

150. Alfred Roedig und Hans Lunk: Der Arndt-Eistertsche Säureaufbau mit perchlorierten Diazoketonen. Diazomethyl-pentachloräthylketon und seine Reaktionen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 22. April 1954)

Der Arndt-Eistertsche Säureaufbau, ausgehend vom Diazomethyl-trichlorvinylketon und vom Diazomethyl-pentachloräthylketon, sowie die Umwandlung des letzteren in verschiedene halogenierte Methyl-pentachloräthylketone werden beschrieben.

Perchlorierte Diazoketone, bei denen das Silberoxydverfahren wegen der Alkaliempfindlichkeit oder wegen zu geringer Reaktionsfähigkeit versagt, lassen sich durch Zersetzung im UV-Licht nach Horner glatt in höhere Säuren bzw. Ester überführen.

In einer früheren Mitteilung haben wir über die Darstellung von Diazomethyl-trichlorvinylketon aus Trichlor-acrylsäurechlorid und Diazomethan und einige Reaktionen dieses Diazoketons berichtet¹⁾. Wir erwähnten damals, daß der Arndt-Eistertsche Säureaufbau nach dem üblichen Verfahren mittels Silberoxyds an der Alkaliempfindlichkeit der Trichlor-acryloylgruppe ($\text{Cl}_2\text{C}:\text{CCl}\cdot\text{CO}-$) scheiterte.

Ausgehend von der Annahme, daß perchlorierte gesättigte Diazoketone von Alkalien viel weniger in unerwünschter Weise verändert werden können als perchlorierte α,β -ungesättigte, haben wir nunmehr das Diazomethyl-pentachloräthylketon (I) dargestellt und zu der Arndt-Eistertschen Reaktion herangezogen.

Die Richtigkeit unserer Vermutung wird durch eine kürzlich erschienene Arbeit von F. Brown und W. K. R. Musgrave²⁾ gestützt. Diesen Autoren gelang es, die Trichlor-essigsäure nach dem Silberoxydverfahren in den Ester der homologen Säure überzuführen.

Die Einwirkung von Diazomethan auf Pentachlor-propionylchlorid führt selbst bei -15 bis -20° zu Nebenreaktionen³⁾, so daß die Ausbeute an Diazomethyl-pentachloräthylketon 50 % nicht übersteigt.

Bei den gewöhnlichen Umsetzungen mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure und Eisessig verhält sich die Verbindung viel reaktions-träger als andere Diazoketone. Auch im Vergleich zum Diazomethyl-trichlorvinylketon ist die Reaktionsfähigkeit beträchtlich vermindert. Jod in siedendem Äther oder Kohlenstofftetrachlorid bewirken keine Veränderung. Ebenso ist vielstündiges Kochen mit Schwefelsäure und Alkohol ohne Einfluß. Ja sogar gegenüber siedendem Eisessig ist das Diazomethyl-pentachloräthylketon vollkommen beständig. Unter den im Versuchsteil genannten Bedingungen haben wir nur die in der folgenden Tafel aufgeführten einfachen Derivate (II–V) gewinnen können.

¹⁾ A. Roedig u. R. Maier, Chem. Ber. **86**, 1467 [1953].

²⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 2087.

³⁾ Als Nebenprodukt fällt in erheblicher Menge eine farblose, stickstofffreie Flüssigkeit vom $\text{Sdp}_{0,05}$ $81-83^\circ$, n_D^{20} 1.5342 an, aus deren Analysendaten wir uns vorläufig keinerlei Vorstellung über ihre Konstitution machen können.

Tafel. Pentachloräthyl-ketone $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$

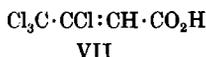
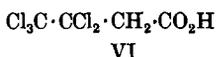
Verbindung	Schmp.	Sdp. _{0.1}	n_D^{20}	d_{20}	Ausb.
I. R = CHN_2	57°	—	—	—	48%
II. R = CH_2Cl	—	77—78°	1.5315	1.749	83%
III. R = CH_2Br	—	79—80°	1.5520	1.957	89%
IV. R = CHCl_2	38°	83—85°	—	—	71%
V. R = CHBr_2	64°	—	—	—	76%

Die in der Tafel enthaltenen Verbindungen sind mit Ausnahme des Diazomethyl-pentachloräthyl-ketons (I) auch durch Chlorierung der entsprechenden Trichlorvinyl-ketone, $\text{Cl}_2\text{C}:\text{CCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$, zugänglich, wie am Beispiel des Dichlormethyl-pentachloräthyl-ketons (IV) und des Dibrommethyl-pentachloräthyl-ketons (V) gezeigt wurde⁴).

