

Tabelle 6.

Reaktion von 1 g Mn-Pulver bei Zimmertemperatur mit 100 cm³ entlüfteter NaCN-Lösung.

NaCN m.	Reaktionsdauer Min.	Mn ^I %	$E_{\text{H}}^{\circ} \text{Mn}^{\text{I}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ bei 25° mV	$E_{\text{H}}^{\circ} \text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ bei 25° mV
1,5	5	85,9	-1054	-244,3
1,5	5	89,6	1057	244,0
1,5	10	90,2	1058	244,2
1,5	10	93,8	1056	243,7
2,0	5	92,1	1059	243,9
2,0	10	93,7	1056	244,0
2,0	10	89,2	1058	244,4
2,0	10	94,3	1057	244,1

Zusammenfassung.

Es wurden Versuche über die Reduktion von Cyanomanganat(II) zu Cyanomanganat(I) mit Aluminium und 6-proz. Natriumamalgam beschrieben und die Ausbeuten bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt.

Als neue Methode zur Darstellung von Cyanomanganat(I) wurde die einfache Auflösung von reinem Manganpulver in 1,5–2,0-m. luftfreien Lösungen von Natriumcyanid beschrieben, wobei innerhalb von 10 Min. 0,01–0,04-m. Cyanomanganat(I)-Lösungen von 90–94 % Gehalt erhalten werden konnte.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

284. Über eine neue Methode von β -Ketosäureester-Synthese

von M. Viscontini und N. Merckling.

(29. IX. 52.)

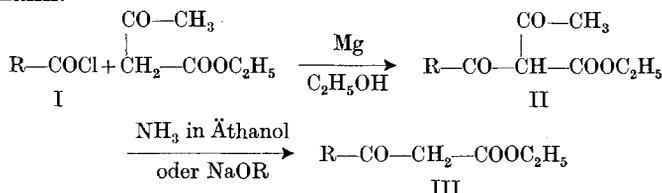
In einer kürzlichen Mitteilung¹⁾ berichteten wir in Anlehnung an das Verfahren von H. Lund²⁾, nach welchem acylierte Malonester gewonnen werden, über eine neue Synthese von Benzoylacetessigester durch Kondensation von Benzoylchlorid mit Acetessigester in Gegenwart von Magnesium und Äthanol. Diese Kondensation von Säurechloriden mit Acetessigester in Gegenwart von Magnesium anstatt Natrium³⁾ haben wir nun an verschiedenen Beispielen untersucht.

¹⁾ M. Viscontini & K. Adank, Helv. 35, 1342 (1952).

²⁾ H. Lund, B. 67, 935 (1934).

³⁾ L. Bouveault & A. Bongert, Bl. [3] 27, 1046, 1089 (1902).:

Die Methode scheint allgemein anwendbar zu sein; die Ausbeuten an Acylacetessigester sind besonders gut (Tab. I). Die nach unserer Vorschrift erhaltenen Produkte II sind meistens so rein, dass man sie ohne Destillation zu den entsprechenden β -Ketosäureestern III spalten kann.



Der Mechanismus der Reaktion zwischen Magnesium-acetessigester und Säurechloriden ist verschieden von demjenigen zwischen Natrium-Acetessigester und Säurechloriden. Die Komplexe bilden sich nur mit Säurechloriden, nicht mit Alkylhalogeniden. Kondensationsversuche mit Benzylchlorid und Allylbromid bei Zimmertemperatur misslangen. Ausserdem sind die Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln ein wenig löslich und enthalten Chlor und Magnesium. Erst beim Behandeln mit wässrigen Säuren werden sie gespalten, und die Acyl-acetessigester werden in Freiheit gesetzt. Weiter ist zu bemerken, dass sich bei unserer Kondensation neben sehr wenig O-Acyl-acetessigester fast nur C-Acyl-acetessigester III bilden.

Tabelle I.

