

85. Hellmut Bredereck, Rudolf Gompper und Gerhard Theilig: Umsetzungen von Halogenverbindungen mit Formamid (Formamid-Reaktionen, III. Mittel. *)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 17. Februar 1954)

Die Umsetzung von Halogenverbindungen mit Formamid bei 150° liefert entweder Formiate oder Formylamine. Präparative Bedeutung hat die Darstellung von α -Oxy- und α -Formoxy-carbonsäureestern.

Zur Erklärung der zwei verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten des Formamids werden Mechanismen aufgestellt, welche die Versuchsergebnisse befriedigend wiedergeben.

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildeten sich widersprechende Angaben von J. L. E. Erickson¹⁾ und R. M. Joyce²⁾. Erickson setzte Halogenverbindungen, z.B. Benzylbromid, mit Acetamid bei einer Temperatur von 200° um und erhielt dabei die entsprechenden Acetylamine. Unter nahezu denselben Reaktionsbedingungen sollen nach einem Patent von Joyce aus Halogenverbindungen und verschiedenen Carbonsäureamiden die jeweiligen Carbonsäureester entstehen.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes verwendeten wir als Carbonsäureamid das Formamid.

Obwohl die im Patent von R. M. Joyce angeführten Beispiele ebenfalls in der Hauptsache Formamid verwenden, erschien uns eine Temperatur von etwa 200° für die Darstellung von Ameisensäureestern wenig geeignet. Es ist bekannt, daß Formamid bei etwa 160° anfängt sich merklich zu zersetzen, wobei unter anderem Ammoniak auftritt. Bei etwa 200°, der Temperatur des siedenden Formamids, tritt diese Zersetzung so stark in den Vordergrund, daß auf diese Weise Carbonsäuren³⁾ und Carbonsäureester⁴⁾ in die Amide übergeführt werden. Somit war die Entstehung von Ameisensäureestern durch Umsetzung von Halogenverbindungen mit Formamid bei einer Erhitzungsdauer bis zu 20 Stdn. von vornherein unwahrscheinlich. In der Tat konnte aus Benzylchlorid mit Formamid bei 180–200° in allen Fällen nur das Benzyl-formylamin in wechselnden Mengen erhalten werden, während aus Tritylchlorid und Formamid quantitativ das bisher noch nicht bekannte Trityl-formylamin entstand.

Für die Umsetzung von Halogenverbindungen mit Formamid wählten wir eine Temperatur von 150° (s. Tafel I). Bei dieser Temperatur kann die Zersetzung des Formamids praktisch noch vernachlässigt werden, so daß die Reaktionsprodukte nicht von einer Umsetzung der Halogenverbindungen mit den Zersetzungsprodukten des Formamids herrühren.

In Tafel I sind die Halogenverbindungen zusammengefaßt, die mit reinem Formamid bei 150° unter Wasserausschluß umgesetzt wurden.

*) II. Mittel.: G. Theilig, Chem. Ber. 86, 96 [1953].

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2665 [1926].

²⁾ Amer. Pat. 2375301; C. A. 39, 3304 [1945].

³⁾ S. Sugawara, C. A. 43, 3452 [1949].

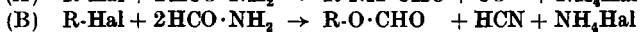
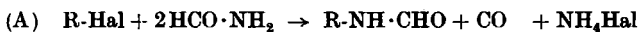
⁴⁾ G. Theilig, Dissertat. Stuttgart, 1950.

