

Phenolester: Im Falle der Phenolester wurde die Spaltungsausbeute bestimmt durch Isolierung der gebildeten *O*-Methyläther. Nach dem Abdestillieren von Äther und Methanol wurde der verbliebene Rückstand 2 Stdn. lang mit 2*n* NaOH erhitzt, um den nicht umgesetzten Ester zu verseifen. Die alkalische Lösung wurde daraufhin mit Wasser verdünnt und zur Isolierung der *O*-Methyläther mit Äther ausgeschüttelt. Nach Ansäuern der wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure wurde das ausfallende Phenol ebenfalls isoliert.

N-Acyl-Verbindungen: Jeweils 10 g der *N*-Acyl-Verbindung wurden in 50 cm Methanol gelöst und mit äther. Diazomethan-Lösung aus 43 g *p*-Toluolsulfonsäurenitrosomethylamid versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehen. Zur Aufarbeitung wurden Äther und Methanol abdestilliert. Aus dem Rückstand ließen sich jeweils folgende *N*-Acyl-Verbindungen quantitativ zurückgewinnen: Monoacetyl-harnstoff, Acetanilid, ω -Chloracetanilid und *N*-Acetyl-pyrrolidin. Im Falle des *N*-Acetyl-pyrrols ließen sich aus dem Rückstand durch Fraktionierung 5,5 g Pyrrol isolieren, entspr. einer Spaltung von 90%.

Alle übrigen Spaltungsversuche wurden in analoger Weise durchgeführt.

Spaltung von Phenylacetat durch Diazomethan in Gegenwart von Äthanol: Bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte erhielten wir eine zwischen 75–78° übergehende Fraktion, die aus Essigsäure-äthylester, neben wenig Äthanol, bestand. Nach Verseifung dieser Fraktion mit 2*n* NaOH und Abdestillieren des Alkohols verliefen damit die Nachweisreaktionen auf Methanol negativ. Die Esterfraktion (Sdp. 75–78°) enthält somit keinen Essigsäure-methylester.

172. Theodor Wieland und R. Karl Rothhaupt¹⁾: Aktivierung von Alkoholsen mit Diazomethan

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. Januar 1956)

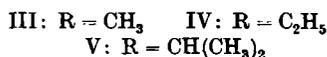
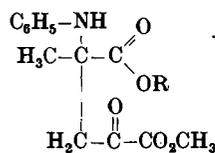
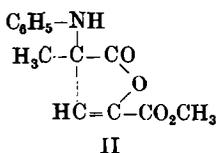
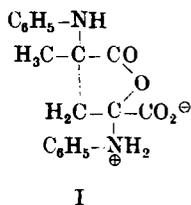
Am Enol-Lacton II findet in Gegenwart von Diazomethan in Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, *n*-Propanol und *n*-Butanol alkoholische Ringöffnung statt, wobei die entsprechenden Alkylester gebildet werden. Bei der Reaktion mit *n*-Propanol und *n*-Butanol beobachtet man außerdem Anlagerung von CH₂ an die Doppelbindung. Das Angelicalacton (IX) reagiert gleichartig aber nur mit Methanol und Äthanol, während einige Azlactone nur durch Methanol aufgespalten werden. Am *O*-Acetyl-acetessigester konnte eine deutliche Beschleunigung der Alkoholyse durch Diazomethan auch mit *n*-Butanol festgestellt werden. Die Geschwindigkeit der Äthanololyse des Benzoesäure-anhydrids wird ebenfalls durch CH₂N₂ gesteigert. Als Ursache für diese Beobachtungen wird die Protonen anziehende Wirkung des Diazokörpers diskutiert.

Bei unseren Untersuchungen über die Konstitution des „Böttingerschen Brenztraubensäure-anils“²⁾ war uns eine Reaktion aufgefallen, die dann eintrat, wenn man diese Verbindung, ein Lacton der Formel I, mit Diazomethan in Methanol oder Äthanol umsetzte. Der aus I mit Diazomethan in Äther hervorgehende Methylester II erleidet in Methanol eine umesternde Aufspaltung zum Dimethylester einer substituierten Glutarsäure (III), in Äthanol

¹⁾ Dissertat. Universität Frankfurt a. M. 1955.

