

$\omega$ -[*o*-Oxyphenyl]- $\omega$ -oxo-buttersäure (IXb): Darstellung analog VIb. Gefiederte Nadelchen vom Schmp. 144°. Ausb. 10% d.Theorie.

$C_{10}H_{10}O_4$  (194.1) Ber. C 61.85 H 5.15 Gef. C 61.96 H 5.24

Reduktion der Ketone nach Clemmensen

$\omega$ -[*p*-Oxyphenyl]-capronsäure (X): 5 g Oxosäure VIa und 15 g amalgamiertes Zink werden mit insgesamt 40 ccm Salzsäure (1.19) und 40 ccm Wasser 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die reduzierte Säure wird in einer Ausb. von 80–90% d.Th. in weißen Nadelchen aus viel heißem Wasser erhalten. Schmp. 110°.

$C_{12}H_{16}O_3$  (208.1) Ber. C 69.30 H 7.70 Gef. C 69.40 H 7.60

$\omega$ -[*p*-Oxyphenyl]-valeriansäure (XI): Darstellung wie oben aus der Oxosäure VIIa. Gefiederte Nadelchen. Ausb. 90–95% d.Theorie.

$C_{11}H_{14}O_3$  (194.1) Ber. C 68.04 H 7.22 Gef. C 68.18 H 7.30

$\omega$ -[*p*-Methoxyphenyl]-capronsäure (XII): Die Säure X wird in etwas mehr als ber. Menge 2*n*NaOH gelöst und mit einem geringen Überschuß von Dimethylsulfat veräthert. Das nach dem Ansäuern in Äther aufgenommene Öl wird destilliert. Sdp.<sub>10</sub> 211–212°. Die Säure kristallisiert in glänzenden Nadelchen vom Schmp. 47°. Ausb. 90% d.Theorie.

$C_{13}H_{18}O_3$  (222.1) Ber. C 70.27 H 8.11 Gef. C 70.33 H 8.30

$\omega$ -[*p*-Methoxyphenyl]-valeriansäure (XIII): Die Säure XI wird wie oben veräthert. Kleine silbrige Blättchen (aus Wasser). Ausb. 90–95% d.Th.; Schmp. 109°.

$C_{12}H_{16}O_3$  (198.1) Ber. C 69.20 H 7.69 Gef. C 68.98 H 7.82

**54. Roland Mayer und Wilhelm Treibs: Synthesen mit Dicarbonsäuren, VII. Mittel.\*): Die Einwirkung von Magnesium, Aluminium und Eisen auf halogenierte Säuren**

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1951)

Es werden Reformatzki- und Grignard-Reaktionen mit Magnesium und Aluminium und die Einwirkung von metallischem Eisen auf bromierte Adipinsäureester beschrieben.

W. Treibs und G. Leichßenring hatten in der I. Mittel.<sup>1)</sup> erstmalig Reformatzki-Reaktionen mit mono- und dihalogenierten Dicarbonsäuren durchgeführt. In dieser Arbeit sollen die Versuche erweitert werden.

Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von Magnesium auf  $\alpha$ -Bromadipinsäure-diäthylester. Bei Verwendung von Lösungsmitteln mit einem über 130° liegenden Siedepunkt (z. B. Xylol) trat nach kurzem Anwärmen sofort eine stürmische Reaktion ein. Das nach dem Zersetzen mit verdünnter Säure isolierte Produkt erwies sich als Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester in einer Ausbeute von 50% d.Th. neben ca. 10% Adipinsäure-diäthylester.

Obwohl auch die billig darzustellenden  $\alpha$ -Chloradipinsäurediester in gleicher Weise unter Ringschluß reagieren, dürfte doch die Dieckmannsche Cyclisierung des Adipin-

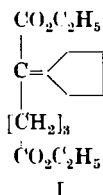
\* VI. Mittel.: W. Treibs u. F. Falk, Chem. Ber. 87, 345 [1954], voranstehend.

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 52 [1951].

säure-diester zur Darstellung des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters vorteilhafter sein und unsere Cyclisierungsmethode nur Bedeutung zur Gewinnung von höheren Homologen erlangen. An der Klärung dieser Frage wird z. Zt. gearbeitet.