Tafel 1. Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen mit Formamid

Ausgangssubstanz	Reaktions-daueri.Stdn.	Reaktionsprodukt	Ausb. in %		
a) Aliphatische, aryl- und cyclo-aliphatische Halogenide					
Octylbromid	10	Octylformiat	92		
Benzylchlorid	7	Benzylformiat	74		
		Benzylformylamin	ca. 5		
<i>p</i> -Methoxy-benzylchlorid	5	<i>p</i> -Methoxy-benzyl-formylamin ..	36		
2.4.6-Trimethyl-benzylchlorid ..	4	2.4.6-Trimethyl-benzyl-formyl-amin	31		
Benzhydrylchlorid	3.5	Benzhydryl-formylamin	95		
Tritylchlorid	3	Trityl-formylamin	94		
b) Arylaliphatische Polyhalogenide					
Benzotrichlorid	1	Benzoessäure	80		
Diphenyl-dichlor-methan	2	Benzophenon	50		
Hexabrom- <i>p</i> -xylol	3	Terephthalsäure	63		
c) Aromatische Halogenverbindungen					
<i>p</i> -Nitro-chlorbenzol	20	keine Umsetzung	—		
2.4-Dinitro-chlorbenzol	16	2.4-Dinitro-anilin	55		
d) α -Halogen-carbonsäuren					
α -Brom-buttersäure	6.5	α -Oxy-buttersäure	30		
Phenyl-chloressigsäure	4	Mandelsäure	13		
Diphenyl-chloressigsäure	3	Benzhydryl-formylamin	88		
e) α -Halogen-carbonsäure-äthylester					
Chloressigsäure-	} äthylester	7	Formyl-glykolsäure-	} äthylester ^{*)}	69
α -Brom-propionsäure-		7.5	Formyl-milchsäure-		72
α -Brom-buttersäure-		9	α -Formoxy-buttersäure-		72
α -Brom-capronsäure-		9	α -Formoxy-capronsäure-		82
α -Brom-önanthsäure-		10	α -Formoxy-önanthsäure-		84
Diphenyl-chloressigsäure-		5	Diphenyl- <i>N</i> -formylglykokoll-		85
f) α -Halogenäther und Carbonsäurechloride					
Chlormethyl- <i>n</i> -propyläther ...	3.5	Methylen-bis-formamid	50		
Benzoylchlorid	1	Benzoessäure	82		

*) Die Formoxyester waren bis jetzt noch nicht bekannt. Ein von uns aus Milchsäure-äthylester mittels Acetanhydrids und Ameisensäure⁵⁾ dargestellter Formyl-milchsäure-äthylester erwies sich mit dem aus α -Brom-propionsäureester erhaltenen identisch.

Die Reaktionen der Tafel 1 lassen sich in zwei schematischen Gleichungen zusammenfassen:



Ergänzend zu den aus Tafel 1 ersichtlichen Ergebnissen lassen sich noch folgende Aussagen machen:

⁵⁾ A. Béhal, C. 1900 II, 314, 750, 1141.

1. In allen Fällen bilden sich Kohlenoxyd und Ammoniumhalogenid, deren Mengen bei Reaktion A der Menge der eingesetzten Halogenverbindung äquivalent sind. Bei Reaktion B entsteht Kohlenoxyd nur in geringem Maße.

2. Die Reaktion A verläuft im allgemeinen schneller als die Reaktion B (siehe z. B. Tafel 1a).

3. Während bei der Umsetzung nach A die Reaktionsgemische nach Versuchsende keine oder kaum eine Verfärbung aufweisen, sind die Produkte der Reaktion B stets mehr oder weniger dunkel gefärbt. Diese Dunkelfärbung ist bei der Umsetzung der Polyhalogenverbindungen (Tafel 1b) von einer Blausäureentwicklung begleitet. Demgegenüber zeigt reines Formamid beim Erhitzen auf 150° selbst nach 20 Stdn. kaum eine Verfärbung.

Bei der Darstellung der α -Formoxy-carbonsäureester (Tafel 1e) wurden als Nebenprodukte kleine Mengen α -Oxy-carbonsäureester gefunden. Diese Tatsache ließ vermuten, daß die Oxyverbindungen Zwischenprodukte der Reaktion B darstellen. Wir untersuchten daher das Verhalten von Oxyverbindungen gegenüber Formamid bei verschiedenen Temperaturen⁶⁾ und fanden, daß eine Umsetzung zu den Ameisensäureestern in nennenswerten Ausbeuten nur oberhalb von 160° gelingt (Tafel 2).

Tafel 2. Umsetzung von Oxyverbindungen mit Formamid bei 180°

Ausgangssubstanz	Reaktionsprodukt	% der Gesamtausbeute
Octylalkohol	Octylformiat	100
Cyclohexanol	Cyclohexylformiat	100
Benzylalkohol	Benzylformiat	100
<i>p</i> -Methoxy-benzylalkohol ..	<i>p</i> -Methoxy-benzylformiat ...	40
	<i>p</i> -Methoxy-benzylformylamin	60
Benzhydrol	Benzhydryl-formylamin	95
Tritylcarbinol	Trityl-formylamin	100
Phenol	—	—
α -Oxy-buttersäure	α -Oxy-butyramid	100

Damit ist nachgewiesen, daß bei unserer Reaktionstemperatur von 150° die Formiate nicht durch Einwirkung von Formamid allein auf die als Primärprodukte angenommenen Oxyverbindungen entstehen. Es handelt sich vielmehr um eine gemeinsame Reaktion von Formamid und intermediär gebildetem Halogenwasserstoff⁷⁾ (s. unter Reaktionsmechanismus).