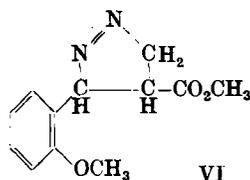
²⁾ Th. Wieland, G. Ohnacker u. R. K. Rothhaupt, Chem. Ber. 88, 633 [1955].

eine solche zum Methyl-äthylester IV, wenn Diazomethan zugegen ist. Auch mit Isopropylalkohol findet eine Aufspaltung zum Methyl-isopropylester V statt.



Lactonringöffnungen mit Diazomethan in Methanol unter Bildung der Methylester der entsprechenden Säuren sind in einigen Fällen beschrieben. So berichteten E. Y. Spencer und G. F. Wright³⁾ über die Bildung von γ -Hydroxy-valeriansäure-methylester aus γ -Valerolacton in Methanol mit ätherischer Diazomethanlösung sowie über einen ähnlichen Verlauf der Umsetzung von Cumarin zum Methylester des Pyrazolinderivats (VI), das durch Anlagerung des Diazokörpers an die Doppelbindung und O-Methylierung des Phenols entstanden war.

An Azlactonen haben H. Fischer und H. J. Hofmann⁴⁾ ebenfalls eine methylierende Aufspaltung mit Diazomethan in Methanol beobachtet. Eine Reaktion, die man wahrscheinlich ebenfalls als Umesterung aufzufassen hat, haben R.



Kuhn und H. W. Ruelius⁵⁾ beschrieben, die nach Behandlung von Glycin in Äthanol-Wasser mit Diazomethan neben Trimethylbetain auch den Äthylester der Aminosäure auffanden. Es liegt hier nahe, eine Reaktion des primär entstandenen Methylesters mit Äthanol unter der aktivierenden Wirkung des Diazomethans anzunehmen, zumal H. Meerwein und G. Hinz⁶⁾ schon 1930 über die Umesterung von Glykolmonoacetat mit CH₂N₂ in Äthanol zu Essigsäure-äthylester und Glykol berichteten und Bredereck und Mitarbb.⁷⁾ vor einiger Zeit die allgemeinere Gültigkeit dieser Reaktion zeigen konnten. Wie in der vorstehenden Mitteilung dieser Autoren ausführlich geschildert wird, erleiden zahlreiche Ester unter ähnlichen Bedingungen in Methanol Umesterung zu den Methylestern, in einzelnen Fällen auch in Äthanol zu den Äthylestern.

Diese Beobachtungen der die Umesterung katalysierenden Wirkung des Diazomethans beziehen sich, wie man sieht, zur Hauptsache auf das Methanol, in Einzelfällen auch auf sein nächstes Homologes. Unsere frühere Beobachtung²⁾ einer Beteiligung auch des *n*-Propanols an solchen Reaktionen veranlaßt uns jetzt, 1. zu prüfen, ob auch noch höhere Alkohole zu dieser Funk-

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **63**, 2017 [1941].

⁴⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **245**, 139 [1937]. ⁵⁾ Chem. Ber. **83**, 428 [1950].

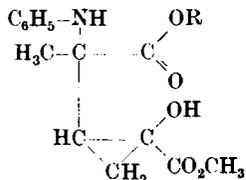
⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **484**, 1 [1930].

⁷⁾ H. Bredereck, R. Sieber u. L. Kamphenkel, Angew. Chem. **67**, 347 [1955].

tion fähig sind, 2. festzustellen, welches Strukturelement eines Esters hierfür vorgegeben sein muß und 3. eine Erklärung für die katalytische Wirkung des Diazomethans zu suchen.

Versuche an Enol-Lactonen

Wir dehnten die Versuche zur Alkoholyse zunächst auf mehrere Alkohole aus, deren Einwirkung in Gegenwart von ätherischer Diazomethanlösung am früheren Studienobjekt (II) untersucht wurde. Zu diesem Zweck wurden je 0.5 g von II in 20 ccm Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, *n*-Propanol und *n*-Butanol gelöst, mit 30 ccm etwa 0.5 *m* ätherischer Diazomethanlösung versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Dabei trat fast in allen Versuchen eine gelinde, einige Stunden anhaltende Stickstoff-Entwicklung auf. Bei den beiden niedersten Alkoholen war die Umesterung nach einigen Stunden beendet. Die höheren Alkohole erforderten Reaktionszeiten von 2–3 Tagen. Das Ergebnis dieser Versuche war, daß in allen Fällen Umesterung des Enol-Lactonrings stattfindet. Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol ergaben die analytisch reinen Diester III, IV und V. Mit *n*-Propanol und *n*-Butanol erhielt man kristallisierte Verbindungen, die über die erwartete analytische Zusammensetzung hinaus noch eine CH₂-Gruppe mehr enthielten. Diese muß man wegen der starken IR-Bande bei 3.4–3.5 μ in Form eines Cyclopropan-Rings (VII, VIII) in den Molekeln unterbringen.



