

FRIEDRICH NERDEL, ALBRECHT HEYMONS und HELMUT GANSAU

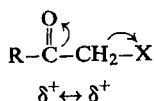
Über die hydrolytische Spaltung der C—C-Bindung in Tris- ω,ω,ω -brommethyl-acetophenonen durch wäßrige Alkalien

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin und der Wissenschaftlichen Abteilung der Riedel-de Haën AG., Berlin-Britz

(Eingegangen am 23. Februar 1957)

Die Darstellung von ω,ω,ω -Tris-brommethyl-acetophenonen (Tribrom-pivalophenonen) wird beschrieben. Bei der Einwirkung von Alkalien wird die C—C-Bindung zwischen der Carbonylgruppe und dem Tris-brommethyl-methyl-Rest unter Bildung aromatischer Carbonsäuren gespalten. Der Mechanismus dieser Reaktion wird diskutiert.

Wie bereits in der vorstehenden Mitteilung¹⁾ erwähnt, reagiert das Tribrom-pivalinsäurechlorid mit allen der Friedel-Craftsschen Reaktion zugänglichen Aromaten unter Bildung der entsprechenden Tris-brommethyl-acetophenone (im weiteren Tribrom-pivalophenone genannt). Diese Ketone sind ebenso wie die anderen Derivate der Tribrom-pivalinsäure gegen Alkalien unbeständig. In allen bisher untersuchten Fällen entsteht bei der Einwirkung auch verdünnter Alkalien die aromatische Carbonsäure in quantitativer Ausbeute, so daß diese Reaktionsfolge zur Einführung der Carboxylgruppe in den aromatischen Kern dienen kann. Dieses Ergebnis spricht für eine hydrolytische Spaltung der C—C-Bindung, wie wir sie bei Chloral²⁾, bei β -Dicarbonylverbindungen³⁾, bei Phenacyl-pyridinium-halogeniden⁴⁾ und verwandten Verbindungen kennen. Das gemeinsame Kennzeichen aller hydrolytisch spaltbaren C—C-Bindungen ist das Vorhandensein nebenstehender Gruppierung,



wobei X eine stark elektronenanziehende Gruppe z. B. Nitro-, Carbonyl-, Carbalkoxygruppe oder auch quartärer Stickstoff bedeutet. Im Falle X = Halogen muß diese Substitution an einem C-Atom 3 mal erfolgen, um die Spaltung zu ermöglichen. Im vor-

liegenden Falle, wo die dreifache Bromsubstitution an drei β -Kohlenstoffatomen erfolgt, ist eine für die Spaltung ausreichende Auflockerung der C—C-Bindung nicht mehr zu erwarten; hier werden also wahrscheinlich andere als die bisher bekannten Effekte verantwortlich sein. Es besteht Anlaß, die Gründe in der allgemeinen Symmetrie des Moleküls zu suchen. Am Stuart-Modell läßt sich zwar eine gewisse Rotationsbehinderung, aber keine ausgesprochen sterische Hinderung erkennen; für eine solche spricht aber das Ausbleiben sämtlicher Carbonylreaktionen. Weder konnten Carbonylderivate dargestellt werden, noch gelang die Addition von Grignard-Verbin-

1) F. NERDEL, A. HEYMONS und H. CROON, Chem. Ber. **91**, 938 [1958].

2) J. LIEBIG, Liebigs Ann. Chem. **1**, 197 [1830].

3) S. z. B. J. WISLICENUS, Liebigs Ann. Chem. **190**, 258 [1878].

4) S. z. B. F. KRÖHNKE, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 604 [1933].