Die präparative Darstellung der Oxyverbindungen aus den Halogenverbindungen und damit der Beweis für ihr Auftreten als Zwischenprodukte gelang durch Zusatz von Substanzen wie Wasser, Ameisensäure, Ammoniumformiat, fein verteiltes Nickel oder Urotropin. Die Wirkungsweise dieser Verbindungen soll weiter unten besprochen werden. Die Umsetzung der α -Halogen-carbonsäureester mit Formamid unter Zusatz berechneter Mengen Wasser oder

⁶⁾ Bearbeitet von Dipl.-Chem. H. Rühle.

⁷⁾ Siehe z. B. P. H. Groggins: *United Processes in Org. Syntheses*, S. 638 (McGraw-Hill Book Comp., Inc., 1947).

Ameisensäure führte in einfacher Reaktion und mit guten Ausbeuten zu den α -Oxy-carbonsäureestern (Tafel 3). Auf diesem Wege ist also eine Hydrolyse des Halogens möglich, ohne daß die Estergruppe angegriffen wird.

Tafel 3. α -Oxy-carbonsäureester aus α -Halogen-carbonsäureestern mit Formamid unter Zusatz von Wasser

Ausgangssubstanz-äthylester	Reaktionsdauer i. Stdn.	Reaktionsprodukt-äthylester	Ausb. in %
Chloressigsäure-	3	Glykolsäure-	62
α -Brom-propionsäure-	4	Milchsäure-	61
α -Brom-buttersäure-	5	α -Oxy-buttersäure-	91
α -Brom-isovaleriansäure-	9	α -Oxy-isovaleriansäure-	55
α -Brom-capronsäure-	7	α -Oxy-capronsäure-	73
α -Brom-önanthsäure-	7	α -Oxy-önanthsäure-	76

Der Zusatz von Wasser erwies sich auch bei anderen Umsetzungen als vorteilhaft. So verlief die Darstellung von Benzoesäure aus Benzotrichlorid und Formamid (Tafel 1, b) bei Zusatz von Wasser schon bei etwa 100° in kürzester Zeit glatt und ohne jede Verfärbung. Auf diese Weise dürfte allgemein die rasche Verseifung von Polyhalogeniden von der Art des Benzotrichlorids möglich sein.

Während aus den α -Halogenestern die Formoxyester gebildet wurden, wurden aus den α -Halogen-carbonsäuren bei 150° nur die α -Oxy-carbonsäuren erhalten. Wie aus der Betrachtung des Reaktionsmechanismus (s. u.) verständlich werden wird, ist die Reaktion von starker Kohlenoxydentwicklung begleitet. Bei Umsetzung der α -Halogen-carbonsäuren mit siedendem Formamid erfolgt gleichzeitig noch eine Amidierung. Man erhält aus α -Brom-buttersäure in einer Ausbeute von 70% das α -Oxy-butynamid. Bei den übrigen α -Halogen-carbonsäuren verläuft die Reaktion nicht so glatt. Es muß betont werden, daß trotz Vorhandensein von freiem Ammoniak nicht das Amid einer Amino-, sondern einer Oxy-säure gebildet wird.

Die Umsetzung des 2,4-Dinitro-chlorbenzols zum 2,4-Dinitro-anilin (Tafel 1 c) ist wahrscheinlich so zu erklären, daß die Nitroverbindung den Zerfall des Formamids in Kohlenoxyd und Ammoniak katalysiert; eine auffallend starke Zersetzung des Formamids konnte auch bei der Umsetzung anderer Nitroverbindungen beobachtet werden. Das freie Ammoniak bewirkt dann, da es schneller als das Formamid reagiert, die Aminbildung. Eine nachträgliche Formylierung ist nicht möglich, da die Aminogruppe infolge der Nitrogruppen nicht mehr genügend basisch ist. Gestützt wird diese Erklärung durch die Beobachtung, daß bei der Umsetzung Ammoniak auftritt.

Reaktionsmechanismus⁸⁾

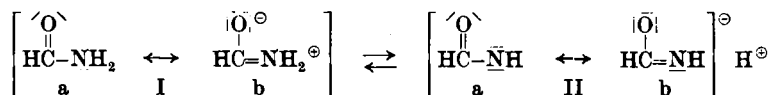
Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Art der aus den Halogenverbindungen mit Formamid entstehenden Produkte von der Struktur der Halogenverbindungen abhängt. Die gleiche Strukturabhängigkeit zeigt sich auch bei der Hydrolyse von Halogenverbindungen, z. B. mit wäbr. Alkali. So findet

⁸⁾ Eine eingehendere Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen findet sich in der Dissertat. R. Gompper, Stuttgart, 1953.

man⁹⁾, daß die Hydrolyse der Halogenverbindungen, die mit Formamid Formylamine liefern, unter Auftreten eines Carboniumions nach einem SN_1 -Mechanismus, derjenigen jedoch, welche mit Formamid Ameisensäureester ergeben, nach einem SN_2 -Mechanismus verläuft.