VII: R = *n*-Propyl

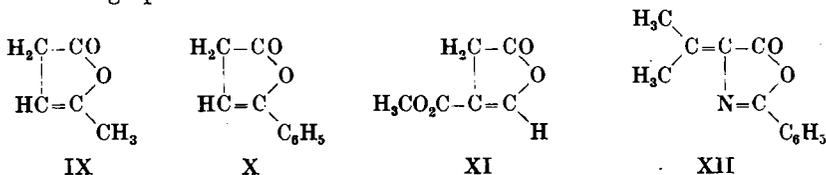
VIII: R = *n*-Butyl

Die Erklärung, warum die Cyclopropanderivate nur in den Ansätzen mit höheren Alkoholen auftreten, ist vielleicht in der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit (geringeren CH₂N₂-Aktivierbarkeit) zu suchen. Deshalb ist hier genügend Zeit zu einer Anlagerung des Diazomethans an die Doppelbindung vorhanden, die anscheinend vor der Ringspaltung einsetzt.

Um die Wirkung des Diazoalkans näher zu erkennen, wurde an II auch ein Versuch mit Diazoäthan in Methanol ausgeführt. In diesem Fall ergab sich als Bestätigung dafür, daß der als Lösungsmittel verwendete Alkohol aktiv in die Reaktion eingeht, die Dimethyl-Verbindung als Endprodukt. Diese Beobachtung stimmt auch mit der von Bredereck und Mitarbb. beschriebenen überein (s. vorangehende Mitteilung).

Wir untersuchten dann, ob auch andere Lactone in Gegenwart von Diazomethan durch Alkohole gespalten werden. Aus sämtlichen Ansätzen mit dem γ -Lacton der α,γ -Dihydroxy- β,β -dimethyl-buttersäure (Glaser-Lacton) oder Cumarin ließen sich keine definierten Ester isolieren. Hingegen reagierte das Enol-Lacton der Lävulinsäure (Angelicalacton, IX) in Methanol + CH₂N₂ glatt zum Lävulinsäure-methylester, mit Äthanol zum entsprechenden Äthylester; beide wurden als Dinitrophenylhydrazon und Semicarbazon isoliert. Die höheren Alkohole zeigten am Angelicalacton keine definierte

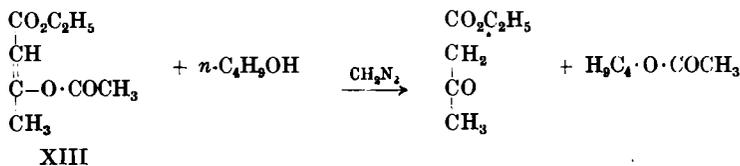
Spaltwirkung. Das dem Angelicalacton analoge γ -Phenyl-crotonlacton (X) und der Aconsäure-methylester (XI), ebenfalls ein Enol-Lacton, ließen sich unter den gleichen Bedingungen nicht definiert aufspalten. Auch einige Azlactone, z. B. XII, konnten nur mit Methanol, nicht aber mit höheren Alkoholen aufgespalten werden.



Es ergibt sich daraus, daß für eine glatt verlaufende Alkohololyse, wie sie beim Enol-Lacton II eintritt, die Anwesenheit eines positivierenden Substituenten am α -C-Atom neben dem Carbonyl notwendig ist.

