

## 250. Reaktionen des Kohlensuboxids mit Carbonylverbindungen<sup>1)</sup>

von H. Hopff und G. Hegar

(25. VIII. 61)

Keten kann bekanntlich in verschiedener Weise mit Carbonylverbindungen aller Art umgesetzt werden. Kohlensuboxid verhält sich nun in den meisten seiner bisher näher untersuchten Reaktionen, wie z. B. mit Aminen<sup>2-4)</sup> oder Hydroxylverbindungen<sup>3)5)</sup> analog wie das monofunktionelle Keten. Daher lag es nahe, auch Reaktionen des Kohlensuboxids mit Carbonylverbindungen zu untersuchen.

1. *Reaktionen mit Aldehyden.* Keten bildet mit Aldehyden im allgemeinen  $\beta$ -Lactone, welche ihrerseits Ausgangsprodukte für eine Reihe interessanter Umsetzungen sind. Es zeigte sich nun, dass Kohlensuboxid in völlig anderer Weise reagiert.

Bei der Umsetzung von Kohlensuboxid mit Benzaldehyd in Ätherlösung unter Zusatz katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure entstand eine weisse kristalline Neutralsubstanz  $C_{17}H_{12}O_4$  (I), was einer Reaktion von Kohlensuboxid und Benzaldehyd im Molverhältnis 1:2 entsprechen würde.

I liefert bei der katalytischen Hydrierung mit RANEY-Nickel unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff eine Verbindung  $C_{17}H_{14}O_4$  (II). Bei der Oxydation von I und II mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat entstand immer als einziges fassbares Oxydationsprodukt Benzoesäure; es hat somit bei der Reaktion mit Kohlensuboxid keine Substitution am aromatischen Kern stattgefunden.

I lässt sich mit wässrigen Alkalien, aber auch schon durch Kochen mit Wasser, rasch verseifen, wobei neben Benzaldehyd als neutralem Verseifungsprodukt ein öliges, nicht auftrennbares Gemisch verschiedener Säuren entsteht. Das durch Verseifung bestimmte Äquivalentgewicht beträgt 144, also die Hälfte des auf Grund der Summenformel zu erwartenden Molgewichtes. Schliesslich gelang die Isolierung einheitlicher Verseifungsprodukte nach folgender Methode: I wurde in konz. Schwefelsäure gelöst; nach kurzem Stehen wurde die entstandene klare Lösung auf Eis gegossen, wobei ein weisser kristalliner Niederschlag ausfiel. Dieser schmolz nach Umkristallisieren bei  $191^\circ$  (Zers.) und konnte als Benzalmalonsäure identifiziert werden (Analyse, Misch-Smp., Decarboxylierung zu Zimtsäure). Als neutrales Verseifungsprodukt wurde wieder Benzaldehyd erhalten.

Nach derselben Verseifungsmethode lieferte die hydrierte Verbindung II Benzylmalonsäure vom Smp.  $121^\circ$  (decarboxylierbar zu  $\beta$ -Phenylpropionsäure). Das neutrale Verseifungsprodukt war wieder Benzaldehyd.

<sup>1)</sup> Teile aus: G. HEGAR, Dissertation ETH, Zürich, 1961.