Auch unter unseren Halogenverbindungen sind solche, die verhältnismäßig leicht ein Carboniumion liefern und andere, die lediglich eine Polarisierung erleiden. Die Frage nach dem Mechanismus läuft daher darauf hinaus, in welcher Weise das Formamid in die Reaktion eingreift.

Nach L. Pauling¹⁰⁾ läßt sich der tatsächliche Zustand eines Carbonsäureamids durch zwei mesomere Formeln eingrenzend beschreiben. Nimmt man hinzu, daß speziell Formamid schwach sauer reagiert¹¹⁾, so wird sein Charakter durch die folgenden Formeln erschöpfend wiedergegeben:



Während Dipolmoment- und Ultrarot-Messungen für das überwiegende Vorliegen der Form Ia sprechen¹²⁾, weisen magnetische¹³⁾ sowie Raman-Untersuchungen¹⁴⁾ auf eine wesentliche Beteiligung der Form Ib hin. Die chemische Erfahrung stimmt ebenfalls am besten mit der Form Ib überein. Die Beteiligung der Imidolform kann als unwahrscheinlich angesehen werden¹⁵⁾. Da somit eine eindeutige Klärung bis jetzt nicht möglich scheint, muß angenommen werden, daß es weitgehend von dem Reaktionspartner und den Reaktionsbedingungen abhängt, in welcher Form Formamid reagiert.

Reaktion A

Für die Bildung von Formylamin sind eine Reihe von Mechanismen denkbar. Sie haben sämtlich zur Voraussetzung, daß die Halogenverbindung ein stabiles Carboniumion und damit gleichzeitig ein Halogenanion liefert. Diese Dissoziation wird zweifellos durch das Formamid begünstigt, dessen Dielektrizitätskonstante (nach neuen Messungen bei 15° DK = 113.5¹⁶⁾, gegenüber einem älteren Wert von 84¹⁷⁾) sogar über der des Wassers liegt.

⁹⁾ Siehe z. B. B. Eistert, *Chemismus und Konstitution* (Ferd. Enke, Stuttgart 1948), S. 292; A. Remick, *Electronic Interpretations of Organic Chemistry*, S. 73 (John Wiley & Sons, New York, 1950).

¹⁰⁾ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, Ithaca, 1940).

¹¹⁾ J. Hine u. M. Hine, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5266 [1952].

¹²⁾ W. Linnet, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 223 [1945]; W. W. Bates u. M. E. Hobbs, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2151 [1951].

¹³⁾ L. H. Meyer, A. Saika u. H. S. Gutowsky, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4567 [1953]; A. Clow u. J. M. C. Thompson, *Nature* [London] **138**, 802 [1936].

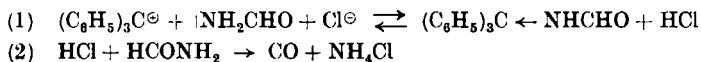
¹⁴⁾ A. W. Reitz u. J. Wagner, *Z. physik. Chem., Abt. B* **43**, 339 [1939].

¹⁵⁾ Randall, Fowler, Fuson u. Dengl, „*Infrared Determinations of Organic Structure*“ (D. van Nostrand Co., New York, N. Y., 1949), S. 10.

¹⁶⁾ G. R. Leader, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 856 [1951].

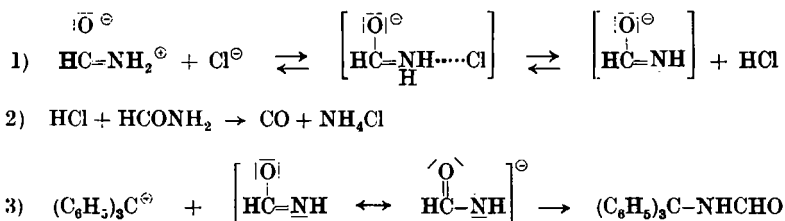
¹⁷⁾ P. Walden, *Z. physik. Chem.* **46**, 175 [1903].

Im Falle des Tritylchlorids würde beispielsweise die Reaktion zwischen dem Tritylkation und Formamid etwa folgendermaßen aussehen:



Gegen diese Formulierung spricht die Beobachtung¹⁸⁾, daß sich Tritylchlorid in flüssigem Ammoniak nur zu einem geringen Teil und reversibel in das Amin umwandelt. Die Elektrophilie des Triphenylmethylkations ist infolge seiner großen Stabilität so gering, daß selbst das stark nucleophile Ammoniak nicht ohne weiteres mit ihm reagiert.