Die große Reaktionsträgheit des Diazomethyl-pentachloräthyl-ketons macht auch den Arndt-Eistertschen Säureaufbau nach dem üblichen Verfahren unmöglich. Selbst bei 48stdg. Kochen mit einer Suspension von Silberoxyd in Methanol blieb das Diazoketon unverändert. Indessen sind in neuerer Zeit zwei Varianten der Arndt-Eistertschen Synthese bekannt geworden, deren Anwendung im vorliegenden Fall zum Ziele führt.

Die eine von A. L. Wilds und A. L. Meader jr.⁴) vorgeschlagene Abart des Verfahrens besteht darin, daß man das Diazoketon bei Temperaturen zwischen 150 und 190° mit Benzylalkohol, gegebenenfalls i. Ggw. eines tert.amins wie z. B. Collidin, behandelt und den gebildeten Benzylester verseift. Die zweite, elegantere Methode ist die Zersetzung der Diazoketone im UV-Licht, die zuerst von L. Horner, E. Spietschka und A. Gross⁵) angegeben wurde.

Die Behandlung von Diazomethyl-pentachloräthyl-keton (I) mit Benzylalkohol bei 170° führte nach der Hydrolyse des Esters in 34-proz. Ausb. zu einer Carbonsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ vom Schmp. 83°. Der Analyse nach kann es sich nur um die β - γ - γ - γ -Tetrachlor-crotonsäure (VII) handeln, die sich durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem primär entstehenden Benzylester der β - β - γ - γ - γ -Pentachlor-buttersäure (VI) gebildet hat.



Mit wesentlich besserer Ausbeute verläuft die Arndt-Eistertsche Reaktion in der Hornerschen Modifikation, besonders im gefilterten UV-Licht.

Zur Orientierung über die Lichtabsorption der zu zersetzenden Diazoketone haben wir ihre UV-Spektren mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in Heptanlösung aufgenommen (Abbild. 1).

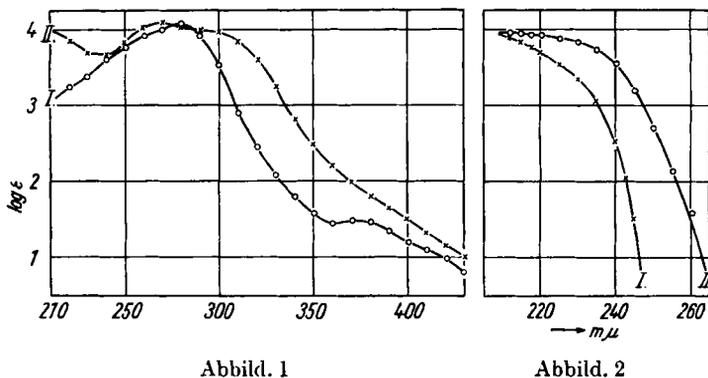
Diazomethyl-trichlorvinyl-keton und Diazomethyl-pentachloräthyl-keton besitzen jeweils ein ausgesprochenes Absorptionsmaximum bei 270 bzw. 280 $m\mu$, also in einem Bereich, der mit dem Hauptabsorptionsgebiet des Diazoacetons (λ_{max} in Alkohol 270 $m\mu$)⁶) und dem kurzwelligen Maximum des Diazoessigsäure-äthylesters (λ_{max} in Heptan 265 $m\mu$)⁷) übereinstimmt. Beim Diazomethyl-pentachloräthyl-keton findet sich noch eine Andeutung eines zweiten Maximums bei 370 $m\mu$, das mit der Wellenlänge 360 $m\mu$ auch beim Diazoacetone auftritt, dem Diazomethyl-trichlorvinyl-keton aber zu fehlen scheint.