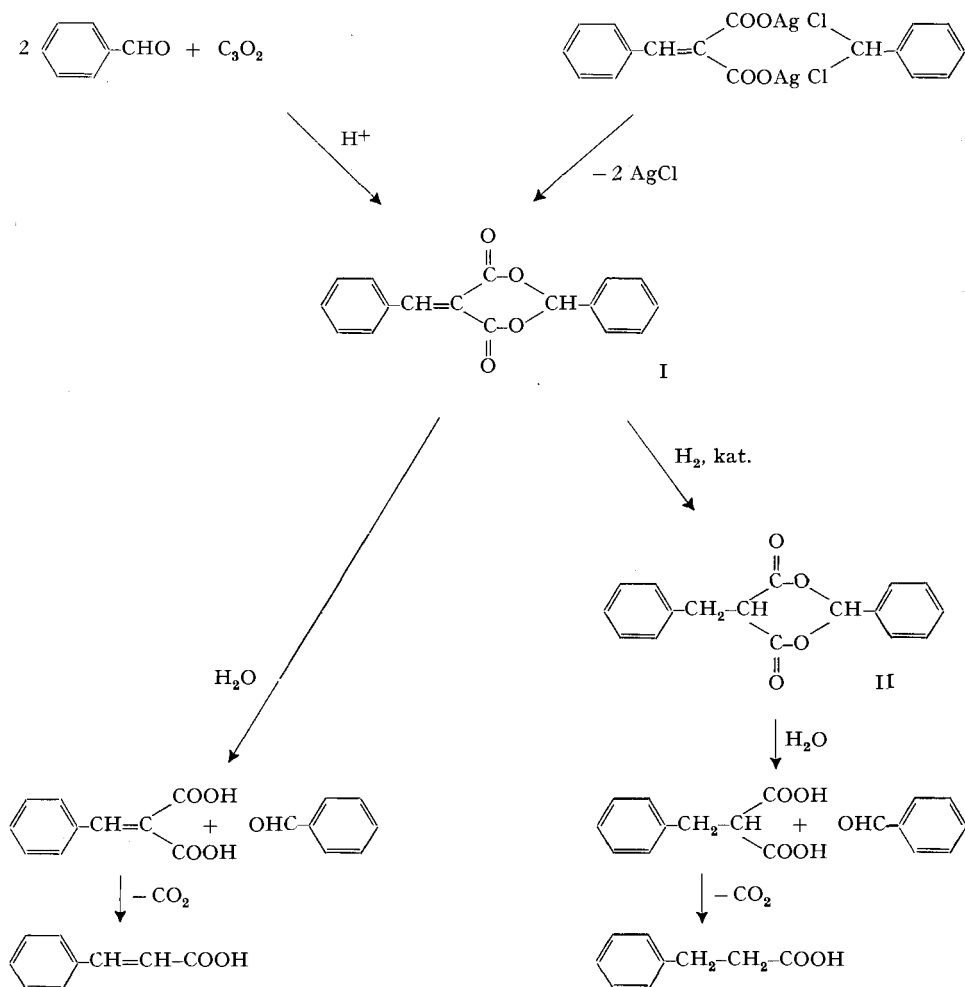
<sup>2)</sup> J. VAN ALPHEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 823 (1924); A. PAUW, *ibid.* **55**, 215 (1936).

<sup>3)</sup> G. HAGELLOCH & E. FEESS, Chem. Ber. **84**, 730 (1951).

<sup>4)</sup> W. W. KORSCHAK *et al.*, Vysomol. Soed. (russ.) **1**, 804 (1959); L. B. DASCHKEWITSCH, Ž. obšč. Chim. **30**, 3840 (1960).

<sup>5)</sup> J. H. BILLMAN *et al.*, Proc. Indiana Acad. Sci. **61**, 126 (1952); L. B. DASCHKEWITSCH, Doklady Akad. Nauk SSSR **132**, 1319 (1960).

Reaktion von Kohlensuboxid mit Benzaldehyd  
Strukturbeweis und Abbauprodukte




Auf Grund dieser Beobachtungen wurde für die Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$  die Struktur I des cyclischen Benzylidenesters der Benzalmalonsäure angenommen (vgl. Formelschema), die durch die Synthese von I aus benzalmalonsaurem Silber mit Benzalchlorid in Benzol bewiesen wurde (Ausbeute 45%, Misch-Smp., Infrarotspektren vgl. Fig. 1). II ist der entsprechende Ester der Benzylmalonsäure.

Die erste Stufe der Reaktion ist wahrscheinlich eine Anlagerung des Katalysators an Kohlensuboxid unter Bildung eines gemischten Schwefelsäureanhydrides. Dessen Methylengruppe kondensiert sich mit Benzaldehyd zum Di-schwefelsäure-Derivat der Benzalmalonsäure, das mit einer weiteren Molekel Benzaldehyd den cyclischen Ester bildet, wobei der Katalysator wieder freigesetzt wird. Bei Verwendung protonenfreier Substanzen, wie Borfluorid, als Katalysator reagiert Kohlensuboxid unter den untersuchten Bedingungen nicht mit Benzaldehyd.