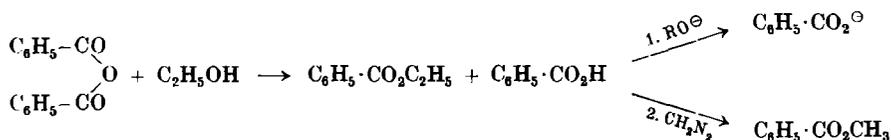
Versuche mit anderen Acylverbindungen

Hatte es sich bisher gezeigt, daß aliphatische Ester⁷⁾ und die meisten cyclischen Acyl-enole (Enol-Lactone) vorzüglich von dem am leichtesten reagierenden Methanol umgeestert werden, so war noch zu untersuchen, ob vielleicht energiereichere Acylverbindungen in der Lage sind, mit höheren, trägeren Alkoholen (in Gegenwart von CH_2N_2) in Reaktion zu treten. Wir versuchten deshalb, ob die Umesterung mit *n*-Butanol am *O*-Acetylacetessigester (XIII) eintritt. Hierzu wurden etwa 5 g dieses offenen Acyl-enols

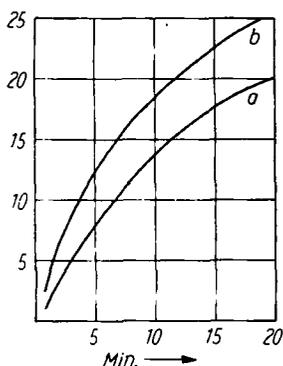


in 20 ccm *n*-Butanol und 60 ccm 0.5 *m* ätherischer Diazomethanlösung über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und dann der Äther bei 18° über eine Kolonne abdestilliert. Das erwartete Butylacetat ließ sich durch Destillation nicht isolieren, da es mit Butanol ein azeotropes Gemisch bildet. Man war deshalb auf eine indirekte Methode zu seinem Nachweis angewiesen, die in der Bestimmung der Verseifungszahl im Destillat bestand. Um die spontane Reaktion von XIII mit *n*-Butanol bei dieser Destillation auszuschließen, wurde vorher das nicht in Reaktion getretene XIII durch eine schonende Verseifung mit der äquivalenten Menge 0.5 *n* NaOH bei 40° entacyliert. Eine partielle Verseifung des interessierenden Butylacetats ließ sich dabei leider nicht ganz vermeiden, so daß dem so erhaltenen Ergebnis nur eingeschränkt eine quantitative Aussage beigemessen werden kann. Es zeigte sich aber deutlich, daß im diazomethan-haltigen Ansatz etwa 20 % des labilen Acetyls zum Butylester umgesetzt waren, während ohne Diazomethan nur 5 % flüchtiger Ester entstanden waren.

Schließlich wurde durch titrimetrische Analyse auch noch an einer besonders reaktiven Acylverbindung, dem Benzoesäure-anhydrid, untersucht, ob die Alkoholyse durch Diazomethan beschleunigt wird.



Die bei der Alkoholyse der Anhydridbindung neben dem Ester entstehende Benzoesäure ändert im Verlauf das p_{H} des Ansatzes, so daß die Geschwindigkeit der Reaktion infolge der Zurückdrängung der Konzentration an wirksamen Äthylationen verlangsamt wird. Man erhält jedoch die wahre Geschwindigkeit der neutralen Alkoholyse, wenn man in Gegenwart eines Indikators kontinuierlich eine eingestellte alkoholische Lauge mit der Geschwindigkeit



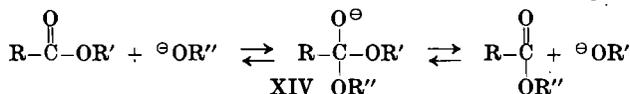
Abbild. 1. Äthanolyse von Benzoesäure-anhydrid bei 2.5°. Ordinate: cem 0.1 *n* alkohol. NaOH (Kurve a) bzw. 0.1 *m* äther. CH₂N₂-Lösung (Kurve b)

zutropft, daß stets ein p_{H} von 6.5–7 erhalten bleibt (Weg 1 in obiger Formelreihe), und den Laugenverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit aufträgt. Eine solche mit Äthanol bei +2.5° erhaltene Kurve findet sich in Abbild. 1 (a). Einen ganz ähnlichen Zeitverlauf nimmt die Alkoholyse, wenn die entstehende Säure kontinuierlich durch Zusatz einer eingestellten ätherischen Diazomethan-Lösung dauernd aus den Reaktionsprodukten entfernt wird (Weg 2) und die gerade eben erhaltene gelbe Farbe des Diazokörpers als Indikator benützt wird. Setzt man aber das Diazomethan von vornherein im Überschuß dem Alkoholyseansatz zu, so kommt es zu einer bedeutend rascheren Alkoholyse (gemessen an der Dauer der Entfärbung), wie Kurve b in Abbild. 1 veranschaulicht. Man

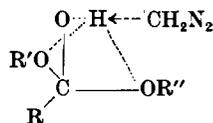
erkennt also auch in diesem Versuch deutlich eine beschleunigende Wirkung der Diazoverbindung auf die Alkoholyse.