Wenn auch die Stufe 2 unseres Schemas irreversibel ist und dadurch die Gleichgewichte nach rechts verschoben werden, so wird doch die folgende Deutung, bei der auch das der ersten Stufe zugrunde liegende Gleichgewicht schon nach rechts verschoben ist, den Vorzug verdienen.



In diesem Schema ist also das Chloranion der eigentliche Reaktionsträger. Seinen Angriff kann man sich über eine Wasserstoffbrücke vorstellen. Durch die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Formamid zu Kohlenoxyd und Ammoniumchlorid erfolgt zwangsläufig die Bildung des Formylamins. Das Carboniumion reagiert infolge seiner großen Stabilität mit dem nucleophilsten Partner (Form Ia bzw. IIa des Formamids) unabhängig von dessen Konzentration.

Eine ähnliche Formulierung mit einem Chloranion als Reaktionsträger liegt vor, wenn man unter Zugrundelegung von Form II des Formamids durch H^+ und Cl^- zunächst den Ablauf der Stufe 2 des vorstehenden Schemas und anschließend den der Stufe 3 annimmt.

Reaktion B

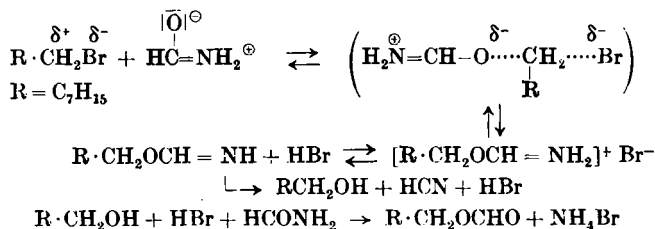
Für die Darlegung des Reaktionsmechanismus sei die Umsetzung des Octylbromids gewählt.

Octylbromid kann kein stabiles Carboniumion ausbilden. Es wird durch den induktiven Effekt des Halogens und unter dem Einfluß des Lösungsmittels lediglich eine positive Teilladung am C-Atom induziert. Das Formamid reagiert ebenso wie bei Reaktion A in der Form Ib (bzw. IIb).

Die durch den Zerfall des Iminoäthers gebildete Blausäure polymerisiert sich und ist so die Ursache für die auftretende Dunkelfärbung. Bei der Um-

¹⁸⁾ C. A. Kraus u. R. Rosen, J. Amer. chem. Soc. 47, 2730 [1925].

setzung von Polyhalogeniden entsteht in kurzer Zeit soviel Blausäure, daß sie auch in monomerer Form nachgewiesen werden kann. Das Reaktionsschema zeigt, daß die Ameisensäureester erst durch Formylierung der primär gebildeten Oxyverbindungen i. Ggw. von Bromwasserstoff entstehen. Fein



verteiltes Nickel bzw. Urotropin verhindern die Formylierung offensichtlich in der Weise, daß sie den intermediär entstehenden Halogenwasserstoff abfangen.

Der Verlauf der Reaktion unter Zusatz von Wasser bzw. wasserliefernden Substanzen wie Ameisensäure und Ammoniumformiat hängt von der Menge des zur Verfügung stehenden Wassers ab. Bei Zugabe von 1 Mol. Wasser auf 1 Mol. Halogenester wird im allgemeinen Formoxyester gebildet. In diesem Fall tritt keine Dunkelfärbung ein, d. h. es unterbleibt die Blausäure-Bildung. Die Reaktion läßt sich so deuten, daß die entstehende Blausäure bei der hohen Temperatur durch Wasser sofort zu Formamid, z. Tl. vielleicht auch zu Ameisensäure, verseift wird. Bei Verwendung von 2 Moll. Wasser werden fast ausschließlich Oxyester gefunden, die Dunkelfärbung tritt ebenfalls nicht auf. Durch das Wasser wird einmal die Blausäure verseift, gleichzeitig unterbleibt aber auch infolge des Wassergehaltes die weitere Formylierung des Oxyesters.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen von Halogenverbindungen mit Formamid wurden unter kräftigem Rühren bei einer Badtemperatur von 150° vorgenommen (Steigrohr, Chlorcalciumverschluß). Das Formamid wurde zuvor durch zweifache Vak.-Destillation gereinigt. (Reaktionszeiten und Ausbeuten in % s. Tafel I.)

Umsetzung von aliphatischen, aryl- und cyclo-aliphatischen Halogeniden

Octylformiat: Aus 39 g Octylbromid und 45 g Formamid. Ausb. 29 g. Sdp.₇₆₀ 197° (Lit.¹⁹) 198.1°.