⁴) J. org. Chemistry **13**, 763 [1948].

⁵) Liebigs Ann. Chem. **573**, 17 [1951].

⁶) H. Lindemann, A. Wolter u. R. Groger, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 702 [1930].

⁷) E. Wolf, Z. physik. Chem., Abt. B, **17**, 46 [1932].



Abbild. 1. UV-Spektren: I = Diazomethyl-pentachloräthyl-keton,
II = Diazomethyl-trichlorvinyl-keton

Abbild. 2. UV-Spektren: I = Säure vom Schmp. 55–56° (VIII oder IX),
II = β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure

Obwohl die Hauptabsorption der Diazoketone in dem kurzwelligen Gebiet unterhalb 300 $m\mu$ liegt, sind die photochemischen Zersetzungen präparativ wesentlich ergiebiger, wenn der niedrigwellige Anteil der Strahlung (von 300 $m\mu$ abwärts) durch Filterung beseitigt wird. Offenbar werden dadurch Sekundärreaktionen wie die Abspaltung von Chlorwasserstoff, welche die Diazoketone unter Bildung von Chlorketonen zerstört, weitgehend vermieden. Immerhin ist die aufgenommene Energie unter diesen Bedingungen noch durchaus genügend, um eine zwar langsame aber stetige Eliminierung des Stickstoffs zu bewirken.

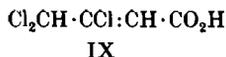
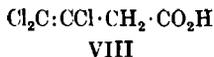
Das Diazomethyl-pentachloräthyl-keton (I) wurde sowohl in wäßriger Dioxanlösung als auch in absol. Methanol der Einwirkung von gefiltertem UV-Licht ausgesetzt. Im ersten Fall entstand β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure in 57-proz. Ausb., im zweiten Fall deren Methylester als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 53–54° in 71-proz. Ausbeute. Der Ester läßt sich mit 20-proz. Salzsäure leicht verseifen, so daß, auch wenn die Gewinnung der freien Säure beabsichtigt ist, die UV-Zersetzung in Methanollösung vorzuziehen ist.

β . β . γ . γ -Pentachlor-buttersäure (VI) oder ihr Methylester waren bei dieser Variation des Arndt-Eistertschen Säureaufbaus ebenfalls nicht zu fassen. Eine Entbindung von Chlorwasserstoff in größerem Ausmaß wird erst im Verlaufe der Aufarbeitung beobachtet⁸⁾.

Wie Diazomethyl-pentachloräthyl-keton so läßt sich auch das Diazomethyl-trichlorvinyl-keton, bei dem sich das Silberoxydverfahren wegen der Alkaliempfindlichkeit verbietet, auf dem photochemischen Wege glatt in die homologe Säure bzw. deren Methylester überführen. Die erhaltene Carbonsäure

⁸⁾ Die große Neigung zur Chlorwasserstoff-Abspaltung steht in bemerkenswertem Gegensatz zu dem Verhalten des γ . γ . γ -Trichlor-propionsäureesters, der weder unter der Wirkung von Silberoxyd noch bei der Destillation Chlorwasserstoff verliert²⁾.

$C_4H_3(O)_2Cl_3$ vom Schmp. 55–56° müßte, wenn keine sekundäre Umlagerung VIII → IX eingetreten ist, die β . γ . γ -Trichlorvinyl-essigsäure (VIII) sein.



Wir haben versucht, die Frage, ob eine solche Umlagerung stattgefunden hat, durch Aufnahme der UV-Absorptionsspektren der Säure vom Schmp. 55–56° (VIII oder IX) und der β . γ . γ . γ -Tetrachlorcrotonsäure (VII) zu entscheiden (Abbild. 2).

Die Absorptionskurve der Säure VIII oder IX liegt in dem Gebiet oberhalb von 230 m μ durchweg um etwa 15 m μ kurzwelliger als die der β . γ . γ . γ -Tetrachlorcrotonsäure. Dies stimmt weitgehend mit den Unterschieden im Verlauf der Absorptionskurven von Vinyl-essigsäure und Crotonsäure überein⁹). Trotzdem ist hieraus ein Rückschluß auf Formel VIII nicht vorbehaltlos möglich, weil die sterischen Verhältnisse zu berücksichtigen sind und die gegenübergestellten Säuren zudem noch Unterschiede in der Chlorsubstitution aufweisen.