dungen oder die Reduktion nach Meerwein-Ponndorf. Ebenso spricht für eine sterische Hinderung das UV-Spektrum. Die Carbonylbande 240μ ist gegenüber dem Pivalophenon kaum verschoben, aber in ihrer Intensität wesentlich schwächer, was nach G. D. HEDDEN und W. G. BROWN⁵⁾ auf sterische Hinderung deutet. Zur Spaltung befähigte, aber sterisch behinderte Ketone, wie z. B. die ω,ω,ω -Trihalogen-2.4.6-trimethyl-acetophenone, sind nach R. C. FUSON und J. T. WALKER⁶⁾ nicht spaltbar. Ein Vergleich der IR-Spektren des Acetophenons mit denen des Pivalophenons, Tribrom-pivalophenons, *p*-Methoxy-tribrom-pivalophenons und *p*-Brom-tribrom-pivalophenons zeigt, daß alle Pivalophenone weniger konjugiert sind als das Acetophenon. Die CO-Bande des Tribrom-pivalophenons ist mit 1689 cm^{-1} gegenüber dem Pivalophenon mit 1686 cm^{-1} kaum verschoben. Bei *p*-Methoxy-tribrom-pivalophenon (1662 cm^{-1}) wird die Verschiebung allein durch den Einfluß des *p*-Substituenten hervorgerufen. Das *p*-Brom-tribrom-pivalophenon (1695 cm^{-1}) stimmt mit Pivalophenon wieder annähernd überein. Die weiteren Banden zeigen für das vorliegende Problem nichts Wesentliches^{*)}. Hieraus ergibt sich, daß die Bromsubstitution in der CH_3 -Gruppe keinen Einfluß auf den Bindungszustand der Carbonylgruppe hat. Zur Stützung dieses Ergebnisses wurden die Dipolmomente des Tribrom-pivalophenons, *p*-Methoxy- und *p*-Brom-tribrom-pivalophenons mit denen der Acetophenone verglichen.

Tab. 1. Dipolmomente von Acetophenonen und Tribrom-pivalophenonen, gemessen in Benzollösung; die Berechnung erfolgte nach der Methode von LE FÈVRE

Substituent	Acetophenone	Tribrom-pivalophenone
—	2.90 D	3.17 D
<i>p</i> -Br	2.27 D	2.37 D
<i>p</i> -OCH ₃	3.35 D	3.88 D

Wie die Tabelle zeigt, liegt ein übereinstimmendes Verhalten vor. Die geringe Erhöhung gegenüber den Acetophenonen zeigt wieder die etwas geringere Konjugation; eine Veränderung der polaren Struktur der Carbonylgruppe liegt sicher nicht vor. Eine Erklärung für die Spaltung ergab sich erst aus der Identifizierung des zweiten Bruchstückes. Nach der Spaltung liegt sämtliches Brom ionogen vor, bei Verwendung wäßrig-alkoholischer Lauge war der organische Teil uneinheitlich. In absolut alkoholischer Lösung entstand neben Benzoessäureester ein Stoff, der durch Destillation nicht ganz von dem Ester getrennt, aber durch Verseifung leicht gereinigt und als 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(1)⁷⁾ identifiziert werden konnte. Beim Arbeiten in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht ein Gemisch von Äther und Hydroxyverbindung, das schwer zu trennen ist. Ähnliche Beobachtungen machten H. KLEINFELLER und H. STAHRMER⁷⁾ bei der Behandlung von Trichlornitroisobutan mit wäßrigen bzw. wäßrig-alkoholischen Alkalien.

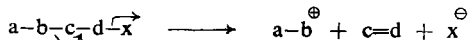
5) J. Amer. chem. Soc. **75**, 3744 [1953]. 6) J. Amer. chem. Soc. **52**, 3269 [1930].

*) Eine Diskussion der Spektren erfolgt später.

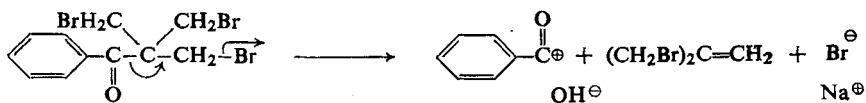
7) H. KLEINFELLER und H. STAHRMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1127 [1933].

MECHANISMUS DER SPALTUNGSREAKTION *)

Die Entstehung des Isobutylenderivats ließe sich gut mit einem Primärangriff auf die $\text{CH}_2\text{-Br}$ -Bindung und Bildung eines dem Neopentyl-Ion ähnlichen Ions erklären. Dem widerspricht aber, daß die Spaltungsgeschwindigkeit⁸⁾ charakteristisch durch Kernsubstituenten beeinflusst wird, was nur durch einen Primärangriff der Carbonylgruppe erklärt werden kann. Wir haben es also mit einer von C. A. GROB⁹⁾ als komplexe Fragmentierung bezeichneten Reaktionsfolge zu tun, deren allgemeines Schema:



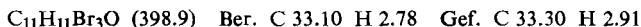
in unserem speziellen Falle durch folgendes Formelbild wiederzugeben ist:



Die Reaktion zeigt eine weitgehende Analogie zu der Decarboxylierung von β -Halogensäuren, z. B. der Entstehung von Bromstyrol aus Zimtsäuredibromid. Hierfür spricht auch, daß die Reaktion nicht auf die Phenone beschränkt ist, sondern, wie in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ gezeigt, auch bei der Carbonsäure und ihren Derivaten auftritt. Das Dibromisobutylen reagiert in normaler Reaktion mit Wasser bzw. Alkohol.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

ω,ω,ω -Tris-brommethyl-acetophenon: 143 g *Tribrom-pivalinsäure-chlorid* in 300 ccm *Benzol* wurden unter Rühren mit zunächst 30 g AlCl_3 versetzt. Nach kurzer Zeit setzte unter gelindem Erwärmen Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach Abklingen der Reaktion wurden weitere 30 g AlCl_3 und nach einigen Min. der Rest eingetragen. Als die HCl -Entwicklung abzuklingen begann, wurde auf dem Wasserbad zunächst langsam, dann bis zum Sieden des Benzols erhitzt. Nach etwa 3 Stdn. wurde das überschüssige Benzol im leichten Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter Eiskühlung mit Eiswasser versetzt. Die salzsaure, wäßrige Lösung wurde vom öligen Reaktionsprodukt abgossen und verworfen. Noch anhaftendes Benzol wurde durch Wasserdampfdestillation entfernt. Nach dem Erkalten erstarrte das *ω,ω,ω -Tris-brommethyl-acetophenon* kristallin. Es wurde zerrieben und aus der doppelten Menge Methanol zweimal umkristallisiert. Feine farblose Nadeln. Sdp._3 190–193°; Schmp. 73°; Ausb. 120 g (75 % d. Th.).



In analoger Weise wurden die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt:

*) Zusatz, eingegangen am 3. 3. 1958.

8) Die Kinetik der Spaltung, die sehr komplex ist, wird noch eingehend untersucht.

9) *Experientia* [Basel] **13**, 126 [1957].

Tab. 2. Tris-brommethyl-methyl-arylketone, $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$

Nr.	R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel	Ber.		Gef.	
					C	H	C	H
1	(<i>p</i>) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	89	75	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$ (412.9)	34.90	3.17	34.89	3.18
2	(<i>p</i>) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	61	30	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ (426.9)	36.60	3.54	36.72	3.76
3	(<i>p</i>) $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	86	45	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{ClO}$ (433.4)	30.05	2.33	30.80	2.60
4	2.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	95	74	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ (426.9)	36.60	3.54	36.61	3.61
5	2.5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3-$	100	70	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ (426.9)	36.60	3.54	36.56	3.72
6	3.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3-$	68	72	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ (426.9)	36.60	3.54	36.62	3.53
7	(<i>p</i>) $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	89	42	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}$ (477.8)	27.65	2.15	28.10	2.12
8	(<i>p</i>) $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	87	63	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_2$ (428.9)	33.60	3.06	33.65	3.22
9	3- $\text{CH}_3\cdot$ 4- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3$	74	30	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_2$ (442.9)	35.20	3.41	35.00	3.41
10	2.4.5-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2-$	118	39	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{O}$ (441.0)	38.15	3.88	38.06	4.10
11	β - C_{10}H_7-	103	60	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}$ (449.0)	40.10	2.92	40.20	2.78
12	4- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\alpha$ - C_{10}H_6-	155	42	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_2$ (479.0)	40.20	3.15	40.40	3.22
13	<i>ar</i> -Tetrahydro- β - C_{10}H_7-	93	60	$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Br}_3\text{O}$ (453.0)	39.80	3.78	39.40	3.90
14	(<i>p</i>) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4-$	150	76	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}$ (475.0)	43.00	3.18	42.90	3.20

Spaltung des ω,ω,ω -Tris-brommethyl-acetophenons mit alkoholischer Natronlauge: 3.89 g (0.01 Mol) Tris-brommethyl-acetophenon wurden in 50 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, mit 10 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt und 15 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wurde ein Teil des Alkohols abdestilliert, der konzentrierte Rückstand mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Die ausgefallene Benzoesäure wurde abgentscht, getrocknet und aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Schmp. 121°; Ausb. 1.12 g (92 % d. Th.). Das abgespaltene Brom wurde argentometrisch quantitativ nachgewiesen.

