

Kurt Schank

Über die thermische Zersetzung nitrosierter Acetessigester

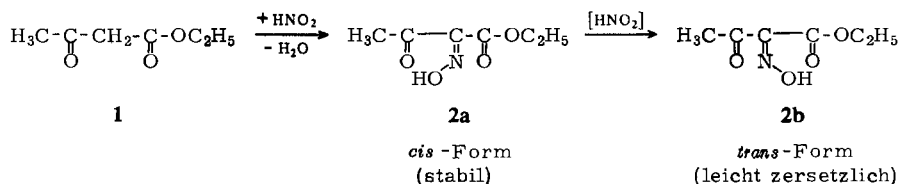
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 16. November 1966)

Acetessigsäure-äthylester wird an der Methylengruppe leicht nitrosiert. Auf die Explosionsgefahr bei der Reinigung des Reaktionsproduktes durch Hochvakuumdestillation wird jedoch nirgendwo hingewiesen. Am tert.-Butylester wird der Zerfallsmechanismus untersucht.

Carbonsäureester tertiärer Alkohole zerfallen beim Erhitzen unter Protonenkatalyse in Umkehrung ihrer Bildungsweise leicht in Carbonsäure und Olefin¹⁾. Den gleichen Zerfall erleiden auch die tert. Ester von β -Ketocarbonsäuren, dem sich im allgemeinen die Decarboxylierung²⁾ anschließt. Für die analoge Spaltung der β -Ketocarbonsäureester prim. und sek. Alkohole sind höhere Temperaturen erforderlich³⁾.

Diese Zersetzlichkeit bleibt auch nach der Nitrosierung erhalten. Jovitschitsch⁴⁾ stellte fest, daß bei der Nitrosierung von Acetessigester mit überschüssiger salpetriger Säure noch leichter Zersetzung eintritt. Angeblich soll ein primärer, stabiler „cis“-Oximinoester **2a** (cis in bezug auf die Carbonylgruppe des Acylrestes) bei der weiteren Einwirkung salpetriger Säure — analog der Umlagerung der Ölsäure in die Elaidinsäure mit dem gleichen Reagens — in den leicht zersetzlichen „trans“-Ester **2b** umgelagert werden:



Bei mehrmaliger sorgfältiger Nacharbeitung der Vorschrift zur Reindarstellung von Isonitroso-acetessigsäure-äthylester⁵⁾ — wobei ein Überschuß an salpetriger Säure verlangt wird — kam es bei der anschließenden Destillation i. Hochvak. bei 150–160° (Badtemp.) jedesmal zur *Explosion*, auch wenn der Druck niedriger als beschrieben gewählt wurde; dabei entstanden größere Mengen *Blausäure*. Die *trans*-Oximino-Gruppe bewirkt vermutlich durch intramolekulare Protonierung der Estergruppe die

1) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 8, S. 419, 534, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

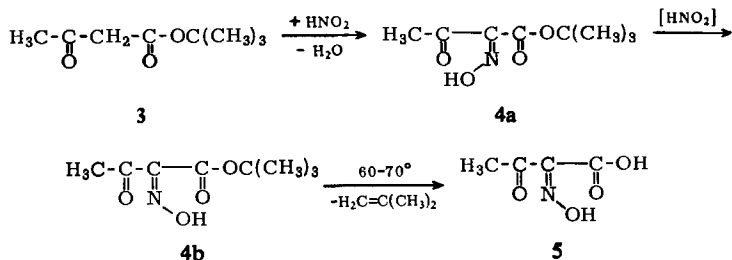
2) G. S. Fonken und W. S. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **74**, 831 (1952); W. H. Putherbaugh, F. W. Swamer und Ch. R. Hauser, ebenda **74**, 3438 (1952).

3) A. C. Cope und G. W. Wood, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3888 (1957).

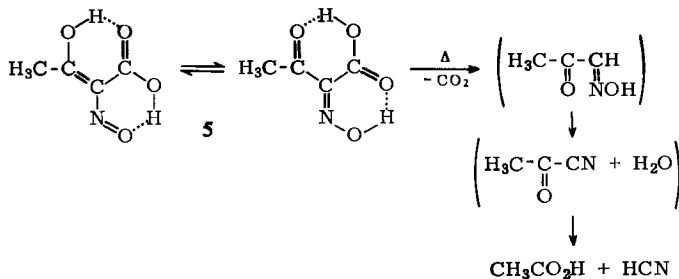
4) M. Z. Jovitschitsch, Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, 2683 (1895).