Welche Umstände zu beachten sind, geht aus einem Vergleich der Lichtabsorption von Crotonsäure, β -Chlorcrotonsäure und β . γ . γ . γ -Tetrachlorcrotonsäure hervor. Während der Übergang von der Crotonsäure zur β -Chlorcrotonsäure mit einer überraschend großen Rotverschiebung des Spektrums (15–20 m μ) verbunden ist⁹), bewirkt der Eintritt der 3 weiteren Chloratome in die γ -Stellung keine Änderung mehr. Wie eine Betrachtung an Stuart-Briegleb-Kalotten lehrt, ist bei der β . γ . γ . γ -Tetrachlorcrotonsäure die Konjugation der Doppelbindungen weitgehend sterisch gehindert, während sie sich bei der β -Chlorcrotonsäure noch ganz normal auswirken kann. Dies erklärt zwar die Befunde an den Spektren der drei letztgenannten Verbindungen, führt aber zugleich die Unsicherheit einer Konstitutionsableitung vor Augen, die sich auf den Konjugationseffekt stützt.

Der Methylester der Säure konnte durch UV-Zersetzung des Diazoketons in Methanollösung nicht völlig frei von Verunreinigungen erhalten werden. Zu seiner Reindarstellung wurde er mit 20-proz. Salzsäure verseift und die freie Säure nach erfolgter Reinigung in äther. Lösung mit Diazomethan behandelt.

Die von L. Horner und Mitarbb. angegebene Variation des Arndt-Eistertschen Verfahrens stellt eine wertvolle Bereicherung der präparativen Methodik dar, deren Vorzüge an den hier behandelten Beispielen besonders deutlich zu Tage treten.

Dem Fonds der Chemie sprechen wir unseren aufrichtigen Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe aus. Ebenso danken wir der Firma Dynamit A. G. (Werk Rheinfelden) für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche

Pentachlorpropionsäurechlorid: Da die Angaben der Literatur¹⁰) sehr knapp sind, geben wir die folgende ausführliche Vorschrift: In 250 g Trichloracrylsäurechlorid¹¹) (Sdp. 158°) leitet man bei 100° unter Belichtung mit einer 200-Watt-Glühbirne Chlor ein, bis die theoret. Gewichtszunahme erfolgt ist, was etwa 3 Tage dauert. Man kühlt mit Eis und saugt das erstarrte Produkt scharf ab. Die Destillation i. Vak. liefert nach geringem Vorlauf bei 110°/14 Torr etwa 300 g einer krist. Masse vom Schmp. 41–42°; Ausb. 88% d. Theorie.

⁹) P. Bruylants u. A. Castille, Bull. Soc. chim. Belgique **34**, 261 [1925].

¹⁰) M. J. Boeseken u. P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 98 [1913].

¹¹) F. Bergmann u. L. Haskelberg, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1438 [1941].

Diazomethyl-pentachloräthyl-ke-ton (I): In einen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 500 ccm einer über Kaliumhydroxyd getrockneten Ätherlösung von etwa 0.33 Mol Diazomethan gebracht. Man kühlt auf -15° und läßt innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. 40 g Pentachlor-propionsäurechlorid in 50 ccm absol. Äther unter kräftigem Rühren zutropfen. Darauf entfernt man das Kältebad und läßt über Nacht ohne zu rühren stehen. Die Lösung wird i. Vak. auf etwa 50 ccm eingengt, auf -20° gekühlt und das abgeschiedene Diazoketon abgesaugt. Durch Zugabe von 30 ccm Petroläther zu dem Filtrat erhält man eine zweite Kristallisation. Ausb. 19–20 g. Man preßt auf Ton ab und kristallisiert aus Petroläther um. Ein analysenreines Produkt erhält man durch mehrfache Umkristallisation aus mit Wasser verdünntem Alkohol. Farblose Nadelchen vom Schmp. 57° .

