol) Kaliumhydroxyd in 1000 ccm Methanol hinzu und kochte weitere $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß. Auf dem Wasserbade wurde anschließend das Methanol verjagt. Der feste Rückstand löste sich in Wasser. Den Niederschlag, welcher beim Ansäuern mit $2nH_2SO_4$ ausfiel, kristallisierte man aus etwa 20-proz. Essigsäure mit Aktivkohlezusatz. Es wurden 90 g (91% d. Th.) der Säure III vom Schmp. 134° erhalten (Lit.⁵⁾: 136–137°).

2.5-Dimethyl-furan (V): Die Lösung von 10 g 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) und der äquiv. Menge Bariumhydroxyd wurde eingedampft und der Rückstand bei 120° 2 Stdn. getrocknet. Bei der trockenen Destillation gingen 5 g einer dunkelbraunen Flüssigkeit vom Sdp. 93–94° des Dimethylfurans über.

Acetonylaceton (IV): Das Gemenge von Natriumchlorid und rohem Acetonylacetessigester, welches bei einem oben beschriebenen Ansatz zurückblieb, spülte man mit einer Lösung von 58 g (1.03 Mol) Kaliumhydroxyd in 2100 ccm Wasser in einen 4 l-Rundkolben und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Die Lösung war jetzt völlig homogen und tiefweinrot gefärbt. Man kühlte ab, zuletzt in Eiswasser, und gab anteilweise 1800 g trockenes, technisches Kaliumcarbonat hinzu, wodurch sich die Lösung etwas erwärmte. Das ausgesalzene Acetonylaceton schwamm als rotes Öl oben auf und wurde abgetrennt. Die wäßr. untere Schicht wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die Ölschicht trocknete man vereint mit den Ätherauszügen über wasserfreiem Natriumsulfat (nicht über Calciumchlorid!) und verjagte anschließend den Äther.

Die Destillation aus einem Ölbad von 120–130° unter 15 Torr lieferte bis zum Sdp. 78° einen wasserhaltigen Vorlauf; anschließend folgte mit dem Sdp.₁₅ 78–83° der Hauptlauf, 77.0 g (67.5% d. Th.); $n_D^{25} = 1.4290$, und schließlich beendete man die Destillation durch eine Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 150° mit dem Nachlauf vom Sdp.₁₅ 83–86° (5.0 g, $n_D^{25} = 1.4330$).

²⁶⁾ P. Fritsch, A. 279, 313 [1894].

²⁷⁾ J. W. Brühl, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 140, 142, 157 [1894].

Um ein Bild von der Güte des Nachlaufes zu gewinnen, überführten wir 1.8 g deselben nach C. Paal²⁾ in das Dioxim. Es kristallisierten 2.1 g (90% d. Th.) rohes, unscharf bis 129° schmelzendes Dioxim aus, welches nach Umlösen aus Wasser den richtigen Schmp. 136° zeigte.

Bei der Destillation mehrerer, vereinigter Hauptläufe über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne ging Acetonylacetone vom Sdp.₁₆ 81–82° mit $n_D^{20} = 1.4253$ einheitlich über (Lit.: $n_D^{20} = 1.428^8$); $n_D^{17} = 1.42395^{27}$)

82. Burekhardt Helferich und Ursula Baumann: Notiz über die Löslichkeit von Phosphorsäure in organischen Lösungsmitteln

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 23. Februar 1952)

Phosphorsäure ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, was zu ihrer Isolierung benützt werden kann. Eine kristallisierte Verbindung von Phosphorsäure mit Dioxan wird beschrieben.

Schüttelt man wäßrige Lösungen von Phosphorsäure mit Äther, so gehen Anteile der Phosphorsäure in den Äther, um so mehr, je konzentrierter die wäßrige Lösung ist.

Bei Verwendung von H_3PO_4 mit nur 17.5% Wasser gehen nicht weniger als 9.87 g H_3PO_4 in 50 cm absol. Äther. Bei höherem Wassergehalt der Phosphorsäure-Lösung fällt die in den Äther gehende Menge Phosphorsäure stark ab. Aber bei 20.5-proz. Säure sind es immer noch 0.15 g H_3PO_4 in 50 cm Äther.

Dieser Befund erscheint nicht unwichtig bei Bestimmungen von Phosphor als Phosphorsäure, z. B. in Legierungen. Beim Ausschütteln von wäßrigen Phosphorsäure-Lösungen mit organischen Lösungsmitteln muß damit gerechnet werden, daß Phosphorsäure in den Äther geht.

Die Lösung hochkonzentrierter Phosphorsäure in Äther enthält auch Wasser, mehr als die weniger konzentrierten Lösungen. Das Gewichtsverhältnis (in 50 cm Lösung) ist 9.87 g H_3PO_4 zu 2.09 g Wasser, das molare Verhältnis sehr angenähert 1 : 1, nämlich 1.15. Vielleicht ist die Phosphorsäure als Monohydrat im Äther.

Erwähnt sei daher in diesem Zusammenhang, daß es gelegentlich gelang, Kristalle zu isolieren, die nach ihrer Zusammensetzung ein Monohydrat der Phosphorsäure zu sein schienen, und die erst durch Verwittern in das bekannte Halbhydrat übergingen. Die Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Die Löslichkeit wasserarmer Phosphorsäure in Äther kann ausgenützt werden, um aus Phosphaten oder phosphathaltigen Lösungen sehr reine Phosphorsäure zu gewinnen. Setzt man z. B. Calciumphosphat mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure in der Kugelmühle um und extrahiert dann, ebenfalls in der Kugelmühle, mit Äther, so kann aus der ätherischen Lösung durch Eindampfen Phosphorsäure in sehr guter Ausbeute und sehr rein, schwefelsäurefrei, gewonnen werden¹⁾.

¹⁾ Zusatz bei der Korrektur (4. 4. 1952): Nach Abschluß der Arbeit erhielten wir Kenntnis von einem USA-Patent von R. u. M. F. Cross Nr. 2 493 915 (Chem. Abstr. 44, 2712 c [1950]), das ebenfalls die Löslichkeit der H_3PO_4 in organ. Lösungsmitteln zur Gewinnung der Säure aus Phosphaten beschreibt.