Dieser Ringschluß und die Bildung des bromfreien Grundkörpers legten die Annahme einer metallorganischen Zwischenverbindung nahe.

Ein Beweis für das Auftreten dieser Zwischenverbindung wäre das Gelingen einer normalen Grignard-Reaktion. Es wurde deshalb zunächst in Xylol-Lösung  $\alpha$ -Brom-adipinsäureester mit Magnesium umgesetzt und nach völligem



Lösen des Metalles die berechnete Menge Cyclopentanon tropfenweise zugegeben. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Produkt spaltete im Vakuum spontan Wasser ab und lieferte bei 145–150°/25 Torr den bisher unbekanntenen  $\alpha$ -Cyclopentyliden-adipinsäure-diäthylester (I), der bei der Oxydation Cyclopentanon lieferte.

Reformatszki-Reaktionen, wie sie von W. Treibs und G. LeichBenring<sup>1)</sup> mit aliphatischen Aldehyden durchgeführt wurden, versagten beim Cyclopentanon sowohl mit Magnesium als auch mit Zink. Ebenso wenig gab Benzaldehyd ein Reformatszki-Produkt.

Auf Grund früherer Erfahrungen versuchten wir Aluminium an Stelle von Magnesium oder Zink für Reformatszki-Umsetzungen zu verwenden.

Völlig reines Aluminium erwies sich als inaktiv, auch nach vorheriger Behandlung mit Säuren, Laugen oder organischen Lösungsmitteln. 1928 stellten A. C. Ray und S. Dutt<sup>2)</sup> ein aktives Aluminium durch Erhitzen im trockenen Wasserstoffstrom bei 500° dar und bemerkten ein Versagen dieses aktiv gemachten Aluminiums zur Darstellung von Organo-Metallverbindungen nach Art des Magnesiums.

Zufällig fanden wir, daß das handelsübliche Aluminium durch Zusatz von Eisensulfid ( $1/100$ – $1/50$  der Aluminiummenge) aktiviert werden kann. Ein derartiges Aluminium eignet sich hervorragend zu den verschiedenartigsten Synthesen und Reduktionen. Um die Reaktionsfähigkeit unseres aktivierten Aluminiums mit halogenierten Säuren zu prüfen, untersuchten wir zunächst die Einwirkung auf Bromessigsäure-äthylester.

Schon wiederholt sind ähnliche Versuche unternommen worden. So 1943 von F. Arndt, L. Loewe und L. Capuano<sup>3)</sup> mit reinem Aluminium und Chloressigester. Sie konnten in geringer Menge  $\gamma$ -Chlor-acetessigester isolieren.

Wir führten die äußerst stürmisch verlaufende Reaktion in Xylol durch und konnten nach dem Zersetzen mit verd. Säure neben harzigen Produkten 20%  $\gamma$ -Brom-acetessigester, 8% Acetessigester und 25% Essigsäure-äthylester nachweisen. Das wichtigste Resultat war das bislang noch nicht beobachtete Auftreten von Essigsäure-äthylester, der nur über eine metallorganische Zwischenverbindung entstanden sein konnte.

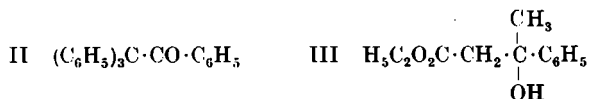
Übrigens erwies sich das unverbrauchte Aluminium als äußerst aktiv, zeigte metallischen Glanz und reagierte bereits in der Kälte stürmisch mit Alkoholen unter Wasserstoffentwicklung zu Alkoholaten.

<sup>2)</sup> J. Indian chem. Soc. 5, 104, 107 [1928].

<sup>3)</sup> Istanbul Univ. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] 8, 122–152 [1943]; C. 1945 II, 1468.

Diese Beobachtung machte die Verwendung unseres aktivierten Aluminiums als Reformatzki-Metall aussichtsreich.

Wir setzten zunächst in Xylol Bromessigester mit Benzophenon und Aluminium unter Erwärmung um und hatten Mühe, die Reaktion zu mäßigen. Die Aufarbeitung des Gemisches lieferte kein Reformatzki-Produkt, wohl aber 25 % d. Th.  $\beta$ -Benzopinakolin ( $\omega,\omega,\omega$ -Triphenyl-acetophenon, II), ein bereits auf anderem Wege<sup>4)</sup> erhaltenes Umsetzungsprodukt des Benzophenons.