Säurechlorid	Acyl-acetessigester		Analyse			
	Sdp.	Ausbeute	Berechnet		Gefunden	
			C %	H %	C %	H %
Acetylchlorid	92°/12 mm	73%				
iso-Valerylchlorid	116°/14	75%				
Önanthylchlorid	88°/0,07	84%				
Pelargonylchlorid	112°/0,06	86%				
Undecenoylchlorid	131°/0,09	75%	68,91	9,46	68,79	9,51
Laurinoylchlorid	135°/0,01	66%				
Palmitoylchlorid	175°/0,001	56%	71,71	10,87	71,86	11,2
Stearoylchlorid	F:45°	81%	72,75	11,18	73,00	11,2
Bernsteinsäure-methylesterchlorid	97°/0,06	87%				
Chlorkohlensäure-methylester	105°/11	35%				
Phenacetylchlorid	145°/0,1	85%				

Einige der dargestellten Acyl-acetessigester haben wir zu β -Ketosäureestern verseift. Dabei bedienten wir uns sowohl der Methode mit NaOCH_3 nach *Hunsdiecker*¹⁾ als auch der in unserer früheren Mit-

¹⁾ *H. Hunsdiecker, B. 75, 454 (1942).*

teilung erwähnten¹⁾ Säureabspaltung mittels alkoholischen Ammoniaks. Das erste Verfahren ist im allgemeinen einfacher; in gewissen Fällen ist jedoch das zweite vorzuziehen²⁾ (Tab. II).

Tabelle II.
Spaltung zu β -Ketoestern.

	Spaltung mit	Ausbeute	Sdp.
iso-Valerylessigsäure-äthylester	NH ₃	70%	98°/13 mm
Önanthoylessigsäure-äthylester	NH ₃	65%	127°/10
Pelargonylessigsäure-äthylester	NH ₃	51%	102°/0,15
Pelargonylessigsäure-methylester	NaOCH ₃	69%	95°/0,14
Undecenoylessigsäure-äthylester	NH ₃	58%	125–130°/0,1
Laurinoylessigsäure-methylester	NaOCH ₃	74%	90–95°/0,01
Palmitoylessigsäure-methylester	NaOCH ₃	73%	F = 46°
β -Keto adipinsäure-methyl-äthylester . .	NH ₃	52%	90°/0,06
β -Keto adipinsäure-dimethylester . . .	NaOCH ₃	20%	106–108°/0,4
Phenacetyllessigsäure-methylester . . .	NaOCH ₃	70%	125°/3

Darstellung der Acyl-acetessigester II: In einem Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehen ist, lässt man unter Feuchtigkeitsausschluss 2,65 g (0,11 Mol) Magnesiumspäne mit 15 cm³ absolutem Äthanol bei Zimmertemperatur reagieren. Die Reaktion wird mit 0,5 cm³ CCl₄ in Gang gebracht. Sobald sie abklingt, fügt man portionenweise 100 cm³ trockenen Äther hinzu, wobei die Umsetzung mit Magnesium lebhaft weiter vor sich geht. Es wird ohne Kühlung oder Erwärmung so lange gerührt, bis keine Reaktion mehr sichtbar ist (2–3 Std.). Nun fügt man langsam 13 g Acetessigester (0,1 Mol), verdünnt mit 20 cm³ trockenem Äther, unter Eiskühlung und gutem Rühren hinzu. Der weisse Niederschlag löst sich dabei zum Teil auf, und Reste von unangegriffenem Magnesium kommen zum Vorschein. Unter sehr guter Kühlung mit Eis-Salz und starkem Rühren tropft man nun das Säurechlorid (0,1 Mol), gelöst in etwa 20 cm³ Äther, in die Lösung des Magnesium-Komplexes ein. Es fällt ein Niederschlag aus, der je nach dem Säurechlorid ölig oder kristallin sein kann. Wenn alles eingetragen ist, rührt man noch 1 Std. bei Zimmertemperatur und lässt über Nacht stehen. Das Gemisch wird dann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich der Niederschlag langsam auflöst und sich die Ätherschicht abtrennt. Man gibt so lange Schwefelsäure hinzu, bis die wässrige Schicht deutlich sauer reagiert. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, mit NaSO₄ getrocknet und hierauf destilliert.

Bei höheren Acyl-acetessigestern (z. B. Stearoyl-acetessigester) entsteht durch Versetzen mit Schwefelsäure ein dicker Brei, welcher zur vollständigen Entfernung des Magnesiums mit Schwefelsäure gründlich gewaschen werden muss.

Zusammenfassung.

Es wird die neue Methode zur Darstellung von Acyl-acetessigestern aus Acylchloriden und Acetessigester mit Hilfe von Magnesium beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ M. Viscontini & K. Adank, loc. cit.

²⁾ Vgl. auch F. Kögl & C. A. Salemink, R. 71, 783 (1952).