Durch Umsetzung weiterer Aldehyde von aromatischem Typus mit Kohlen-suboxid unter denselben Versuchsbedingungen wurden die analogen cyclischen Malonester der Tabelle 1 erhalten.

Tabelle 1. *Cyclische Malonester R-CH=C(COO)<sub>2</sub>CH-R aus Kohlen-suboxid und Aldehyden R-CHO*

| R =   | Smp. | Ausbeute<br>% | umkristallisiert<br>aus    | Bruttoformel  | Analyse                       |                               |
|---|------|---------------|----------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|
|   |      |               |                            |   | Ber. %                        | Gef. %                        |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -   | 142° | 80,7          | Essigester/<br>Petroläther | C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (I)                  | C 72,84<br>H 4,31<br>O 22,84  | C 72,52<br>H 4,28<br>O 23,12  |
| p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -                                | 191° | 67            | Essigester/<br>Petroläther | C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (III)                | C 74,01<br>H 5,23             | C 73,77<br>H 5,27             |
| p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -  | 216° | 65,5          | Essigester                 | C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (IV) | C 58,47<br>H 2,89<br>Cl 20,31 | C 58,33<br>H 2,68<br>Cl 20,48 |
|  | 140° | 30            | Chloroform                 | C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (V)    | C 53,41<br>H 2,77<br>S 21,94  | C 53,23<br>H 2,80<br>S 21,75  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-   | 157° | 87,5          | Aceton/<br>Petroläther     | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> (VI)                 | C 75,89<br>H 4,85<br>O 19,26  | C 76,04<br>H 4,76<br>O 19,17  |

MICHAEL & WEINER<sup>6)</sup> erhielten aus Malonsäure und Zimtaldehyd in Essigsäureanhydrid in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure mit 55-proz. Ausbeute den Cinnamalmalonsäure-cinnamylidenester, der mit der aus Kohlen-suboxid und Zimtaldehyd erhaltenen Verbindung identisch ist.

In gleicher Weise konnten wir auch aus Benzaldehyd und Malonsäure in Essigsäureanhydrid mit 15-proz. Ausbeute den Benzalmalonsäure-benzylidenester herstellen.

Alle hergestellten cyclischen Malonester liefern bei der Verseifung nach der genannten Methode mit ca. 90-proz. Ausbeute die entsprechenden substituierten Malonsäuren.

Nitrobenzaldehyde reagierten unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht mit Kohlen-suboxid. Bei der Umsetzung mit Furfurol wurde das eingesetzte Kohlen-suboxid polymerisiert; das Furfurol wurde fast quantitativ wiedergewonnen. Dasselbe wurde auch mit Terephthalaldehyd beobachtet.

Im Infrarot zeigen die erhaltenen cyclischen Malonester I und III–VI eine charakteristische Carbonylabsorption in Form einer starken Bande zwischen 1730 und 1750 cm<sup>-1</sup>, der, um ca. 30 cm<sup>-1</sup> gegen kürzere Wellen verschoben, eine Bande von etwas geringerer Intensität vorgelagert ist (vgl. Tabelle 2). Das Spektrum des Benzylmalonsäure-benzylidenesters (II, Fig. 2) zeigt als auffallendsten Unterschied das vollkommene Verschwinden der starken Bande bei 1600 cm<sup>-1</sup>, die für  $\alpha,\beta$ -Konjugation bei Aromaten charakteristisch ist.

<sup>6)</sup> A. MICHAEL & N. WEINER, J. Amer. chem. Soc. 58, 680 (1936).

