

Über die Umsetzung von α -Brom- β -methoxy-buttersäureester mit Natriummalonester.

Von

O. Brunner und P. Hanke.

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien.

(Eingelangt am 21. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Gelegentlich unserer synthetischen Arbeiten beabsichtigten wir, die (1'-Methoxy)-äthyl-bernsteinsäure darzustellen und brachten zu diesem Zwecke den nach *H. E. Carter und L. F. Ney*¹ dargestellten α -Brom- β -methoxy-buttersäureäthylester mit Natriummalonester zur Reaktion. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab in einer Ausbeute von 93% d. Th. einen unter 14 mm Druck bei 150 bis 152° siedenden *Tri-carbonsäureester*, dessen Analyse jedoch überraschenderweise entgegen der erwarteten Bruttoformel $C_{14}H_{21}O_7$ eindeutig auf die Formel $C_{12}H_{18}O_6$ wies.

Bei der Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge (3 Mol) resultierte eine bei 151° schmelzende Verbindung $C_9H_{12}O_6$, deren Formel durch die Ergebnisse der Elementaranalyse, der Alkoxybestimmung, der Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration mit Lauge und schließlich durch die Analyse des Bleisalzes sichergestellt wurde. Diese Verbindung enthielt zwei Carboxylgruppen; die Alkoxygruppe konnte durch Umsetzung des bei der Aufspaltung mit Jodwasserstoffsäure gebildeten Alkyljodids mit Thioharnstoff und weiters mit Pikrinsäure² zu dem bei 188° schmelzenden Äthylthiuroniumpikrat als Äthoxygruppe identifiziert werden und mußte im Hinblick auf die Ausgangsstoffe in Form einer Carbäthoxygruppe vorliegen. Da die üblichen Reaktionen auf Doppelbindungen negativ ausfielen und solche mithin nicht vorhanden sein konnten, ergab sich zwangsläufig das Vorliegen eines Drei- oder Vierringsystems, von denen das erstere als das wahrscheinlichere angesehen werden konnte.

¹ *H. E. Carter und L. F. Ney*, J. Amer. chem. Soc. 64, 1223 (1942).

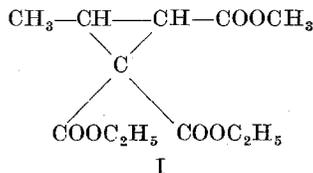
² Vgl. *L. Osterberger*, Dissertation Univ. Wien (1949).

Bei der Klärung der Frage kam uns die Tatsache zu Hilfe, daß seinerzeit *E. Hjelt*³ bei der Umsetzung von α -Chlorcrotonsäureester mit Natriummalonester einen Tricarbonsäureester erhalten hatte, welcher erst nahezu 20 Jahre später von *E. Preisweck*⁴ in seiner Konstitution als *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäuretriäthylester* erkannt worden war.

Die genannten Forscher berichten, daß dieser Tricarbonsäureester bei der Verseifung mit einem geringen Überschuß an Lauge einen *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure-monoäthylester* vom Schmp. 150° ergab, während bei Anwendung eines größeren Überschusses an Lauge die bei 185° schmelzende *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure* resultierte.

Auch der von uns erhaltene Tricarbonsäureester führte in gleicher Weise bei Anwendung der äquimolekularen Menge Lauge zu einem *Monoäthylester* vom Schmp. 151°, bei energischer Verseifung zu einer *Tricarbonsäure* vom Schmp. 185°. Es kann daher an der Identität der Tricarbonsäure und ihres Monoäthylesters mit den von *E. Hjelt* bzw. *E. Preisweck* erhaltenen Produkten nicht gezweifelt werden; bei der Kondensation des α -Brom- β -methoxy-buttersäureesters mit *Natriummalonester* mußte somit unter Abspaltung der Methoxygruppe ein Ester der *3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure* gebildet worden sein.

Einer Aufklärung bedurfte nun nur noch die Tatsache, daß der von uns erhaltene Tricarbonsäureester $C_{12}H_{18}O_6$ gegenüber der Formel des *3-Methyl-cyclopropantricarbonsäure-triäthylesters* einen Mindergehalt von CH_2 aufwies. Analysenwerte und Umsetzungsprodukte ließen keinen Zweifel übrig, daß in ihm ein *3-Methyl-cyclopropantricarbonsäure-monomethyl-diäthylester* vorlag. Er verdankte jedoch seine Entstehung bloß dem Umstande, daß bei der von *H. E. Carter* und *L. F. Ney* beschriebenen Darstellung des α -Brom-2-methoxy-buttersäureäthylesters durch Umsetzung von α,β -Dibrombuttersäureäthylester mit Natriummethylat in absolut-methanolischer Lösung, wie wir besonders deutlich auch am Beispiel des α,β -Dibrombuttersäureisopropylesters zeigen konnten, eine beträchtliche *Umesterung* eintritt, selbst wenn die Reaktionstemperatur bei -5° gehalten wird. Tatsächlich geben die beiden Autoren für den von ihnen dargestellten Ester auch ein Siedintervall von 90—100° (18 mm) an.