In gleicher Weise wurden die in Tab. 2 aufgeführten Ketone gespalten (s. Tab. 3).

Tab. 3. Spaltung der Tris-brommethyl-methyl-arylketone der Tab. 2

Keton der Tab. 2 Nr.	g	Säure	Schmp. °C	Ausbeute	
				g	% d. Th.
1	4.13	(<i>p</i>) $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	177	1.26	93.4
2	4.27	(<i>p</i>) $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	112–113	1.35	91
3	4.33	(<i>p</i>) $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	237	1.40	91
7	4.78	(<i>p</i>) $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	250	1.75	87.5
8	4.29	(<i>p</i>) $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	184	1.30	86
4	4.27	2.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	125–126	1.30	88
5	4.27	2.5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	133	1.35	91
6	4.27	3.4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	165	1.33	90
9	4.42	3- $\text{CH}_3\cdot$ 4- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	193–194	1.33	90
10	4.41	2.4.5-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	149	1.50	91
11	4.79	β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$	184	1.65	97
12	4.79	4- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CO}_2\text{H}$	237	1.85	92.5
13	4.53	<i>ar</i> -Tetrahydro- β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$	154	1.70	96.5
14	4.75	(<i>p</i>) $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$	222	1.80	91

Spaltung von ω,ω,ω -Tris-brommethyl-acetophenon mit Natriumalkoholat und Isolierung des 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propens-(1): Zu einer heißen Lösung von 17.3 g Natrium in 400 ccm Alkohol wurden tropfenweise unter Rühren 100 g Tris-brommethyl-acetophenon in

400 ccm Alkohol gegeben. Nachdem $\frac{1}{3}$ der Lösung zur Reaktion gelangt war, begann sich Natriumbromid gallertig auszuscheiden. Nach dem Eintragen des gesamten Ketons wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt und anschließend der Alkohol weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 1 l Wasser versetzt, die sich abscheidende organische Schicht durch zweimaliges Ausschütteln in Äther aufgenommen (Lösung B) und von der wäßr. Lösung (A) abgetrennt.

Lösung A: Durch Titration mit AgNO_3 wurden 56 g (93.2 % d. Th.) abgespaltenes Brom gefunden.

Lösung B: Der Ätherauszug wurde über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend fraktioniert:

1. Sdp._{16–12} 50–90° = 50 g; 2. Sdp.₁₂ 90° = 13 g.

Frakt. 2 bestand aus reinem Benzoesäure-äthylester: Sdp. 211°; n_D^{20} 1.5062.

2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(1): Frakt. 1 war noch ein Gemisch von Benzoesäureester und 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(1). Die Trennung wurde durch Verseifung des Benzoesäureesters und Abtrennung der Benzoesäure erreicht: Das Gemisch wurde mit 30 ccm 20-proz. Natronlauge in 150 ccm Alkohol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und 3 mal ausgeäthert. Nach Trocknen der Lösung und Abdampfen des Äthers wurde fraktioniert: Sdp.₁₂ 53–55°; Sdp.₇₆₀ 160°; n_D^{23} 1.4179; d_4^{23} 0.868. *MR* ber. 41.48; gef. 41.92.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ (144.2) Ber. C 66.70 H 11.20 OC_2H_5 62.7

Gef. C 66.06 H 10.95 OC_2H_5 59.2 Mol.-Gew. 142 (Beckmann)

NIKOLAJ IWANOWITSCH SCHUJKIN und IWAN FEDOROWITSCH BELSKIJ

Notiz über selektive Reduktion von Alkyl- α -furyl-carbinolen in Gegenwart von Palladium

Aus dem Zelinsky-Institut für Organische Chemie der
Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

(Eingegangen am 5. Dezember 1957)

Alkyl-furyl-carbinole werden durch Hydrierung in der Dampfphase in Gegenwart von 10-proz. palladierter Kohle bei 200–260° mit guten Ausbeuten selektiv in die entsprechenden α -Alkyl-furane übergeführt.

Die Hydrierung der Verbindungen vom Typus I, wobei R Alkyl- oder Aryl sein kann, verläuft, wie bekannt, je nach der Art der Katalysatoren und der Struktur der Verbindungen in drei Richtungen:

1. Durch Hydrierung der Furan-Doppelbindungen entstehen Alkohole der Tetrahydrofuranreihe.