5) W. M. Rodionow, J. W. Matschinskaja und W. M. Belikow in Synthesen organischer Verbindungen, Bd. I, S. 120, VEB Verlag Technik, Berlin 1959.

spontane Zersetzung bei höherer Temperatur. Aus diesem Grund wurde analog l. c.⁵⁾ der **2b** entsprechende tert.-Butylester **4b**⁶⁾ hergestellt, dessen Thermolyse bei niedriger Temperatur erwartet wurde. Die Spaltung trat bei 60–70° auf, die primär entstehende β -Ketocarbonsäure **5** konnte sogar wider Erwarten in Substanz isoliert werden:



Beim Erwärmen des kristallinen Esters **4b** i. Hochvak. auf 60–70° sublimierte die nach der Desolefinierung entstandene β -Ketocarbonsäure **5** und bildete derbe, farblose Kristalle. Die relative Beständigkeit und die leichte Sublimierbarkeit einerseits, das IR-Spektrum (CH_2Cl_2)^{*} andererseits lassen auf eine naphthoide Doppelchelate-Struktur schließen. Neben verbrücktem OH treten eine Carbonylbande bei 1715, eine C=C- und C=N-Absorption bei 1656 und eine scharfe N=O-Absorption bei 1553/cm auf.



Eine methanolische Lösung von **5** fällt mit wäßrig-methanolischer Kupfer(II)-acetat-Lösung unmittelbar ein olivgrünes, unlösliches Kupfersalz aus. Wurde **5** über den Schmelzpunkt erhitzt, so entstanden Kohlendioxid, Blausäure und Essigsäure. Oximino-aceton wurde als Zwischenprodukt zwar nicht isoliert, ist aber aufgrund der Zerfallsprodukte wahrscheinlich⁷⁾.

Der „cis“-Ester **4a** konnte nicht rein erhalten werden, da er einerseits nach dem Abdestillieren des überschüssigen Acetessigsäure-tert.-butylesters nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, andererseits bei der Hochvak.-Destillation ein kontinuierlicher Druckabfall infolge allmählicher Zersetzung erfolgte. Möglicherweise wurde durch die Temperaturerhöhung eine kontinuierliche Isomerisierung zu **4b** bewirkt, worauf der bekannte Zerfall in gasförmige Folgeprodukte eintrat.

^{*}) Das Spektrum soll in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., veröffentlicht werden.

⁶⁾ Zur Herstellung von Acetessigsäure-tert.-butylester: S.-O. Lawesson, S. Gronwall und R. Sandberg, Org. Syntheses **42**, 28 (1962).

⁷⁾ L. Claisen und O. Manasse, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2194 (1887).

Der Zerfall des „*trans*“-Oximino-acetessigsäure-äthylesters (**2b**) ist analog dem des tert.-Butylesters **4b** anzunehmen. Infolge der größeren Stabilität des Äthylesters liegt die Zersetzungstemp. höher, so daß die intermediäre β -Ketocarbonsäure spontan in gasförmige Spaltprodukte zerfällt. Der stabilere „*cis*“-Äthylester **2a** läßt sich bei möglichst niederem Druck i. Hochvak. gerade noch destillieren; ist jedoch „*trans*“-Äthylester **2b** infolge katalytischer oder thermischer Isomerisierung entstanden, so erfolgt explosive Zersetzung.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Eistert, danke ich für förderndes Interesse.

Beschreibung der Versuche

α -Oximino-acetessigsäure-tert.-butylester (4b): Die Herstellung erfolgte analog der des Äthylesters nach l. c.⁵⁾ aus 94.8 g (0.6 Mol) *Acetessigsäure-tert.-butylester*⁶⁾ in 110 ccm *Eisessig* und 48.3 g (0.7 Mol) *Natriumnitrit*. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde mehrmals mit Wasser und abschließend mit etwas Natriumhydrogencarbonat enthaltendem Wasser durchgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther zuletzt i. Vak. abdestilliert. Es resultierten 87.7 g (78%) **4b** als hochviskoses Öl, das im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure schnell kristallisierte. Aus Petroläther farblose Kristalle, die bei 67–68° unscharf schmolzen (Zers.).

$C_8H_{13}NO_4$ (187.2) Ber. C 51.33 H 7.00 N 7.48 Gef. C 51.30 H 7.04 N 7.40

α -Oximino-acetessigsäure (5): Kristallisiertes **4b** wurde in einer Sublimationsapparatur i. Hochvak. in einem Wasserbad auf 60–70° geheizt (Vorsicht, die am Auspuffstutzen der Ölpumpe austretenden Dämpfe enthalten Blausäure!). Dabei sublimierte das entstandene **5** und schlug sich in farblosen, derben Kristallen am Kühlfinger nieder. Ausb. 40–70%, je nach Badtemp. und Vak. Aus Äther/Petroläther Schmp. 111–112°.

$C_4H_5NO_4$ (131.1) Ber. C 36.65 H 3.84 N 10.69 Gef. C 36.50 H 3.79 N 10.60

[490/66]