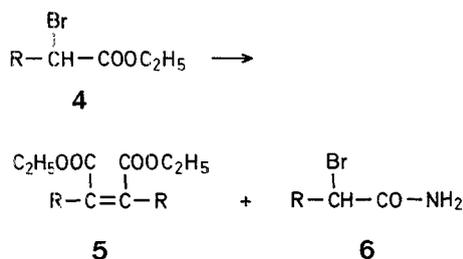


Schema A

Ben. Nach beendeter Zugabe steigerte man die Temperatur kurz auf 100°, kühlte ab, versetzte reichlich mit Wasser und kochte die Mischung 2 h unter Rückfluß. Die Isolierung von **3** erfolgte mittels Wasserdampfdestillation direkt aus dem Ansatz. Die Methode eignet sich gleichfalls zur Herstellung unsymmetrischer Maleinsäuren.

Dennoch erschien uns das vorstehende Verfahren zu aufwendig, und wir erprobten eine kürzlich von Markov³ vorgeschlagene Methode, die **3** durch Behandlung von 2-Brompropionsäureäthylester **4** (R = CH₃) mit Calcium-naphthalid und nachfolgende Verseifung des zunächst gebildeten Dimethylmaleinsäurediäthylesters **5** in 40% Ausbeute zugänglich macht.



Wir zweifelten an dem von Markov angegebenen Radikalmechanismus, und da die Reaktionsbedingungen in größerem Maßstab nicht einzuhalten waren, führten wir die Reaktion lediglich unter Baseneinfluß (NaNH₂, Ca(NH₂)₂) in flüssigem Ammoniak durch. Es resultierte ein 2:1-Gemisch der konfigurationsisomeren Ester **5** in 80% Ausbeute d. Th. Daneben entsteht durch Solvolyse das 2-Brompropionsäureamid **6**, dessen Bildung durch erhöhte Eintropfgeschwindigkeit des Brom-esters **4** zurückgedrängt werden kann. Zur Verseifung von **5** erzielte man die besten Ergebnisse, wenn **5** mit Wasser ca. 6 h auf 230° erhitzt wurde (65% d. Th.).

Unabhängig von unserem Interesse an **3** prüften wir die Verallgemeinerungsfähigkeit des aufgefundenen Verfahrens (Tabelle).

Mit zunehmender Kettenlänge verändert sich das Verhältnis von *cis/trans* nach 1:1. Im gleichen Sinne nimmt die Ausbeute an Diester **5** zugunsten des Amids **6** ab. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß das zweifach geladene Calcium-Ion bei der Reaktion eine koordinierende Rolle spielt.

Synthese von symmetrisch 2,3-dialkyl-substituierten Maleinsäure-Derivaten

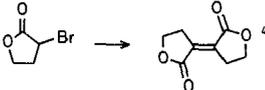
L. JANITSCHKE, W. KREISER*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, D-33 Braunschweig, Schleinitzstraße.

Zur Synthese von Naturstoffen benötigten wir große Mengen Pyrocinchonsäureanhydrid **3** als Edukt¹. Verbindung **3** wurde zunächst in etwa 8 molaren Ansätzen aus Acetessigester nach folgendem Schema A mit 20% Gesamtausbeute gewonnen:

Entsprechend einer Vorschrift von Mistryukov² ließ sich dabei der Monomethylacetessigester (**2**) über den 3-*N,N*-Dimethylaminocrotonester (**1**) frei von Verunreinigungen herstellen und als nicht destilliertes Rohprodukt mit Natriumcyanid in Wasser umsetzen, wobei unter Eiskühlung Schwefelsäure (60%ig) zugetropft wurde. Anschließend ließ man das Rohprodukt bei 75–80° in konz. Schwefelsäure einflie-

Tabelle. Herstellung der Diester **5** und Amide **6**

R	Diester 5 ^a			I.R.	ν cm ⁻¹	Amid 6	
	Ausbeute (%)	<i>cis</i> / <i>trans</i>	Summen- formel ^b			Ausbeute (%)	Fp.
CH ₃	80	2:1	C ₁₀ H ₁₆ O ₄ (200.2)	—	—	20	123°
C ₂ H ₅	51	3:2	C ₁₂ H ₂₀ O ₄ (228.4)	<i>cis</i> <i>trans</i>	1644, 1720 1647, 1726	49	108°
<i>n</i> -C ₃ H ₇	47	5:4	C ₁₄ H ₂₄ O ₄ (256.4)	<i>cis</i> <i>trans</i>	1642, 1722 1647, 1728	53	79°
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	32	53:47	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ (312.5)	<i>cis</i> ^c	1642, 1721	68	58°
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	29	52:48	C ₂₀ H ₃₆ O ₄ (340.5)	<i>cis</i> ^c	1650, 1724	71	53°
	24	—	C ₈ H ₈ O ₄ (233.1)	—	—	—	—

^a Alle Diester fallen als Öle an.

^b Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein (C \pm 0.42%, H \pm 0.13%).

^c Die Trennung der Konfigurationsisomeren gelang nicht vollständig, so daß jeweils nur das *cis*-Isomer rein vorlag.

Pyrocinchonsäureanhydrid (**3**):

Durch Zugabe von Eisen-III-chlorid stellt man aus Calcium (225 g, 5.6 mol) in flüssigem Ammoniak (4 l) das Amid her. Nach Entfärbung der Lösung und erneuter Zugabe von flüss. Ammoniak (3 l) wird der 2-Brom-propionsäureäthylester (980 ml, 1360 g, 7.5 mol) so schnell zugetropft, daß die Reaktionsmischung bei kräftigem Rühren stark schäumt. Zwischenzeitlich muß wiederum Ammoniak (3 l) zugesetzt werden. Nach 2 h wird der größte Teil des Ammoniaks vorsichtig abgedampft, überschüssiges Calciumamid mit Methanol und Wasser zersetzt und der Rückstand schließlich unter Eiskühlung sehr langsam mit konz. Salzsäure angesäuert. Die wäßrige Phase wird mit Äther extrahiert, und nach üblicher Aufarbeitung resultiert ein Estergemisch (591 g, 80% d. Th.), das nach Ausweis des ¹H-N.M.R.-Spektrums zu 67% aus *cis*-Ester **5** besteht.

Die weitere erschöpfende Extraktion der wäßrigen Phase mit Essigester liefert das 2-Brom-propionamid **6** (R = CH₃, 215 g, 20% d. Th., Fp. 123°). Bei den längerkettigen Ausgangsestern **4** fällt **6** bereits in der Ätherphase an und kristallisiert aus dem Rohprodukt, bzw. wird mittels präp. D.C. rein gewonnen.

Das rohe Estergemisch (250 g, 1.24 mol) wird mit Wasser (500 ml) im Nickelautoklaven mit Glaseinsatz 6 h bei ca. 230° gehalten. Nach dem Abkühlen wird ein alkalischer Auszug vorgenommen, dessen Ätherextrakt nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Cyclohexan/Essigester reines **3** (106 g, 65% d. Th.) liefert. Fp. 94–96° (Lit.¹: 96°).

Eingang: 9. Oktober 1975

(überarbeitete Fassung: 11. Dezember 1975)

¹ W. Roser, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **15**, 1319 (1882). Das Material ist auch im Handel erhältlich (Fluka, Aldrich).

² E. A. Mistryukov, *Izv. Akad. Nauk Otd. Khim. Nauk* **8**, 1512 (1961); *C. A.* **56**, 400 (1962).

³ P. Markov, L. Dimitrova, C. Ivanov, *J. Organomet. Chem.* **81**, 1 (1974).

⁴ A. Schmitz, U. Kraatz, F. Korté, *Chem. Ber.* **108**, 1010 (1975).