Bei einer völlig analog durchgeführten Umsetzung mit Acetophenon bildete sich der bereits früher von S. Lindenbaum<sup>5)</sup> mit Zink in Benzol-Lösung erhaltene  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-buttersäure-äthylester (III) in 24-proz. Ausbeute. Damit war erstmalig eine Reformatzki-Synthese mit Aluminium gelungen.

Nachdem wir uns mit diesen Ergebnissen einen Einblick in die Reaktionsweise des Aluminiums mit Bromessigester verschafft hatten, ließen wir unser eisensulfidhaltiges Aluminium auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester einwirken.

Die Umsetzung wurde in Xylol durchgeführt. Während der Reaktion spaltete sich eine leicht flüchtige Substanz ab, die in einer Kältemischung kondensiert wurde. Die Identifizierung ergab überraschenderweise Äthylbromid (ca. 10–15 % des vorhandenen Broms). Daneben entwichen noch Bromwasserstoff und wechselnde Mengen Kohlendioxyd.

Das entstandene aluminiumhaltige, klebrige Öl ließ sich mit mäßig konzentrierten Säuren nach kräftigem Schütteln und Kühlen zersetzen. Die Aufarbeitung ergab ca. 60 % d. Th. Adipinsäure-diäthylester neben 5–8 % d. Th. Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester. Des weiteren entstand ein nicht zu identifizierender Nachlauf. Erstaunlicherweise hatten wir mit Magnesium hauptsächlich einen Ringschluß erhalten, während sich hier vor allem der bromfreie Grundkörper bildete. Der hohe Prozentsatz des sich durch Austausch von Brom gegen Wasserstoff bildenden Adipinesters deutet auf das Vorliegen einer aluminiumorganischen Zwischenverbindung. Bisher gaben aber von uns mit Aldehyden und Ketonen durchgeführte Umsetzungen keine weiteren Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer derartigen metallorganischen Zwischenverbindung von der Art einer magnesiumorganischen Verbindung.

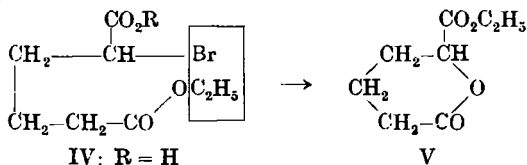
Weitere Versuche ergaben, daß sich die oben geschilderte Äthylbromid-Abspaltung bereits katalytisch mit einer Spur Eisenpulver bewirken und zur Hauptreaktion abwandeln läßt.

So setzte beim Erwärmen von  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester mit einer Spur Eisenpulver bei 220° eine heftige Reaktion ein, in deren Verlauf nahezu 100 % des vorhandenen Broms als Äthylbromid abgespalten wurden. Adipinsäure-diäthylester und Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester konnten in keinem

<sup>4)</sup> Vergl. W. Thörner u. Th. Zinck, Ber. dtsh. chem. Ges. 11, 65, 1396 [1878].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1271 [1917].

Fälle beobachtet werden, wohl aber destillierte bei 235–242° eine halogenfreie verseifbare Flüssigkeit der Bruttozusammensetzung  $C_8H_{12}O_4$  über. Die Identifizierung dieser Verbindung bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da der Reaktionsmechanismus der Äthylbromidabspaltung zunächst unklar war. Prinzipiell bestanden 2 Möglichkeiten der Abspaltung von Äthylbromid aus  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester. Einmal konnte die Äthylgruppe der unmittelbar benachbarten Äthylestergruppierung entstammen, zum anderen der entfernt stehenden:



Die erste Möglichkeit war an sich unwahrscheinlich, da bei der Einwirkung von Eisenpulver auf  $\alpha$ -Brom-monocarbonsäureester, wie wir an vielen Beispielen feststellten, keine Äthylbromidabspaltung erfolgte.