Tabelle 2. Charakteristische Carbonylabsorptionen der cyclischen Malonester

| Cyclischer Ester                    | I            | III          | IV           | V            | VI           |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Carbonylabsorption $\text{cm}^{-1}$ | 1745<br>1773 | 1740<br>1775 | 1738<br>1780 | 1730<br>1765 | 1740<br>1765 |

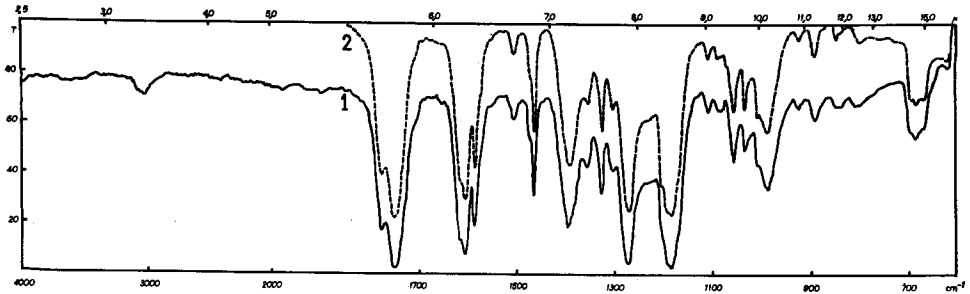


Fig. 1. IR.-Absorptionsspektrum von Benzylmalonsäure-benzylidenester (in Chloroform)  
 Kurve 1: Aus Benzaldehyd und Kohlensuboxid  
 Kurve 2: Aus Silber-benzylmalonat und Benzalchlorid

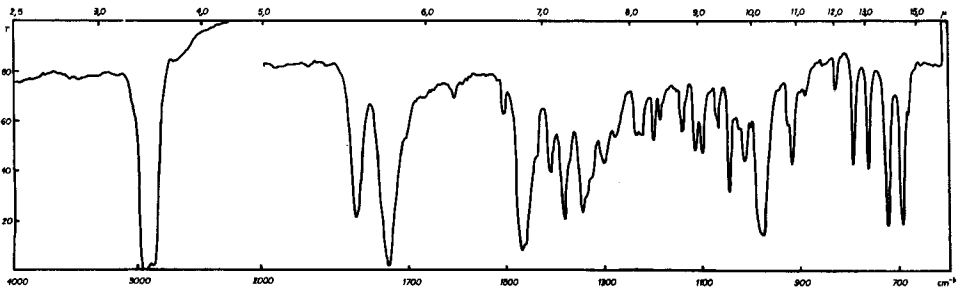
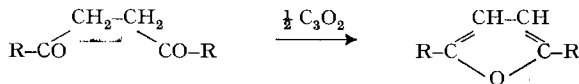


Fig. 2. IR.-Absorptionsspektrum von Benzylmalonsäure-benzylidenester (in Nujol)

2. *Reaktionen mit  $\gamma$ -Diketonen.* Kohlensuboxid reagiert mit Acetylaceton wie Keten, wobei lediglich Wasserabspaltung eintritt unter Bildung des Furanringes aus der Dienolform des Diketons. Unter dem Einfluss katalytischer Mengen konz. Schwefelsäure entsteht dabei schon bei Zimmertemperatur sehr rasch mit 71-proz. Ausbeute 2,5-Dimethylfuran. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen verwandelt Kohlensuboxid im Überschuss Diphenacyl fast quantitativ in 2,5-Diphenylfuran. Die Rohprodukte sind durch geringe Harzmengen verunreinigt, aus denen sich jedoch keine identifizierbaren Nebenprodukte isolieren liessen. Dagegen konnte die durch Wasseranlagerung an Kohlensuboxid entstandene Malonsäure gefasst werden.



Experimenteller Teil<sup>7)</sup>

1. *Herstellung von Kohlensuboxid.* – a) Durch Pyrolyse von Diacetylweinsäureanhydrid<sup>8)</sup>. 100 g Diacetylweinsäureanhydrid wurden in einem mit einer elektrischen Heizwicklung versehenen Reservoir bei 160° flüssig gehalten. Mittels einer Quecksilbertropfvorrichtung wurde es langsam in das Pyrolysenrohr hineingeleitet. Dieses wurde mit einem elektrischen Mantelofen auf 570 bis 580° geheizt. Die nach einer Kontaktzeit von ca. 30 s aus dem Rohr in Form weisser Dämpfe austretenden Gase wurden durch Wasserkühlung von der entstandenen Essigsäure befreit und dann durch zwei Kühlfallen bei –80° geleitet. Das entstandene Kohlensuboxid kondensierte sich fast vollständig in der ersten Kühlfalle. Nach Beendigung der Pyrolyse liess man es langsam in die zweite Kühlfalle hinüberdestillieren, wo es vollkommen farblos und klar erhalten wurde. Neben 57–60 g braun gefärbtem Essigsäurekondensat erhielt man jeweils 12,6–13,6 g destilliertes Kohlensuboxid; aus den nicht kondensierten Restgasen konnte durch Umsetzung mit Anilin noch 0,21–0,35 g Kohlensuboxid als Malonanilid ausgefällt werden. Gesamtausbeute 12,81 bis 13,95 g (40,6 bis 44,2%).