Benzylformiat und Benzyl-formylamin: Aus 25 g Benzylchlorid und 45 g Formamid. Ausb. 18 g Benzylformiat, Sdp.₉ 78-80° (Lit.²⁰) Sdp.₁₀ 84-85°.

Aus dem Destillationsrückstand weiße Kristalle von Benzyl-formylamin. Schmp. 51° (Lit.²¹) 49°.

p-Methoxy-benzyl-formylamin: Aus 16 g p-Methoxy-benzylchlorid und 45 g Formamid. Das Reaktionsgemisch (obere ölige Schicht) war schwach gelb gefärbt. Ausb. 6 g farbloses zähflüssiges Öl vom Sdp._{5.10-3} 133-135°, das zu weißen Kristallen vom Schmp. 77° erstarrte.

C₉H₁₁O₂N (165.2) Ber. C 65.84 H 6.75 N 8.53 Gef. C 66.33 H 6.96 N 8.24

¹⁹⁾ R. Gartenmeister, Liebigs Ann. Chem. 233, 256 [1886].
²⁰⁾ R. F. Bacon, C. 1908 II, 945.
²¹⁾ A. F. Holleman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 13, 413 [1894].

Eine zweite Fraktion vom Sdp.₅₋₁₀⁻³ 185–210° (Ausb. 2 g) konnte noch nicht identifiziert werden.

2.4.6-Trimethyl-benzyl-formylamin: Aus 17 g 2.4.6-Trimethyl-benzylchlorid und 45 g Formamid. Die obere ölige Schicht des Reaktionsgemisches erstarrte kristallin. Ausb. 5.1 g weiße Kristalle (aus Benzol umkrist.) vom Schmp. 175°.

C₁₁H₁₅ON (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90 Formyl²²⁾ 16.36
Gef. C 74.31 H 8.72 N 7.68 Formyl 16.25

Benzhydryl-formylamin: Aus 20 g Di-phenyl-chlormethan und 45 g Formamid. Ausb. 20 g vom Schmp. 131–132° (Lit.²³⁾ 131°).

Trityl-formylamin: Die Reaktion von 10 g Tritylchlorid mit 16 g Formamid setzte bei ca. 110° ein und war in etwa 5 Min. beendet. Ausb. 10 g vom Schmp. 203° (aus Aceton umkrist.).

C₂₀H₁₇ON (287.3) Ber. N 4.88 Gef. N 4.88

Umsetzung von aryl-aliphatischen Polyhalogeniden

Benzoessäure: 20 g Benzotrichlorid und 45 g Formamid setzten sich bei etwa 110° unter starker Blausäureentwicklung und Dunkelfärbung heftig um. Ausb. 8 g.

Benzophenon: Aus 24 g Di-phenyl-dichlor-methan und 45 g Formamid. Starke Dunkelfärbung und Geruch nach Blausäure. Ausb. 10 g.

Terephthalsäure: Aus 11 g Hexabrom-*p*-xylol und 45 g Formamid. Starke Blausäure-Entwicklung und Dunkelfärbung. Ausb. 2 g.

Aromatische Halogenverbindungen

2.4-Dinitro-anilin: Aus 10 g 2.4-Dinitro-chlorbenzol und 45 g Formamid. Keine wesentliche Verfärbung des Reaktionsgemisches. Ausb. 5 g.

Umsetzung von α -Halogen-carbonsäuren

α -Oxy-buttersäure: Aus 34 g α -Brom-buttersäure und 45 g Formamid. Starke Kohlenoxydentwicklung und Dunkelfärbung. Ausb. 6 g. Sdp.₁₄ 140–150° (Lit.²⁴⁾ Sdp.₁₀ 140°).

Mandelsäure: Aus 17 g Phenyl-chloressigsäure und 45 g Formamid. Ausb. 2 g. Schmp. 119° (Lit.²⁵⁾ Schmp. (korr.) 120.5°).

Benzhydryl-formylamin: Aus 18.5 g Di-phenyl-chloressigsäure und 34 g Formamid. Kräftige Kohlenoxyd- und Kohlendioxydentwicklung und nur leichte Verfärbung. Ausb. 14 g. Schmp. (aus Benzol umkrist.) 130° (Lit.²³⁾ 131–132°).

α -Formoxy-carbonsäureester aus α -Halogen-carbonsäureestern

Formyl-glykolsäure-äthylester: Aus 25 g Chloressigsäure-äthylester und 45 g Formamid. Starke Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches und nur schwache Kohlenoxydentwicklung. Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser, Ausschütteln mit Äther und Vak.-Destillation. Ausb. 18 g. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 64–65°.