Um nun zwischen beiden Möglichkeiten sicher zu entscheiden, stellten wir zunächst einen  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-halbesther dar, bei dem die dem Brom-Atom entfernt stehende Carboxylgruppe mit Äthylalkohol verestert war. Diesen Halbesther (IV) erhielten wir leicht nach W. Treibs und H. Reinheckel<sup>6)</sup> durch Bromieren des Adipinsäure-halbesthersäurechlorids und nachfolgender Hydrolyse. Wir brachten ihn wie oben mit Eisenpulver zur Reaktion und erhielten fast quantitativ Äthylbromid, so daß dessen Abspaltung bei unserem obigen Versuch nur nach der durch die Formeln IV–V angedeuteten Weise zu erklären und demnach eine Lactonbildung wahrscheinlich war.

Die Flüssigkeit der Bruttozusammensetzung  $C_8H_{12}O_4$  konnte nun als Tetrahydropyron-(6)-carbonsäure-(2)-äthylester (V) identifiziert und damit der Reaktionsablauf geklärt werden.

Verwendet man an Stelle des  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylesters den Dimethylester, so verläuft die Reaktion völlig analog unter Abspaltung von Methylbromid.

Über eine erweiterte Anwendung dieser Reaktion auf  $\omega$ -Halogenfettsäureester wird an anderer Stelle berichtet werden.

Nummehr wurden auch die  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-dicarbonsäureester der katalytischen Einwirkung von Eisen unterworfen, und zwar wurde zunächst der  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure-diäthylester im Schmelzfluß mit einer Spur Eisenpulver zur Reaktion gebracht: 55–60% des vorhandenen Broms destillierten als Äthylbromid ab, neben erheblichen Mengen Wasser und Bromwasserstoff. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab Adipinsäure, die sich nur durch Verseifen einer primär entstandenen leicht hydrolysierbaren Substanz gebildet haben konnte. Es gelang uns bisher nicht, dieses Primärprodukt zu fassen.

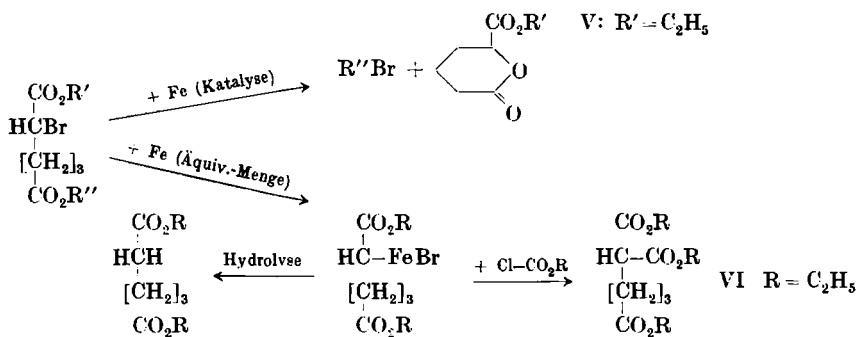
Ähnlich wie bei den Mono-Bromverbindungen reagierte auch der Dimethylester unter Abspaltung von Methylbromid. In völliger Analogie zu den Estern spaltete die Dibrom-adipinsäure Bromwasserstoff ab. Definierte Reaktionsprodukte konnten nicht gefaßt werden, da der Kolbeninhalt völlig verharzte.

Nach dem Studium der katalytischen Einwirkung von Eisenpulver auf Mono- und Dibrom-adipinsäureester verwandten wir nun Eisen in äquimolaren Mengen bzw. im Überschuß.

<sup>6)</sup> W. Treibs u. H. Reinheckel. Chem. Ber. 87. 343 [1954].

Als Modellsubstanz diente wieder  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester. Auch bei diesem Versuch setzte nach kurzem Erwärmen die Reaktion unter Abspaltung von Äthylbromid ein, doch stieg dessen Menge nicht über 30 % der Theorie. Der zähe klebrige Rückstand wurde mit verd. Schwefelsäure durch mehrmaliges kräftiges Schütteln zersetzt, ausgeäthert und destilliert. Neben wenig eines nicht zu identifizierenden Nachlaufes konnten 50 % d.Th. Adipinsäure-diäthylester isoliert werden.