b) Aus Dibrommalonsäuredichlorid<sup>9)</sup>. 60 g Dibrommalonylchlorid in 200 ml trockenem Äther wurden auf 40 g Zinkspäne getropft und der überdestillierende Äther samt Kohlensuboxid bei 0° kondensiert. Der Kohlensuboxidgehalt der Lösung wurde durch Umsetzung eines Teiles der Lösung mit Anilin ermittelt. Man erhielt 10,5 g (77,2%) Kohlensuboxid.

2. *Benzalmalonsäure-benzylidenester (I).* – a) 31,2 g frisch destillierter Benzaldehyd wurden in 100 ml trockenem Äther gelöst und mit 0,5 g konz. Schwefelsäure versetzt. Dazu wurde bei 0° eine Lösung von 10,0 g Kohlensuboxid in 100 ml Äther gegossen und die Mischung in einer Druckflasche bei Zimmertemperatur stengelassen. Bereits nach 1 Std. begann die Abscheidung hellgelber Kristalle an den Gefässwänden. Nach 48stündigem Stehen wurden die Kristalle abfiltriert. Durch Einengen der Ätherlösung wurde noch eine weitere Kristallmenge erhalten. Durch Umkristallisation aus Essigester/Petroläther (Siedebereich 60–90°) erhielt man 32,75 g (80,7%) I, schneeweiße Blättchen vom Smp. 142–143°. Zur Analyse wurde 7mal aus Essigester/Petroläther umkristallisiert und 48 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Smp. 142°; IR.-Absorptionsspektrum in Chloroform vgl. Fig. 1, Kurve 1.

$C_{17}H_{12}O_4$  (280,3) Ber. C 72,84 H 4,31 O 22,84% Gef. C 72,52 H 4,28 O 23,12%

b) 1,45 g fein pulverisiertes Silber-benzalmalonat wurden in 100 ml trockenem Benzol suspendiert. Zur Entfernung allfällig noch vorhandener Feuchtigkeit wurde die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert. Dann wurde 0,6 g Benzalchlorid zugegeben und die Mischung 2 Tage unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde heiss filtriert und das Filtrat eingedampft. Der teilweise kristalline Rückstand wurde heiss in Benzol gelöst. Diese Lösung wurde in der Hitze tropfenweise mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fielen Kristalle vom Smp. 124° aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren erhielt man 0,45 g (45% bezogen auf benzalmalonsäures Silber) I vom Smp. 142°, Misch-Smp. mit dem oben erhaltenen Produkt ohne Depression. IR.-Absorptionsspektrum in Chloroform vgl. Fig. 1, Kurve 2.

c) 84,4 g Benzaldehyd wurden mit 41,6 g Malonsäure gemischt und mit 81,6 g Essigsäureanhydrid versetzt. Unter starker Kühlung wurde 0,5 g konz. Schwefelsäure zuge tropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nun wurde 2 Std. auf dem Dampfbad erwärmt, dann 24 Std. bei 0° stengelassen. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol wurden 16,6 g (14,9%) I vom Smp. 142° erhalten.

3. *Umsetzung mit weiteren Aldehyden* (s. Tabelle 1). Auf dieselbe Art wie bei 2a) wurden auch die anderen Aldehyde mit Kohlensuboxid umgesetzt. Die betr. cyclischen Malonester kristallisierten ebenfalls aus den Reaktionsgemischen aus und wurden analog aufgearbeitet.