Zur Erklärung des Mechanismus dieser Wirkung kann man prinzipiell an eine Aktivierung der Carbonylverbindung oder des Alkohols denken. Da bei allen betrachteten Reaktionen der erste Schritt in der Anlagerung des Alkohols, wohl als RO^\ominus , an den elektrophilen Kohlenstoff der CO-Gruppe besteht, müßte bei einer Aktivierung der Acylverbindung eine Polarisierung des $\text{C}=\text{O}$ durch die Diazoverbindung stattfinden, wie sie etwa durch H^\oplus bei der säurekatalysierten Kondensation des Acetons erzielt wird zu $\text{R}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H} \leftarrow \text{R}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{OH}$. Diazomethan hat aber die Eigenschaften einer Base. Umesterungen unter Basenkatalyse gehören zu den wohlbekannten Reaktionen. Hierbei sieht man die Rolle des Katalysators in einer Vergrößerung der Konzentration an eigentlich reagierenden Alkoholationen nach $\text{ROH} + \text{B}^\ominus \rightleftharpoons \text{RO}^\ominus + \text{HB}$.

Das Übergangszion XIV, das aus dem Ester und dem Alkoholation entsteht, zerfällt unter Bildung des neuen Esters, wonach $R'O^\ominus$ aus HB die Base wieder regeneriert. Im Falle des Diazomethans, das bei der Umesterung nicht stöchiometrisch verbraucht wird, kann es nicht zu einer endgültigen Reaktion mit dem Alkohol kommen, so daß man nur eine Adduktbildung, etwa



metrisch verbraucht wird, kann es nicht zu einer endgültigen Reaktion mit dem Alkohol kommen, so daß man nur eine Adduktbildung, etwa $RO \overset{\delta^\ominus}{\leftarrow} H \overset{\delta^\ominus}{\leftarrow} |CH_2N_2$, annehmen könnte, worin RO , der Alkoholanteil, in seiner nucleophilen Reaktivität gesteigert sein müßte. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung kommen auch die Autoren⁸⁾ der vorstehenden Arbeit. Wir denken ebenfalls daran, daß nicht das oben formulierte Anion (XIV), sondern sein Protonaddukt den Übergangszustand der Umesterungsreaktion im neutralen Medium verkörpert und daß an diesem das Diazomethan in der skizzierten Weise den Protonenübergang vom O zum OR erleichtert, der für die Bildung der Endprodukte, die beiden Ester und Alkohole, aus einem solchen Komplex nötig wäre (s. obestehende Formel).



Beschreibung der Versuche

Alkoholysen des Enol-Lactons II

Je 0,5 g des Lacton-methylesters II wurden in 20 ccm absol. Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, *n*-Propanol und *n*-Butanol gelöst und mit 30 ccm etwa 0,5 *m* ätherischer Diazomethanlösung bei Zimmertemperatur versetzt. Die Ansätze blieben 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich gelinde Stickstoff entwickelte, und wurden dann im Falle der ersten beiden Alkohole über Nacht, sonst zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurde nach Filtrieren das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus dem jeweiligen Alkohol umkristallisiert. Hierbei trat keine nachträgliche Umesterung ein, wie aus den Schmelzpunkten der Rohprodukte hervorging, die nur um 1–2° unter den Schmelzpunkten der Analysenproben lagen. Die Ausbeuten an umkristallisierten Endprodukten lagen durchweg bei etwa 65%.

Schmelzpunkte und Analysenwerte der so erhaltenen Diester sind in Tafel I enthalten.