In ähnlicher Weise ergab  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-dimethylester 25–30 % d.Th. Methylbromid und 45–50 % d.Th. Adipinsäure-dimethylester. Damit ist gesichert, daß molare Mengen Eisen bei der Einwirkung auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäureester mindestens zwei Reaktionen auslösen, von denen die eine rein katalytischen Charakter trägt und die Abspaltung von Alkylbromiden bewirkt, während die andere über eine Organo-Eisen-Zwischenverbindung verlaufen muß. Bisher gelang es aber nicht, mit Aldehyden oder Ketonen Grignard-Reaktionsprodukte zu fassen, obwohl wir neben Benzaldehyd, Benzophenon, Acetophenon und Cyclopentanon eine weitere Anzahl Ketone und Aldehyde, sowie Kohlendioxyd einwirken ließen. Einzig mit dem bereits 1903 von J. Houben<sup>7)</sup> an Stelle des Kohlendioxyds eingeführten Chlorameisensäure-äthylester hatten wir Erfolg. Bei der vorsichtigen Einwirkung dieses Esters auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester in Gegenwart der äquivalenten Menge Eisen erhielten wir in einer Ausbeute von 23–25 % d.Th. den bereits beschriebenen<sup>8)</sup> und auch von uns auf anderem Wege<sup>9)</sup> schon mehrfach dargestellten Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester (VI).



Eine präparative Anwendung dieser eisenorganischen Zwischenverbindungen war bisher nicht möglich, zumal sich die gleichzeitige katalytische Abspaltung von Alkylhalogeniden nicht verhindern ließ.

Für die Überlassung von Ausgangsmaterialien danken wir dem Leuna-Werk Merseburg.

Die Untersuchungen über aluminium- und eisenorganische Verbindungen werden fortgesetzt.

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3087 [1903].

<sup>8)</sup> z. B. W. Wislicenus u. A. Schwanhäusser, Liebigs Ann. Chem. **297**, 111 [1897].

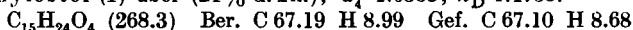
<sup>9)</sup> W. Treibs u. R. Mayer, Chem. Ber. **85**, 615 [1952].

## Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Magnesium auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester: 2.4 g frisch gedrehte Magnesiumspäne wurden in der Wärme mit wenig Jod angeätzt und mit 28 g reinem  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester sowie dem doppelten Volumen wasserfreiem Xylol versetzt. Nach kurzem Anwärmen begann die Reaktion unter Aufschäumen der Lösung. Die freiwerdende Wärme wurde durch Wasserkühlung abgeführt. Nach ca. 15 Min. war fast alles Magnesium verbraucht und die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wurde kräftig mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Zur besseren Trennung wurden noch weitere 50 ccm Xylol hinzugegeben, wie üblich aufgearbeitet und i. Vak. destilliert. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Gemisch wurde zunächst grob, später mehrmals über eine Kolonne fraktioniert.

Es konnten isoliert werden: 7.8 g Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester (50% d.Th.) bei 107–109°/14 Torr ( $d_4^{20}$  1.0800,  $n_D^{20}$  1.4523) und 2.0 g Adipinsäure-diäthylester (ca. 10% d.Th.) bei 130–131°/14 Torr ( $d_4^{20}$  1.0082,  $n_D^{20}$  1.4278). Die erste Identifizierung erfolgte durch Aufarbeitung des aus 4 Ansätzen entstandenen Reaktionsgemisches. Die Rohausbeuten an Adipinsäure-diäthylester lagen bei 15–20% d.Th., doch waren darin noch geringe Mengen Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester vorhanden, wie aus der positiven Eisen(III)-chlorid-Reaktion ersichtlich war.

$\alpha$ -Cyclopentyliden-adipinsäure-diäthylester (I): In das Reaktionsprodukt des  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylesters mit Magnesium ließ man 8.4 g Cyclopentanon eintropfen und hielt die Temperatur 20 Min. auf 115–120°. Nach dem Erkalten wurde in 2-proz. Salzsäure eingegossen und i. Vak. destilliert; bei etwa 80°/25 Torr setzte eine spontane Wasserabspaltung ein. Nach etwa 20 Min. konnte zwischen 135–155°/35 Torr eine würzig riechende Fraktion abgetrennt werden, die rektifiziert wurde. Nach einem größeren Vorlauf mit stark minzigem Geruch und einer positiven Eisen(III)-chlorid-Reaktion gingen schließlich bei 145–150°/25 Torr 5.6 g  $\alpha$ -Cyclopentyliden-adipinsäure-diäthylester (I) über (21% d.Th.);  $d_4^{20}$  1.0583;  $n_D^{20}$  1.4735.