$C_4HON_2Cl_5$ (270.3) Ber. C 17.77 H 0.37 Cl 65.58
Gef. C 17.98, 17.83 H 0.75, 0.42 Cl 65.78, 64.61

Aus der Mutterlauge des Diazoketons erhält man durch Destillation i. Hochvak. eine größere Menge einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{0.05} $81-83^{\circ}$; n_D^{20} 1.5342.

Chlormethyl-pentachloräthyl-ke-ton (II): 16 g Diazoketon (I) werden in 150 ccm Dioxan gelöst und langsam 20 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nachdem die Gasentwicklung schwächer geworden ist, erhitzt man noch 2 Stdn. zum Sieden. Man entfernt den größten Teil des Lösungsmittels i. Vak., nimmt in Äther auf, entsäuert mit Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat. Der nach Entfernung des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. über eine Widmer-Kolonne destilliert. Farblose, stark tränenreizende Flüssigkeit vom Sdp._{0.1} $77-78^{\circ}$.

$C_4H_2OCl_6$ (278.8) Ber. C 17.23 H 0.72 Cl 76.31 Gef. C 17.32 H 0.95 Cl 76.22

Brommethyl-pentachloräthyl-ke-ton (III): 20 g Diazoketon I werden in 150 ccm Dioxan mit 25 ccm reiner 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen und erwärmt darauf allmählich im Wasserbad bis zum Sieden desselben. Nach 3stdg. Erhitzen läßt man über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Aufarbeitung und Reinigung wie bei Chlormethyl-pentachloräthyl-ke-ton (II). Farblose Flüssigkeit von scharfem, würzigem Geruch. Sdp._{0.1} $79-80^{\circ}$; Ausb. 20–22 g.

Dichlormethyl-pentachloräthyl-ke-ton (IV)

1. aus Diazomethyl-pentachloräthyl-ke-ton (I): 16 g sorgfältig gereinigtes Diazoketon werden in 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid mit einem langsamen Chlor-Strom bei Raumtemp. behandelt. Nach 6 Stdn. unterbricht man die Chlorzufuhr und läßt über Nacht stehen. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Reinigung erfolgt durch Destillation, wobei 12–13 g vom Sdp. $83-85^{\circ}/0.1$ Torr übergehen. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen weitgehend. Man preßt auf Ton ab, löst in wenig Petroläther und bringt die Substanz durch Abkühlung der Lösung auf -20° zu erneuter Kristallisation. Farblose Blättchen von würzigem Geruch, die bei 38° schmelzen.

C_4HOCl_7 (313.3) Ber. C 15.34 H 0.33 Cl 79.23 Gef. C 15.72 H 0.61 Cl 79.27

2. aus Dichlormethyl-trichlorvinyl-ke-ton¹⁾: In 11.5 g Keton leitet man bei 100° 16 Stdn. einen kräftigen Chlor-Strom ein. Darauf wird direkt im Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 8 g vom Sdp.₁₂ $127-129^{\circ}$. Umkristallisation wie vorher.

Dibrommethyl-pentachloräthyl-ke-ton (V)

1. aus Diazomethyl-pentachloräthyl-ke-ton (I): 17 g reines Diazoketon werden in 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid unter mechanischem Rühren innerhalb von $\frac{1}{2}$ Stde. mit 12 g Brom in 40 ccm Kohlenstofftetrachlorid versetzt. Man erwärmt dann langsam zum Sieden und erhitzt noch etwa 1 Stde. Das Lösungsmittel wird zusammen mit dem überschüss. Brom i. Vak. entfernt. Bei Abkühlung auf -20° erstarrt das Reaktionsprodukt. Aus Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 64° . Ausb. 18–20 g.

$C_4HOCl_5Br_2$ (402.2) Ber. C 11.95 H 0.26 Cl + Br 83.82
Gef. C 12.21 H 0.31 Cl + Br 83.90

2. aus Dibrommethyl-trichlorvinyl-*keton*¹⁾: In 10 g *Keton*, gelöst in 30 ccm Kohlenstofftetrachlorid, leitet man bei Raumtemperatur 12 Stdn. lang Chlor ein. Nach Entfernung des Lösungsmittels und des gelösten Chlors (Erwärmen auf 100° unter Durchleiten von Luft) erstarrt das Produkt in einer Kältemischung. Ausb. 8 g; Reinigung wie vorher.