C₅H₉O₄ (132.1) Ber. C 45.45 H 6.10 Formyl 21.97
Gef. C 45.53 H 6.65 Formyl 21.90

Formyl-milchsäure-äthylester: Aus 36 g α -Brom-propionsäure-äthylester und 45 g Formamid. Ausb. 20 g. Sdp.₇₆₀ 168°, Sdp.₁₀ 64°.

C₈H₁₀O₄ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Formyl 19.86
Gef. C 49.67 H 7.02 Formyl 19.93

²²⁾ Bestimmt entspr. Acetyl nach Freudenberg, s. H. Bredereck, Z. angew. Chem. 45, 241 [1932].

²³⁾ L. Gattermann u. K. Schnitzspahn, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1772 [1898].

²⁴⁾ C. A. Bischoff u. P. Walden, Liebigs Ann. Chem. 279, 104 [1894].

²⁵⁾ E. Fischer u. H. O. L. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2661 [1913].

α -Formoxy-buttersäure-äthylester: Aus 39 g α -Brom-buttersäure-äthylester und 45 g Formamid. Ausb. 23 g. Sdp.₇₆₀ 178–180°, Sdp.₁₀ 66–68°.

C₇H₁₂O₄ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.56 Formyl 18.12
Gef. C 52.51 H 7.96 Formyl 18.26

α -Formoxy-capronsäure-äthylester: Aus 22 g α -Brom-capronsäure-äthylester und 45 g Formamid. Ausb. 15.5 g. Sdp.₇₆₀ 204–206°, Sdp.₁₀ 84–86°.

C₉H₁₆O₄ (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Formyl 15.42
Gef. C 57.67 H 8.91 Formyl 15.10

α -Formoxy-önanthsäure-äthylester: Aus 24 g α -Brom-önanthsäure-äthylester und 45 g Formamid. Ausb. 17 g. Sdp.₇₆₀ 225°, Sdp.₁₀ 104–106°.

C₁₀H₁₆O₄ (202.2) Ber. C 59.38 H 8.97 Gef. C 59.58 H 9.28

Diphenyl-*N*-formyl-glykokoll-äthylester: Aus 14 g Di-phenyl-chloressigsäure-äthylester und 23 g Formamid. Reaktionsgemisch kaum verfärbt. Zwei Schichten; die obere erstarrte zu weißer Kristallmasse. Ausb. 12 g. Schmp. 122°.

C₁₇H₁₇O₃N (283.3) Ber. C 72.06 H 6.05 N 4.95 Formyl 10.24
Gef. C 72.01 H 6.04 N 5.46 Formyl 10.57

Umsetzung von α -Halogenäthern und Carbonsäurechloriden

Methylen-bis-formamid: Die Reaktion von 44 g Chlormethyl-propyläther mit 45 g Formamid setzte bei 120° ein und führte in ganz kurzer Zeit zu vollständiger Umsetzung. Ausb. 20 g. Schmp. 142° (Lit.²⁶) 142–143°).

Benzoessäure: Aus 29 g Benzoylchlorid und 45 g Formamid. Starke Dunkel-färbung. Ausb. 20 g.

α -Oxy-carbonsäureester aus α -Halogen-carbonsäureestern

Glykolsäure-äthylester: Das aus 13 g Chloressigsäure-äthylester, 45 g Formamid und 2 g Wasser unter Kohlenoxydentwicklung entstandene Reaktionsgemisch war hellbraun gefärbt. Aufarbeitung durch Vakuumdestillation. Ausb. 6.5 g. Sdp.₇₆₀ 158 bis 159° (Lit.²⁷) 158°).

Milchsäure-äthylester: Aus 45 g α -Brom-propionsäure-äthylester, 180 g Formamid und 9 g Wasser. Ausb. 18 g; Sdp.₇₆₀ 153°, Sdp.₁₀ 52° (Lit.²⁸) Sdp.₁₀ 51–52°).

Milchsäure-äthylester: Aus 18 g α -Brom-propionsäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.5 g Urotropin. Sehr starke Dunkel-färbung. Ausb. 5 g. Sdp.₇₆₀ 153°.

α -Oxy-buttersäure-äthylester: Aus 19.5 g α -Brom-buttersäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.6 g Wasser. Aufarbeitung durch Eingießen in Wasser und Ausschütteln mit Äther. Ausb. 12 g. Sdp.₇₆₀ 164–166° (Lit.²⁹) 167° (korr.).

α -Oxy-isovaleriansäure-äthylester: Aus 21 g α -Brom-isovaleriansäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.6 g Wasser. Ausb. 8 g. Sdp.₇₆₀ 170–172° (Lit.³⁰) 175°).