Darstellung von aktiviertem Aluminium: 100 g Aluminiumgriß p.A. wurden mit halbkonz. Bromwasserstoffsäure übergossen. Nach deutlicher Oberflächenveränderung wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser unterbrochen. Nach dem Trocknen mit Filtrierpapier wurde das Aluminium mit 1–2 g feinstgepulvertem reinem Eisensulfid sorgfältig vernengt und das so vorbehandelte Aluminium in einer angewärmten Porzellanschale schließlich solange mit Joddampf behandelt, bis das Metall ein bräunlichglänzendes Aussehen erhalten hatte. In einer Stöpselflasche aufbewahrt, war dieses Aluminium noch nach Wochen reaktionsfähig.

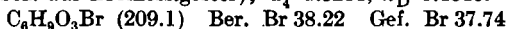
Einwirkung von Aluminium auf Bromessigsäure-äthylester: 84 g Bromessigsäure-äthylester wurden mit 10 g aktiviertem Aluminium versetzt, mit 50 ccm wasserfreiem Xylol verdünnt und das Gemisch unter Rückfluß kurz erwärmt. Die Hauptreaktion setzte bei 120–130° ein, verlief anfangs sehr stürmisch und flaute nach ca. 30 Min. ab. Anschließend wurde durch 6maliges kurzes Anheizen während weiterer 30 Min. die Umsetzung vervollständigt, die braunrote, klare und klebrige Lösung noch warm vom unverbrauchten Aluminium abgegossen und weitere 80 ccm Xylol hinzugefügt. In die gekühlte Lösung wurden schließlich solange Eisstücke eingetragen, bis eine Trennung der Xylolschicht von der wäßrigen Lösung möglich war. Während dieser Zersetzung mußte zusätzlich von außen gekühlt werden. Das unverbrauchte Aluminium war sehr aktiv und setzte sich, wie ein gesondert durchgeführter Versuch ergab, leicht mit Alkoholen um.

Die abgetrennte Xylolschicht wurde filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet und wie folgt aufgearbeitet:

Zunächst wurde vorsichtig ohne Vak. bis 100° ein Vorlauf abdestilliert, der nach dem Rektifizieren bei 76–78°/760 Torr übergang und als Essigsäure-äthylester identifiziert werden konnte. Ausb. 11 g (25% d.Th., bez. auf Bromessigsäure-äthylester).

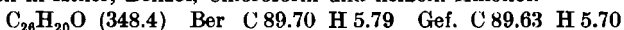
Das Lösungsmittel ließ sich jetzt im schwachen Vak. abdestillieren und enthielt eine mit übergegangene Menge von Acetessigester, die mit Hilfe der Eisen(III)-chlorid-Reaktion kolorimetrisch zu  $5.0 \pm 0.3$  g bestimmt wurde.

Der noch verbliebene Rest wurde bei 14 Torr destilliert, das Destillat zwischen 100 und  $145^\circ$  aufzufangen und mehrmals fraktioniert. Es gingen schließlich bei  $114\text{--}117^\circ/14$  Torr 9 g  $\gamma$ -Brom-acetessigsäure-äthylester als Öl von stechendem Estergeruch über (20% d.Th., bez. auf Bromessigester);  $d_4^{18}$  1.5281,  $n_D^{18}$  1.4840.



Im Kolben verblieben noch ca. 30% (bez. auf das Gesamtvolumen) eines dunklen Harzes, das sich beim Versuch einer weiteren Destillation unter Verkohlung zersetzte.