β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure (VII)

1. aus Diazomethyl-pentachloräthyl-*keton* (I) über den Benzylester: 3 g Diazoketon werden in 15 ccm sorgfältig gereinigtem Benzylalkohol gelöst und die Lösung 5 Min. lang in ein auf 170° erhitztes Ölbad eingetaucht. Nach dem Erkalten gibt man 30 ccm 20-proz. Salzsäure hinzu und kocht 20 Stdn. unter Rückfluß. Man äthert aus und nimmt die Säure in Natriumhydrogencarbonatlösung auf. Beim Ansäuern scheidet sich ein dunkles Öl ab, das mit Äther ausgezogen und über Calciumchlorid getrocknet wird. Nach der Destillation (Sdp._{0.1} 94–96°) erstarrt die Säure; nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt sie bei 83°. Ausb. 0.9 g.

$C_6H_2O_2Cl_4$ (223.9) Ber. C 21.46 H 0.90 Cl 63.35 Gef. C 21.49 H 1.11 Cl 62.54

2. aus Diazomethyl-pentachloräthyl-*keton* (I) durch Zersetzung im UV-Licht: Als Lichtquelle dient die Labortauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau in der von L. Horner und Mitarbb.⁵⁾ beschriebenen Versuchsanordnung mit der Abänderung, daß an Stelle des Kühlwassers eine Filterlösung durch den Quarzmantel strömt. Dieselbe besteht aus einer 2.5-proz. Kupfersulfatlösung, die mit einem 6fachen Überschuß an Ammoniak versetzt ist¹²⁾. Die Schichtdicke der Lösung an der Durchstrahlungsstelle beträgt etwa 0.5 cm.

4 g Diazoketon werden in einer Mischung von 140 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser gelöst und bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (etwa 8 Stdn.) mit gefiltertem UV-Licht bestrahlt. Eine Kühlung der Lösung ist dabei nicht notwendig. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand mit Äther auf und zieht die Säure mit Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Aufarbeitung wie vorher. Bei 94–96°/0.1 Torr gehen 1.8–2.0 g einer farblosen Flüssigkeit über, die im Kältebad erstarrt. Schnmp. 83° (aus Petroläther).

3. aus β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure-methylester: 3 g Ester vom Sdp. 53 bis 54°/0.1 Torr werden mit 15 ccm 20-proz. Salzsäure 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man äthert aus und verarbeitet die Lösung wie vorher. Ausb. 2 g vom Schnmp. 83°.

β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure-methylester: 12 g Diazoketon (I) werden in 150 ccm absol. Methanol etwa 8 Stdn. lang bei Raumtemp. mit gefiltertem UV-Licht behandelt. Dann destilliert man den Methylalkohol bei Normaldruck ab und erhitzt zur Vervollständigung der Chlorwasserstoff-Abspaltung noch eine Zeitlang im Wasserstrahlvak. auf 100°. Die Destillation liefert 7–8 g einer farblosen Flüssigkeit von angenehmem Geruch mit dem Sdp._{0.1} 53–54°; n_D^{20} 1.5130; d_{20} 1.545.

$C_6H_4O_2Cl_4$ (237.9) Ber. C 25.24 H 1.69 Cl 59.62 Gef. C 25.32 H 1.85 Cl 59.19

Säure VIII oder IX: 1. aus Diazomethyl-trichlorvinyl-*keton*¹⁾ durch UV-Zersetzung: 3.5 g Diazoketon in einer Mischung von 140 ccm Dioxan und 10 ccm Wasser werden bis zum Ende der Stickstoff-Entwicklung (etwa 9 Stdn.) mit gefiltertem UV-Licht bestrahlt. Aufarbeitung wie bei β . γ . γ . γ -Tetrachlor-crotonsäure angegeben. Durch Destillation (Sdp. 90°/0.1 Torr) erhält man 2.6 g eines farblosen, bald erstarrenden Öles. Man preßt auf Ton ab und kristallisiert mehrmals aus Petroläther un. Die Säure bildet farblose Täfelchen vom Schnmp. 55–56°.