Tafel I. Schmelzpunkte und Analysenwerte der durch Alkohololyse des Enol-Lactons erhaltenen Diester

Substanz	Schmp.°	ber. %			gef. %		
		C	H	N	C	H	N
Glutarester III C ₁₄ H ₁₇ O ₅ N (259.3)	173	60.20	6.14	5.02	60.70	6.34	5.12
Glutarester IV C ₁₅ H ₁₉ O ₅ N (293.3)	182	61.42	6.53	4.78	61.81	6.84	5.13
Glutarester V C ₁₆ H ₂₁ O ₅ N (307.3)	185	62.52	6.88	4.56	62.51	6.91	4.80
Cyclopropanderivat VII C ₁₇ H ₂₃ O ₅ N (321.4)	164.5	63.53	7.21	4.36	63.20	7.24	4.51
Cyclopropanderivat VIII C ₁₈ H ₂₅ O ₅ N (335.4)	125–126	64.46	7.51	4.18	64.42	7.47	4.78

⁸⁾ H. Bredereck, R. Sieber, L. Kamphenkel u. R. Bamberger, Chem. Ber. 89, 1169 [1956], voranstehend. Siehe dort auch weitere Literatur.

Ein Versuch, der unter gleichen Bedingungen, aber mit Diazoäthan in Methanol ausgeführt wurde, lieferte aus II die Verbindung III. Die umesternde Aufspaltung von II gelang auch mit Triäthylamin (0.5 g Base + 0.5 II) beim Stehenlassen über Nacht, aber nur mit Methanol, nicht mit Äthanol. Pyridin führte auch in Methanol nicht zur Reaktion.

Alkoholyse des γ -Methyl-crotonlactons (Angelicalactons, IX)

1. In Methanol mit Diazomethan: 5.5 g des Lactons wurden in 50 ccm absol. Methanol gelöst und mit 120 ccm etwa 0.5 *m* ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Man ließ 10 Tage im Kühlschrank stehen, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt bei der anschließenden Destillation nach einem geringen Vorlauf 4.1 g eines bei 88°/12 Torr übergehenden Esters. Eine Probe davon wurde mit wäßriger Semicarbazidlösung kurz aufgekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle wurden 2mal aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Schmp. 147°, wie das Semicarbazon des Lävulinsäuremethylesters.

$C_7H_{13}O_3N_3$ (187.2) Ber. C 44.91 H 7.00 N 22.45 Gef. C 45.41 H 7.17 N 22.24

Ebenso wurden einige Tropfen des Esters mit salzsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Der gelbe Niederschlag zeigte nach Umkristallisieren aus Methanol den Schmp. 140°, wie eine authentische Probe.

2. In Äthanol mit Diazomethan: 5.5 g des Lactons wurden mit 50 ccm absol. Äthanol versetzt und wie unter 1. weiterbehandelt. Der so erhaltene Ester ging bei 85–88°/14 Torr über und wog 3.7 g. Obwohl der Schmp. des Semicarbazons auch nach öfterem Umkristallisieren mit 143° um 9° unter dem einer authent. Probe lag, erwiesen die Identität der IR-Spektren und die Analyse das Vorliegen des Lävulinsäure-äthylester-semicarbazons aus.

$C_8H_{15}O_3N_3$ (201.2) Ber. C 47.75 H 7.51 N 20.88 Gef. C 47.69 H 7.50 N 21.22

Das aus dem Ester erhaltene 2.4-Dinitrophenylhydrazon zeigte den Schmp. 101° wie das authentische Präparat. Versuche mit *n*-Propanol und *n*-Butanol lieferten bei der Destillation zur Hauptsache unverändertes Angelicalacton zurück. In Erwartung einer Umsetzung waren zum Vergleich der *n*-Propylester und *n*-Butylester der Lävulinsäure durch 6stdg. Kochen der Säure unter Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure dargestellt worden.

Lävulinsäure-*n*-propylester: Sdp.₁₃ 108°. Schmp. seines Semicarbazons: 120.5°, seines Dinitrophenylhydrazons: 58°.

Lävulinsäure-*n*-butylester: Sdp.₁₃ 121°. Schmp. des Semicarbazons: 104°, des Dinitrophenylhydrazons: 50°.