4. *Benzylmalonsäure-benzylidenester (II).* 2,0 g Benzalmalonsäure-benzylidenester (I), in 100 ml Essigester gelöst, wurden in Gegenwart von 0,2 g RANEY-Nickel (Aktivität V) 5 Tage unter Wasserstoff bei Normaldruck und Zimmertemperatur geschüttelt. Es wurden 191 Normal-ml Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde durch Abfiltrieren des Katalysators durch Cellit und Eindampfen der Lösung gewonnen. Durch Umkristallisieren aus Essig-

<sup>7)</sup> Alle Smp. sind unkorrigiert.

<sup>8)</sup> E. OTT & K. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 2126 (1922).

<sup>9)</sup> H. STAUDINGER & S. BEREZA, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4465 (1908).

ester/Petroläther wurden 1,2 g (60%) reiner Benzylmalonsäure-benzylidenester (II) erhalten. Zur Analyse gelangte ein 5mal aus Essigester/Petroläther umkristallisiertes und 48 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknetes Produkt vom Smp. 152°. IR.-Absorptionsspektrum in Nujol vgl. Fig. 2.

$C_{17}H_{14}O_4$  (282,3) Ber. C 72,32 H 5,00 O 22,67% Gef. C 72,06 H 5,36 O 22,42%

5. *Verseifung der cyclischen Malonester.* Die Lösung der Ester in der 10fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure wurde 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann goss man sie unter Rühren auf Eis, machte mit Soda alkalisch und extrahierte mit Äther zur Entfernung der Aldehyde. Aus der wieder angesäuerten Lösung extrahierte man die Säuren mit Essigester. Die Aldehyde wurden, soweit sie flüssig waren, als Phenylhydrazone identifiziert, die Dicarbonsäuren wurden durch Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther rein erhalten. Durch Erhitzen der Dicarbonsäuren über ihren Smp. wurden sie meist quantitativ zu den entsprechenden Arylacrylsäuren decarboxyliert.

6. *2,5-Dimethylfuran.* 33,2 g Acetylaceton und 10 g Kohlensuboxid, beide in je 100 ml abs. Äther gelöst, wurden bei 0° zusammengegeben und mit 0,8 g konz. Schwefelsäure versetzt. Nach zweitägigem Stehen in einer Druckflasche wurde die stark sauer reagierende Ätherlösung von etwas Harz abgossen, 3mal mit je 100 ml 2N-Sodalösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad eingedampft. Bei Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit gingen bei 89–93°/721 Torr 19,9 g (71%) 2,5-Dimethylfuran über,  $n_D^{20} = 1,438$ . Zur Identifizierung wurde ein Teil mit Kaliumpermanganat in schlechter Ausbeute zur Furan-2,5-dicarbonsäure oxydiert und diese mit Diazomethan in den Dimethylester, Smp. 109–110° aus Wasser, übergeführt.

7. *2,5-Diphenylfuran.* Die Lösung von 23,8 g Diphenacyl in 100 ml Benzol wurde mit 0,3 g konz. Schwefelsäure versetzt. Bei 0° goss man eine Lösung von 10 g Kohlensuboxid in 100 ml Äther zu und liess 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde die hellgelbe Lösung vom abgeschiedenen Harz abgossen, durch kurzes Aufkochen vom überschüssigen Kohlensuboxid befreit und mit Sodalösung extrahiert. Die neutrale Benzol-Äther-Lösung wurde zur Trockne verdampft, wobei ein Öl zurückblieb, das beim Abkühlen zu einer gelben Kristallmasse erstarrte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 20,2 g (96%) 2,5-Diphenylfuran, Smp. 91°. Durch Erhitzen von Diphenacyl mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° wurde eine Vergleichsprobe erhalten, deren Mischung mit dem durch Reaktion mit Kohlensuboxid erhaltenen Produkt ohne Depression schmolz.

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung U. Wyss und W. MANSER) durchgeführt.

#### SUMMARY

The behaviour of carbon suboxide in reactions with organic carbonyl compounds has been investigated.

With aromatic aldehydes cyclic malonic esters are obtained. These may be saponified to malonic acid derivatives which in turn, after decarboxylation, yield aryl-acrylic acids.  $\gamma$ -Diketones are dehydrated by carbon suboxide to 2,5-disubstituted furans.

Technisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule