

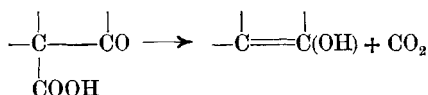
Mitteilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Über die Enolisierung der β -Ketonsäuren und das Ausbleiben ihrer Ketonspaltung infolge der Bredtschen Regel

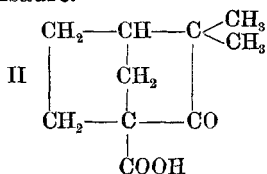
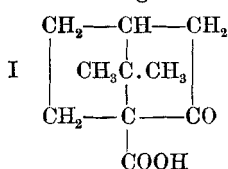
Von J. Bredt

(Eingegangen am 30. März 1937)

In der Komppa-Festschrift (Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Serie A, Tom XXIX, Nr. 2, S. 13; Chem. Zentralbl. 1927, II, 2298) heißt die Überschrift eines von J. Bredt gelieferten Beitrages: „Ist die Beständigkeit der Ketopinsäure ein Sonderfall der Bredtschen Regel und wie verläuft die Ketonspaltung bei β -Ketonsäuren?“ Den Grund für diese Beständigkeit der Ketopinsäure (I) sahen wir in dem Umstand, daß am Brückenkopf eines Sechsrings mit Mesomethylenbrücke keine doppelte Bindung auftreten kann und dadurch eine Enolisierung des CO-Restes nach dem abgekürzten Schema



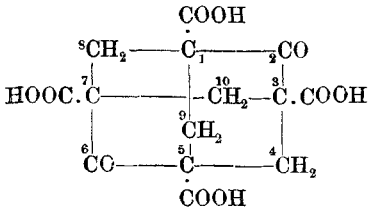
unmöglich wird. Allerdings war damals die Ketopinsäure (I) neben der isomeren Camphenonsäure (II) der einzige Fall solcher Beständigkeit einer β -Ketonsäure.



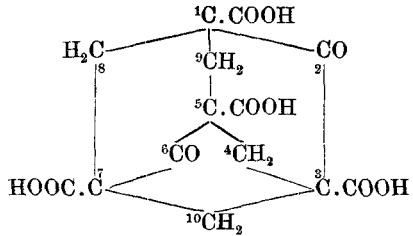
Neuerdings¹⁾ hat Böttger eine organische Verbindung

¹⁾ Ber. 70, 316 (1937).

„diamantoider“ Struktur von der Formel III dargestellt, die ebenso wie Ketopinsäure und Camphenonsäure als β -Keton-säure keine Kohlensäure abspaltet.



III

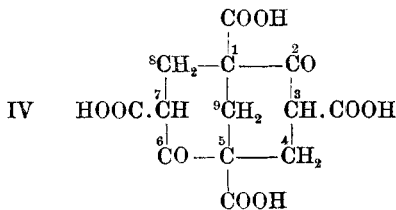


III anders geschrieben

Der Verfasser sagt darüber: „Die Diamantan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) ist für eine β -Keton-säure von ungewöhnlicher Beständigkeit gegen Decarboxylierung. So entsteht sie erstaunlicherweise u. a. beim Verseifen ihres Esters im Rohr bei 175—200° mit stark verdünnter Salzsäure; in einer siedenden Mischung von Eisessig (2 Teile) und konz. Salzsäure (1 Teil) ist sie recht beständig, ja selbst bei ihrem hohen Schmelzpunkt von 345—346° ist die Kohlensäureabgabe durchaus unvollständig.“

Über den Grund dieses für eine β -Keton-säure ungewöhnlichen Verhaltens sagt Böttger: „In welcher Weise die Eigenart des zugrunde liegenden Diamantan-Ringsystems für solche abweichenden Reaktionen verantwortlich zu machen sei, ob seine sterischen Verhältnisse angesichts der ungewöhnlich kompakten und starren Lagerung der Atome, oder ob etwa besondere Stabilitätsverhältnisse infolge der nur geringen herrschenden Spannung maßgebend seien, muß dahingestellt bleiben.“

Dieses Verhalten der genannten diamantoiden Säure erscheint, wenn man die Formel in der Ebene auf dem Papier betrachtet, um so rätselhafter, als die nächst niedere homologue Säure:



IV

aus der jene durch Synthese mittels Methylenbromid dargestellt wurde, nach der schönen Untersuchung ihres Entdeckers Meerwein leicht alle vier Carboxyle als CO_2 abspaltet¹⁾.