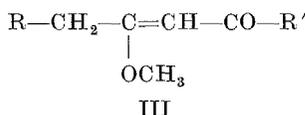
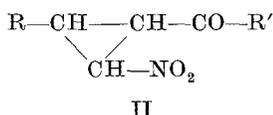


³ *E. Hjelt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2833 (1884).

⁴ *E. Preisweck*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1085 (1903).

Diese Tatsache wie auch der Befund, daß bei der partiellen Verseifung des Tricarbonsäureesters ausschließlich nur ein Monoäthylester resultierte, weisen unserem Tricarbonsäureester die Formel eines *3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylesters* (I) zu.

Im Zusammenhang mit der Bildung des Dreiringsystems möchten wir schließlich noch auf die Arbeiten von *L. I. Smith* und Mitarbeiter⁵ hinweisen, welche umgekehrt bei der Reaktion zwischen Nitrocyclo-



propylketonen (II) und Natriumalkylaten als erstes isolierbares Reaktionsprodukt Enoläther der entsprechenden 1,3-Diketone (III) erhalten konnten.

Experimenteller Teil.

3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylester (I).

Zu einer Lösung von 7,7 g Natrium in 200 ccm absol. Alkohol wurden 53,5 g Malonsäurediäthylester und danach 75 g α -Brom- β -methoxy-buttersäureester, der nach der Vorschrift von *H. E. Carter* und *L. F. Ney*¹ dargestellt worden war, gebracht, $\frac{1}{2}$ Std. im Ölbad zum Sieden erhitzt und sodann in üblicher Weise aufgearbeitet. Es wurden 80 g eines farblosen Öles erhalten, das bei 14 Torr zwischen 150 und 152° überging. Ausbeute 93% d. Th.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 55,80, H 7,02, Alkoxy⁶ 36,05.

Gef. C 55,40, 55,34, H 7,11, 7,08, Alkoxy⁶ 35,90, 35,96.

3-Methyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-1-carbonsäureäthylester.

55 g (0,21 Mol) Tricarbonsäureester wurden in alkohol. Lösung mit 38 g. KOH (0,68 Mol) 2 Stdn. am siedenden Wasserbad verseift. Sofort bei Zusatz der Lauge, besonders aber bei Beginn des Erwärmens, fiel das Kaliumsalz als weißer Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur Lösung versetzt, der Alkohol weitgehend abdestilliert, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 21 g des *Monoäthylesters*, die aus Wasser bzw. Äther-Petroläther umkristallisiert wurden. Aus Wasser große sechseckige Platten, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Schmp. 151°, bei etwa 170° Gasentwicklung.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 50,00, H 5,60, Alkoxy⁶ 14,35,

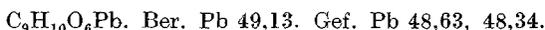
Gef. C 49,87, 50,15, H 5,60, 5,63, Alkoxy⁶ 14,32, 14,33.

⁵ *R. P. Kohler* und *L. I. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **44**, 624 (1922). — *L. I. Smith* und *R. E. Kelly*, *ibid.* **74**, 3300 (1952).

⁶ Als Methoxyl berechnet.

Durch fraktionierte Extraktion mit Äther im Extraktionsapparat wurden aus den Mutterlängen noch weitere 2,5 g Monoäthylester vom Schmp. 151° sowie 16,5 g Tricarbonsäure von Schmp. 184° gewonnen.

Bleisalz. Die wäßr. Lösung des Monoäthylesters wurde mit Bleiacetat-lösung versetzt, wobei sich ein breiiger weißer Niederschlag bildete, der bei weiterem Zusatz von Bleiacetat plötzlich in Lösung ging. Aus dieser Lösung wurde das Bleisalz mit Alkohol gefällt, mit verd. Alkohol gewaschen und getrocknet.



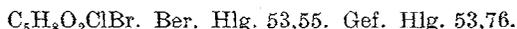
3-Methyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure.

19 g (0,074 Mol) Tricarbonsäureester wurden mit einer alkohol. Lösung von 24 g (0,43 Mol) KOH 3 Stdn. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 13,5 g *Tricarbonsäure*, das sind 97% d. Th. Schmp. (Vak.) 184 bis 185°.