Als Nebenprodukt entstand β , β -Dimethyl-acrylsäure-äthylester vom Sdp.₇₆₀ 155° (Lit.³¹) 154–155°).

α -Oxy-capronsäure-äthylester: Aus 22 g α -Brom-capronsäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.6 g Wasser. Ausb. 11 g. Sdp.₇₆₀ 195°.

C₈H₁₆O₃ (160.2) Ber. C 59.97 H 10.07 Gef. C 59.75 H 10.08

²⁶) P. Knudsen, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2699 [1914].

²⁷) M. H. Palomaa, C. 1913 II, 1959.

²⁸) P. Rona u. R. Itelsohn-Schlechter, Biochem. Z. 203, 293 [1928].

²⁹) L. Schreiner, Liebigs Ann. Chem. 197, 15 [1879].

³⁰) E. Schmidt u. R. Sachtleben, Liebigs Ann. Chem. 193, 110 [1878].

³¹) W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] 69, 1471 [1896].

α -Oxy-önanthsäure-äthylester: Aus 24 g α -Brom-önanthsäure-äthylester, 45 g Formamid und 3.6 g Wasser. Ausb. 13 g. Sdp.₇₆₀ 215°.

$C_9H_{18}O_3$ (174.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.06 H 10.31

α -Oxy-butynamid: 16.7 g α -Brom-buttersäure wurden mit 45 g Formamid am Steigrohr 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Gemisch durch Vak.-Destillation aufgearbeitet. Ausb. 7.2 g (70% d.Th.). Sdp.₁ 124–130°. Schmp. 105°.

$C_4H_9O_2N$ (103.1) Ber. N 13.58 Gef. N 13.53

86. Heinrich Hock und Max Siebert: Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, XVIII. Mitteil.*): Über Peroxyde von substituierten Styrolen

[Aus dem Institut für Brennstoffchemie an der Bergakademie (Clausthal)]

(Eingegangen am 18. Februar 1954)

Die Autoxydation von Styrolhomologen ergibt grundsätzlich die für ein Diensystem zu erwartende 1.4-Addition zu Ringperoxyden von wechselnder Beständigkeit. Im Falle des α -Methylstyrols treten die Spaltprodukte stark in den Vordergrund, im Gegensatz zu dem recht beständigen Ringperoxyd aus β -Isopropylstyrol. Bei letzterem wurde außerdem, und zwar erstmals, die gleichzeitige Bildung von Ring- und Hydroperoxyd beobachtet.

Styrol ist der einfachste Vertreter eines konjugierten aromatisch-olefinischen Diensystems. Die Autoxydation einiger anderer Diensysteme wurde von uns¹⁾ schon früher bearbeitet. Allgemein können Styrole auch als 1.2-Benzo-butadiene aufgefaßt werden. Styrol selbst polymerisiert sehr leicht, im Gegensatz zu α -Methyl- und β -Isopropylstyrol, die sich daher für Autoxydationen besser eignen. Auf frühere anderweitige Ergebnisse mit α -Phenylstyrol²⁾ sowie Styrol als solchem³⁾ wird weiter unten eingegangen.

α -Methylstyrol (I)

Das α -Methylstyrol wurde nach dem „Durchleitverfahren“ mit Sauerstoff bei 40–45° 120 Stdn. autoxydiert; die Flüssigkeit ist alsdann durch ausgetrennten Formaldehyd getrübt. Weder Temperaturerhöhung noch zeitliche Ausdehnung verbesserten die Ausbeute an monomerem Peroxyd. Das nach Entfernung von Formaldehyd und überschüssigem Kohlenwasserstoff mit 20 bis 22% verbleibende Gemisch sauerstoffhaltiger Verbindungen reagierte nicht mit Eisenpentacarbonyl. Mit Eisen(II)-rhodanid trat intensive Rotfärbung ein, die nach ungefähr 3–5 Min. beendet war. Es liegen demnach keine Hydroperoxyde, sondern disubstituierte Peroxyde vor, und zwar in Form von Ringperoxyden.

Die Aufarbeitung der sauerstoffhaltigen Verbindungen ergab etwa 50% Peroxyde, und zwar 10–18% noch unreines monomeres Ringperoxyd neben

*) XVII. Mitteil.: H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 84, 356 [1951].

¹⁾ H. Hock u. F. Depke, Chem. Ber. 83, 317 [1950]; 84, 122, 349 [1951].

²⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1075 [1925].

³⁾ C. E. Barnes, J. Amer. chem. Soc. 72, 210 [1950].