Nach den Ausführungen im zweiten Teil der Komppa-Festschrift (a. a. O.) ist das Auftreten der doppelten Bindungen an den Brückenköpfen 1 und 5 der Meerweinschen Bicyclo-[1,3,3]-nonan-dion-(2,6)-tetracarbonsäure-(1,3,5,7) (IV) im Achttring sehr wohl möglich, ebenso an den Kohlenstoffatomen 3 und 7; d. h. die doppelten Bindungen können in dem äußeren Achtring allenthalben auftreten. Wird aber im Modell IV zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 7 eine zweite Mesomethylenbrücke senkrecht zur ersteren geschlagen, so zerfällt der äußere Achttring in vier Sechsringe (III). Wie das räumliche Modell der Formel (III) zeigt, kann aber an keinem Brückenkopf dieser vier Sechsringe die doppelte Bindung auftreten. In dem Modell IV stehen die Valenzen der Kohlenstoffatome 3 und 7, die die Wasserstoffe binden, welche durch die Brücke ersetzt werden sollen, einander zugewendet $\overset{\curvearrowright}{\text{C}} \quad \overset{\curvearrowleft}{\text{C}}$, wenn beide Molekülhälften die Sesselform annehmen. Wird aber die eine Hälfte des Moleküls zur Wannenform umgeklappt, so stehen die eben angeführten Valenzen parallel zu einander $\overset{\curvearrowright}{\text{C}} \quad \overset{\curvearrowright}{\text{C}}$. Die Bildung einer Brücke zwischen ihnen mit Hilfe eines C-Atoms in normaler Tetraederstellung C ist dann nicht möglich. Durch den

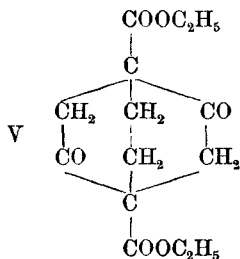


Eintritt einer Doppelbindung in den Achtring wird aber aus einer Molekülhälfte die Wannenform gebildet, so daß die Bildung einer zweiten Brücke nun nicht mehr eintreten kann. Die zweite Brückenbindung und die ungesättigte Bindung schließen sich also hier gegenseitig aus, d. h. die Diamantan-dion-tetracarbonsäure kann in einer ungesättigten Form nicht auftreten. Infolge dessen verhält sich die Diamantan-dion-tetracarbonsäure ebenso wie die Ketopinsäure und die Camphenonsäure, sie ist beständig gegen CO_2 -Abspaltung. Dadurch und durch den Vergleich mit der niederen homologen Säure von Meerwein bestätigt sich von neuem der in der Komppa-Festschrift S. 13 von J. Bredt ausgesprochene Satz:

¹⁾ Dies. Journ. 104, 163 (1922).

„Dieser Umstand würde zu der weiteren Annahme führen, daß β -Ketonsäuren als solche gegen Ketonspaltung ebenso beständig sein können wie γ - und andere Ketonsäuren; daß aber erstere dann mehr oder weniger leicht CO_2 abspalten, wenn ihnen die Möglichkeit geboten ist, vor oder während der CO_2 -Abspaltung in die ungesättigte Enolform überzugehen.“

Ähnlich der diamantoiden β -Ketonsäure mit 4 Sechsringen von Böttger verhält sich eine β -Ketonsäure, welche P. C. Guha schon früher dargestellt hatte (Chem. Zentralbl. II, 1936, 4112). Durch Umsetzung von Na-Succinylo-Bernsteinsäureester mit Äthylenbromid erhielt er eine Verbindung von der Formel (V); die freie Säure, welche beim Verseifen entsteht, ist im Gegensatz zur freien Succinylobernsteinsäure beständig gegen Decarboxylierung. Das spricht für die von Guha angenommene Formel; denn auch



im Bicyclo-[2,2,2]-octan kann ebenfalls an den beiden Brückenköpfen eine ungesättigte Bindung nicht auftreten.