$C_4H_3O_2Cl_3$ (189.4) Ber. C 25.36 H 1.60 Cl 56.15 Gef. C 25.77 H 1.88 Cl 55.85

2. aus dem Methylester: 3.4 g roher Ester vom Sdp. 98–99°/14 Torr werden mit 20 ccm 20-proz. Salzsäure 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Weiterverarbeitung wie vorher. Ausb. 2 g vom Schnmp. 55–56°.

¹²⁾ Wir verdanken die Anregung, mit in dieser Weise gefiltertem UV-Licht zu arbeiten, Herrn Dipl.-Chem. E. Fahr.

Methylester der Säure VIII oder IX

1. aus Diazomethyl-trichlorvinyl-keton durch UV-Zersetzung: 15 g Diazoketon werden in 150 ccm absol. Methanol bei Raumtemp. bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung (etwa 10 Std.) in üblicher Weise bestrahlt. Nach Entfernung des Lösungsmittels ergibt die Destillation 11–12 g einer farblosen Flüssigkeit von etwas stechendem Geruch mit dem Sdp.₁₄ 98–99°. Die Analysenwerte wichen stets, trotz sorgfältiger Fraktionierung, um etwa 1% von den theoret. berechneten ab.

2. aus der Säure mit Diazomethan: 7 g der reinen Säure vom Schmp. 55–56° werden in äther. Lösung mit etwas mehr als der ber. Menge Diazomethan behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers liefert die Destillation 4.7 g einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 90–91°; n_D^{20} 1.4889.

$C_5H_5O_2Cl_3$ (203.5) Ber. C 29.51 H 2.48 Cl 52.28 Gef. C 29.82 H 2.71 Cl 51.70

UV-Absorptionsspektren

Die Spektren wurden mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer DU in $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösung gemessen. Als Lösungsmittel diente bei den Diazoketonen reines *n*-Heptan, bei den Säuren Wasser.

151. Burckhardt Helferich und Werner Schulte-Hürmann: Über Derivate der Fructo-furanose¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 24. April 1954)

Neue Derivate der vor kurzem beschriebenen¹⁾ Benzyloxybenzyliden-(2.3)-fructofuranose und des Fructofuranose-orthobenzoats-(2.3.6) wurden hergestellt, um die Struktur zu sichern.

Es wurde eine sehr glatte Methode zur Gewinnung von Benzyl- α -*D*-fructofuranosid gefunden und es wurden einige Umsetzungen mit diesem Fructosid vorgenommen.

Vor einiger Zeit wurde eine Benzyloxybenzyliden-fructofuranose (I) und ein Fructofuranose-orthobenzoessäureester (II) beschrieben¹⁾.

In Fortsetzung dieser Arbeit wurde zunächst der Nachweis geführt, daß in der Verbindung I, einem Orthoester-Derivat, das 6-Hydroxyl der Fructose unbesetzt ist. Es gelang aus dem Trimesylester III¹⁾ durch Umsetzung mit Natriumjodid in Aceton bei 95–100° eine 6-Jod-6-desoxy-1.4-dimesyl-2.3-benzyloxybenzyliden-fructofuranose (IV) in einer Ausbeute von über 60% als kristalline einheitliche Substanz zu gewinnen. Da sich in Analogie zu 1.6-Ditosyl-Verbindungen der Fructofuranose (und anderer Zucker)²⁾ das Mesoxyl am Kohlenstoffatom 6 leichter umsetzt als das am Kohlenstoffatom 1, so ist durch diese Umsetzung die Furanosestruktur in der Verbindung I weiterhin erwiesen.

Versuche, das Jod in der Verbindung IV mit Raney-Nickel gegen Wasserstoff auszutauschen, gelangen zwar, führten aber nicht zu einem kristallinen Derivat. Ebenso gelang es nicht, bei der Umsetzung der Trimesylverbindung III mit Natriumjodid bei 120 bis

¹⁾ B. Helferich u. L. Bottenbruch, Chem. Ber. 86, 651 [1953].

²⁾ H. Müller u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 21, 265 [1938]; W. Th. Morgan u. T. Reichstein, ebenda, 1023; P. A. Levene u. R. S. Tipson, J. biol. Chemistry 120, 607 [1937].