Alkoholyse von *O*-Acetyl-acetessigester

Es wurden Versuche mit den 5 oben erwähnten Alkoholen vorgenommen, die im Prinzip dasselbe Ergebnis lieferten. Hier sei nur der Versuch in *n*-Butanol beschrieben. 5.13 g *O*-Acetyl-acetessigester wurden mit 20 ccm *n*-Butanol vermischt und mit 60 ccm ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und dann bei 18° i. Vak. vom Äther befreit. Dann wurde nach Zusatz von Bromthymolblau bei 40° unter lebhaftem Schütteln 0.5*n* NaOH in dem Maße zugesetzt, wie der Indikator eben blau gefärbt blieb. Bei dieser Verseifung von unumgesetztem Enolacetat wird auch das entstandene Butylacetat mit angegriffen, so daß bei der nachfolgenden Destillation nicht die gesamte Menge erfaßt wird. Hierzu wurde die wäßr. Base des Verseifungsansatzes mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Na₂SO₄ getrocknet, über eine Kolonne vorsichtig abgedampft (evtl. weitere geringe Esterverluste!) und der Rückstand bei Normaldruck destilliert. Die zwischen 85 und 120° übergehende Fraktion, die das Butylacetat enthielt, wurde mit einem Überschuß von 0.1 *n* methanol. KOH 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und die Verseifungszahl durch Rücktitrieren ermittelt. Man erhielt so einen Wert von ca. 15% Butylacetat, ber. auf die eingesetzte Menge des *O*-Acetyl-acetessigesters. Im Vergleichsversuch ohne Diazomethan betrug diese Menge nur 5%.

Alkoholyse von Benzoesäure-anhydrid

1. Kontinuierliche Titration: 562.1 mg Benzoesäure-anhydrid wurden im Eisbad rasch in 50 ccm absol. Äthanol aufgelöst und sofort mit 0.1 *n* methanol. NaOH (etwa 5% H₂O-haltig) gegen Bromthymolblau kontinuierlich titriert. Hierzu ließ man die Lauge so rasch zutropfen, daß eben die grüne Umschlagsfarbe des Indikators erhalten blieb, und notierte den Stand in der Burette alle 30 Sekunden. Es ergab sich so Kurve a), Abbild. 1.

Ein ganz ähnlicher Verlauf ergab sich für die Alkoholyse, wenn man ätherische Diazomethanolösung im Maße der Entfärbung zum gekühlten Ansatz zulaufen ließ.

2. Entfärbung von im Überschuß zugesetztem Diazomethan: Zu einem Ansatz wie unter 1. (545 mg Benzoesäure-anhydrid) wurde 0.1 *m* ätherische Diazomethanolösung in 5-ccm-Portionen zugesetzt, und zwar immer dann, wenn die Entfärbung noch nicht ganz eingetreten war. Unter solchen Bedingungen ergab sich eine größere Alkoholysegeschwindigkeit, wie in Kurve b), Abbild. 1, dargestellt ist.

173. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Notiz über 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2)

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 27. Januar 1956)

5.6-Benzochinaldin läßt sich sowohl durch Selendioxyd als auch durch katalytische Gasphasenoxydation mit Luft zum 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2) oxydieren. Die Konstitution dieses Aldehyds wird durch Oxydation zur bekannten 5.6-Benzochinaldinsäure bewiesen. Auch das 5.6-Benzochinaldoin-(2) wird beschrieben.

Im Rahmen von weiteren Versuchen zur Oxydation methylsubstituierter Heterocyclen zu den entsprechenden Aldehyden im Anschluß an unsere früheren Beobachtungen¹⁾ haben wir auch 5.6-Benzochinaldin (I) dargestellt und dessen Oxydation zum 5.6-Benzochinolin-aldehyd-(2) (II) studiert. Das von O. Doebner und W. v. Miller²⁾ beschriebene Ausgangsmaterial I gewannen wir in einer etwas abgeänderten Synthese aus β -Naphthylamin und Crotonaldehyd in salzsaurer und Nitrobenzol enthaltender Lösung.

Die Oxydation der Base wurde zunächst mit Selendioxyd in siedendem Toluol durchgeführt. Man erhielt aus diesem Ansatz den Aldehyd II mit 48% Ausbeute als farblose Nadeln vom Schmp. 135°. Die dann versuchte Gasphasenoxydation war wegen der Schwerflüchtigkeit des Ausgangsmaterials schwieriger, führte aber zu befriedigendem Erfolg, wenn wir die Base mit überhitztem Wasserdampf in den Kontaktofen einbrachten.

Es war unschwer zu beweisen, daß II der gesuchte Aldehyd war, denn er ließ sich mit Hydroperoxyd in die von F. Seitz³⁾ beschriebene 5.6-Benzochinaldinsäure (III) vom Schmp. 187° überführen.

¹⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951].

²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1711 [1884].

³⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 261 [1889].