In gleicher Weise konnte auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Lauge der Monoäthylester verseift werden.

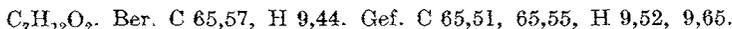
α -Brom- β -methoxybuttersäurechlorid.

Zu 1 Mol roher, sorgfältig getrockneter *α -Brom- β -methoxybuttersäure* wurde unter Erwärmen 1,2 Mol Thionylchlorid zugetropft, sodann 1 Std. am siedenden Wasserbad erhitzt und im Vak. fraktioniert. Sdp.₁₂ 63 bis 64°. Ausbeute 83% d. Th.



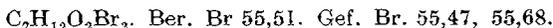
Crotonsäure-isopropylester.

86 g *Crotonsäure* (1 Mol) wurden mit 120 g *Isopropylalkohol* (2 Mol) bei Gegenwart von 10 ml konz. Schwefelsäure durch 10stünd. Kochen verestert. Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet und mehrmals unter Anwendung einer *Raschig*-Kolonnen rektifiziert. Sdp. 145 bis 146,4°. Ausbeute 92 g, das ist 72% d. Th.



α,β -Dibrom-buttersäure-isopropylester.

222,4 g Crotonsäureisopropylester (1,74 Mol) wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung und kräftiger Rührung langsam mit 278 g Brom (1,74 Mol) versetzt, so daß die Temp. zwischen -5° und $+5^\circ$ gehalten werden konnte. Das Reaktionsgemisch wurde im Vak. rektifiziert. Sdp.₁₆ 108,5 bis 109°. Ausbeute 430 g, das ist 99,4% d. Th.



α -Brom- β -methoxy-buttersäure-isopropylester.

429 g Dibrombuttersäure-isopropylester wurden unter lebhaftem Rühren und Eis-Kochsalz-Kühlung bei -5° allmählich mit einer Natriummethylatlösung (43,5 g Na = 1,89 Mol, 750 ml absol. Methanol) innerhalb 1 Std. versetzt, 90 Min. weiter gerührt, wobei die Temp. auf 0° anstieg, und schließlich in ein Gemisch von 75 ml Salzsäure und 1750 g Eis + Wasser eingegossen. Die Esterschicht wurde abgehoben, die wäßr. Schicht ausgeäthert,

über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. über eine *Raschig*-Kolonne fraktioniert. Sdp. I: 82 bis 85° (19 Torr) 42,6 g; II: 85 bis 88° (18 Torr) 77,2 g; III: 88 bis 96° (18 Torr) 109,0 g.

Über die Reduktion von Sulfosäurederivaten mit Bromwasserstoff.

(Kurze Mitteilung.)

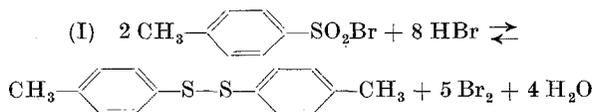
Von

D. Klamann und G. Hofbauer.

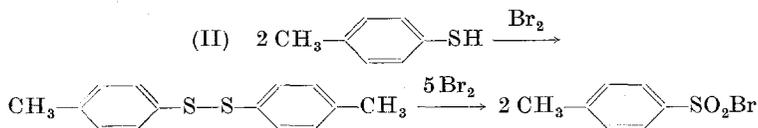
Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 16. Okt. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 30. Okt. 1952.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren auf Sulfamide waren wir vor einiger Zeit gezwungen, die Reaktionsweise von Bromwasserstoff mit Sulfosäurederivaten zu studieren. Nach Arbeiten von *Ohle* und Mitarb.¹ soll bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Arylsulfohalogenide in Eisessiglösung glatte Reduktion zum entsprechenden Diaryldisulfid eintreten (I). Diese Reaktion erschien uns in der von *Ohle*¹ angegebenen Form zweifelhaft, da



einerseits p-Thiokresol im gleichen Lösungsmittel durch Brom über das Disulfid zum Sulfobromid oxydiert werden kann (II) und der hierbei gebildete Bromwasserstoff offenbar nicht hindernd wirkt² und andererseits *K. Fries* und *G. Schürmann*³ angeben, daß sich unter anderem Sulfochloride durch Bromwasserstoff „unter keinen Bedingungen“



reduzieren ließen. Da aber eine eindeutige Klärung dieser Frage für unsere Untersuchungen über Sulfamide notwendig war, haben wir das

¹ *H. Ohle, H. Friedeberg* und *G. Haeseler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2311 (1936). — *H. Ohle* und *G. Haeseler*, ebenda **69**, 2324 (1936).

² *Th. Zincke* und *W. Frohneberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2722 (1909); **43**, 837 (1910).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1195 (1914).