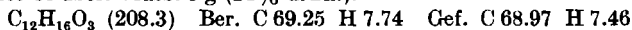
$\omega,\omega$ -Triphenyl-acetophenon (II): Ein Gemisch von 10 g Benzophenon, 21 g Bromessigsäure-äthylester und 10 ccm wasserfreiem Xylol wurde mit 5.0 g aktiviert. Aluminium versetzt, die Reaktion durch Erhitzen mit kleiner Flamme eingeleitet und nach 30 Min. abermals kurz angewärmt. Die rotbraune, klebrige aber noch bewegliche Lösung wurde vom unverbrauchten Aluminium abgegossen. Nach Hinzufügen von Äther wurde mit eisgekühlter stark verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung filtriert, getrocknet und der Äther in einer offenen Schale verdunstet. Nach 48-stdg. Stehenlassen im Eisschrank kristallisierte ein Teil des Öles. Zur Trennung wurde dieses in kaltem Methanol aufgenommen, von den Kristallen abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und abermals eingedampft. Nach 4maliger Wiederholung dieses Prozesses wurden schließlich 3 g  $\omega,\omega$ -Triphenyl-acetophenon vom Schmp.  $177\text{--}178^\circ$  isoliert (25% d.Th. ber. auf Benzophenon). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser, löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol.



Mol.-Gew. (nach Rast) Gef.  $340 \pm 5\%$

Die Chromsäure-Oxydation ergab Benzoesäure (Mischschmelzpunkt).

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-buttersäure-äthylester (III): 12 g Acetophenon, 20 g Bromessigsäure-äthylester und 5 g aktiviert. Aluminium wurden mit 55 ccm absol. Xylol versetzt, kurz angewärmt und nach dem Abklingen der stürmisch verlaufenden Reaktion noch 30 Min. im Sieden gehalten. Nach dem Abgießen der Lösung von unverbrauchtem Aluminium wurde mit eisgekühlter verd. Schwefelsäure zersetzt. Zur besseren Trennung wurde noch etwas Xylol hinzugegeben, die Xylolschicht aufgearbeitet und i. Vak. destilliert. Der Ester III ging ohne Wasserabspaltung bei  $142\text{--}144^\circ/14$  Torr als fast farbloses Öl über. Ausb. 5 g (24% d.Th.).



Eine weitere Identifizierung des Esters erfolgte durch Wasserabspaltung mit  $\text{POCl}_3$  und Charakterisieren der entstandenen  $\beta$ -Methylzimtsäure nach S. Lindenbaum<sup>5</sup>).

Einwirkung von Aluminium auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester: 10.8 g aktiviert. Aluminium wurden mit 112.4 g reinem  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester und dem gleichen Vol. absol. Xylol versetzt, kurz erwärmt und die beginnende Reaktion durch Wasserkühlung gemäßigt. Dabei destillierten über eine kurze Kolonne 6 g Äthylbromid über (ca. 15% d.Th., bez. auf Brom). Nach 15–20 Min. war die Umsetzung beendet. Das entstandene aluminiumhaltige klebrige Öl wurde vom unverbrauchten Aluminium abgegossen und nach dem Erkalten und Hinzufügen von weiteren 100 ccm Xylol mit 8-proz. Salzsäure unter Kühlung zersetzt. Die Xylollösung wurde abgetrennt, gereinigt und destilliert. Nach mehrmaligem Rektifizieren konnten bei  $115\text{--}117^\circ/25$  Torr 5.6 g Cyclopentanon-*o*-carbonsäure-äthylester (ca. 8% d.Th.) und bei 142 bis  $145^\circ/25$  Torr 48 g Adipinsäure-diäthylester (ca. 60% d.Th.) isoliert werden. Als Trennungstest diente die Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

Katalyt. Einwirkung von Eisen auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester: Tetrahydro-pyron-(6)-carbonsäure-(2)-äthylester (V): 1 Mol (281 g) reiner  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-äthylester wurde mit ca. 400 mg Eisenpulver versetzt und vorsichtig erwärmt. Bei  $220^\circ$  begann die durch vorsichtiges Fächeln mit freier Flamme weiter in Gang gehaltene Reaktion unter Rotbraunfärbung des Kolbeninhaltes und Ab-

spaltung von Äthylbromid, das in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen und für sich rektifiziert wurde: Sdp. 38–40°. Ausb. 105 g (nahezu 100% d.Th., bez. auf vorhand. Brom).

Nach beendeter Reaktion lieferte der Kolbeninhalt zwischen 180–240°/760 Torr 60 g eines wasserklaren Öles. Der Kolbenrückstand war vollständig verharzt. Das Öl wurde in Äther mit Sodalösung geschüttelt, gereinigt und getrocknet. Nach dem Verdunsten wurde das zurückgebliebene Öl fraktioniert. Nach einem größeren Vorlauf ging der Pyranoncarbonsäureester V bei 235–242° als farblose, wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit über.  $d_{20}^{25}$  1.0366,  $n_D^{25}$  1.4330.

$C_{18}H_{12}O_4$  (172.2) Ber. C 55.75 H 7.03 Gef. C 55.40 H 7.49

Mol.-Gew. (Verseif.-Zahl) Gef. 172 (für Dicarbonsäure)

Der Ester reduziert ammoniakal. Silbersalzlösung beim Kochen, zeigt aber keinen Verbrauch bei der Oximtitration.

Einwirkung äquimolarer Mengen Eisen auf  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester: 56.2 g reiner  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester wurden mit 11 g reinem Eisenpulver, das vorher in der Wärme mit Jod angeätzt wurde, versetzt und vorsichtig mit freier Flamme erwärmt. Bei der sofort beginnenden und bereits nach 15–20 Min. beendeten Reaktion wurde ein leicht flüchtiger Bestandteil gesondert in einer eisgekühlten Vorlage kondensiert und als Äthylbromid identifiziert. Ausb. 6 g (ca. 30% d.Th.). Aus dem erhaltenen, zähen klebrigen Rückstand konnten nach der unter Kühlung erfolgten Zersetzung mit verd. Schwefelsäure und der üblichen Aufarbeitung mittels Vak.-Destillation bei 127–128°/13 Torr 20 g Adipinsäure-diäthylester als wasserklare Flüssigkeit isoliert werden (50% d.Th.).  $d_4^{18}$  1.0085,  $n_D^{18}$  1.4273. Die Verseifung lieferte Adipinsäure (Mischschmelzpunkt).

Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester (VI): Wie vorstehend wurden 56.2 g  $\alpha$ -Brom-adipinsäure-diäthylester, diesmal in einer Rührapparatur, mit 10 g angeätztem Eisenpulver zur Reaktion gebracht, nach ca. 20 Min. abgekühlt und die Eisenverbindung portionsweise mit einer absol.-äther. Lösung von 24 g Chlorameisensäure-äthylester unter Rühren auf dem Wasserbad ca. 2 Stdn. umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch in eisgekühlte verd. Schwefelsäure eingetragen, zwecks besserer Trennung noch etwas Äther hinzugegeben, die ätherische Schicht abtrennt, gereinigt, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Nach einem großen Vorlauf gingen bei 154–156°/7 Torr 13 g Butan-tricarbonsäure-(1.1.4)-triäthylester als wasserklares Öl über (24% d.Th.). Der Kolbenrückstand war völlig verharzt.  $d_4^{18}$  1.0621,  $n_D^{18}$  1.4391.

$C_{13}H_{22}O_6$  (274.3) Ber. C 56.89 H 8.05 Gef. C 57.05 H 7.83

Die Verseifung ergab nach der Decarboxylierung Adipinsäure.

## 55. Wilhelm Treibs, Roland Mayer und Maria Madejski: Synthesen mit Dicarbonsäuren, VIII. Mitteil.\*): Einige Derivate des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters\*\*)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 3. Januar 1954)

Über die Alkalisalze des Cyclopentanon-*o*-carbonsäureesters werden für Ringschlüsse geeignete Substitutionsprodukte synthetisiert. Des weiteren wird die Einwirkung von Benzylamin auf Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester untersucht.

Der Cyclopentanon-*o*-carbonsäureester ist heute durch die in unbegrenzter Menge zur Verfügung stehende Adipinsäure leicht zugänglich. Er läßt sich aus

\*) VII. Mitteil.: R. Mayer u. W. Treibs, Chem. Ber. 87, 349 [1954], voranstehend.

\*\*\*) Diplomarb. Maria Madejski, Univ. Leipzig, 1953.