

Zur Umsetzung von α -Brom- β -methoxy-buttersäureester mit Natriummalonester*.

2. Mitteilung.

Von

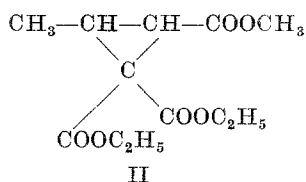
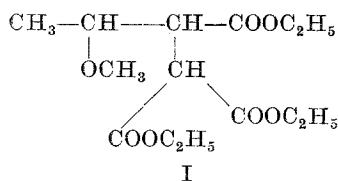
O. Brunner.

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

(Eingelangt am 13. Mai 1954.)

Der Einfluß des Reaktionsmediums auf den Verlauf der Reaktion wird geprüft und die Umsetzung des α -Brom- β -methoxy-buttersäure-methylesters mit einem substituierten Malonester näher untersucht.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde berichtet, daß bei der Umsetzung des nach *H. E. Carter* und *L. F. Ney*² dargestellten α -Brom- β -methoxy-buttersäureäthylesters mit Natriummalonsäurediäthylester nicht der formelmäßig zu erwartende Triäthylester der 3-Methoxy-1,1,2-butantricarbonsäure (I), sondern vielmehr unter Abspaltung des Methoxylrestes und gleichzeitigem Ringschluß der 3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylester (II) resultierte.



Das Auftreten der Methylestergruppe konnten wir hierbei durch eine Umesterung bei der Überführung des 2,3-Dibrombuttersäureäthylesters in den α -Brom- β -methoxy-buttersäureester, die in methylalkohol. Lösung mittels Natriummethylat erfolgte, erklären.

* Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

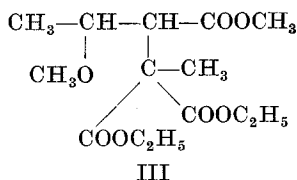
¹ *O. Brunner* und *P. Hanke*, Mh. Chem. **83**, 1485 (1952).

² *H. E. Carter* und *L. F. Ney*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1223 (1942).

Wir haben nun diese Umsetzung einem weiteren Studium unterzogen und dabei, um die erwähnte Möglichkeit einer Umesterung auszuschließen, von vorneherein den *Methylester* der α -Brom- β -methoxy-buttersäure als Ausgangsmaterial gewählt, der in analoger Weise vom Crotonsäuremethylester ausgehend, durch Bromierung und Umsetzung des so gewonnenen 2,3-Dibrombuttersäuremethylesters mit Natriummethylat erhalten wurde.

Zunächst wurde der Einfluß des *Reaktionsmediums* untersucht und an Stelle des polaren Äthanol das unpolare Benzol verwendet. Auch in diesem Falle kam es zur Bildung des 3-Methyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthyl-2-carbonsäuremethylesters, wenngleich in wesentlich schlechterer Ausbeute (46% d. Th. gegen 95% d. Th. in Äthanol). Eine Isolierung einheitlicher Fraktionen aus dem Vorlauf des Reaktionsproduktes gelang nicht.

Die Umsetzung des α -Brom- β -methoxy-buttersäuremethylesters mit Natrium-methylmalonsäurediäthylester, die in absolut-alkoholischer Lösung vorgenommen wurde, führte zu einem Ester, welcher unter 0,35 Torr vollkommen einheitlich bei 140° überging. Sein Äquivalentgewicht wurde zu 97 bestimmt, die Ergebnisse der Elementaranalyse wiesen auf die Formel $C_{14}H_{24}O_7$. Diese Ergebnisse stehen in Einklang und deuten für den erhaltenen Ester auf die Konstitution eines 4-Methoxy-pentan-2,2-dicarbonsäure-diäthyl-3-carbonsäuremethylesters (III).



Schließlich wurde durch Umsetzung des 2,3-Dibrombuttersäureesters mit Natrium-isopropylat die Darstellung des α -Brom- β -isopropoxy-buttersäuremethylesters versucht, hierbei jedoch nur Bromcrotonsäuremethylester erhalten.

Experimenteller Teil.

2,3-Dibrombuttersäuremethylester.

185 g Crotonsäuremethylester wurden unter Rühren bei einer Temp. von — 10 bis 0° im Verlaufe von 1½ Stdn. mit 296 g Brom versetzt. Nach weiterem einstündigem Stehen wurde im Vak. destilliert. Sdp._g: 85,5 bis 87°. Ausbeute 96% d. Th.

α -Brom- β -methoxy-buttersäuremethylester.

Zu 406 g 2,3-Dibrombuttersäuremethylester wurde zwischen — 10 und — 5° eine Lösung von 45 g Natrium in 750 ml absol. Methanol unter kräftigem Rühren langsam zugetropft. Nach 1½stünd. Stehen wurde in eine Mischung

von 75 ml konz. HCl und 1800 ml Wasser eingegossen, ausgeäthert, mit gesättigter CaCl_2 -Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sdp.₁₀: 78°. Ausbeute 259 g, d. i. 75% d. Th.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 37,89. Gef. Br 37,16, 37,31.

Umsetzung mit Natriummalonester.

Zu 6 g Natrium in 300 ml Benzol wurden 40 g *Malonsäurediäthylester* zugegeben und nach beendeter Reaktion 50 g α -Brom- β -methoxy-buttersäuremethylester zugesetzt. Nach 2stünd. Kochen wurde ein Teil des Benzols abdestilliert, der Rest mit Wasser ausgeschüttelt, das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Rückstand im Vak. fraktioniert. Vorlauf Sdp.₁₁: 84 bis 90°; Hauptfraktion (28 g) Sdp.₁₁: 150 bis 151°, das ist 46% d. Th.

Die Verseifung der Hauptfraktion ergab den bei 151° schmelzenden *Monoäthylester* bzw. die bei 184 bis 185° schmelzende *Tricarbonsäure*, die auch bei der Umsetzung in absol.-alkohol. Lösung erhalten worden waren.

Umsetzung mit Methylmalonsäurediäthylester.

41,2 g *Methylmalonsäurediäthylester* wurden mit einer Lösung von 5,45 g Natrium in 150 ml absol. Äthylalkohol umgesetzt und 50 g α -Brom- β -methoxy-buttersäuremethylester zugegeben. Nach 1stünd. Erhitzen im Ölbad wurde in Wasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Vorlauf Sdp.₁₁: 79 bis 100°; Hauptfraktion Sdp._{0,35}: 140° (24 g).

Äquiv.-Gew.-Bestimmung (durch 10stünd. Verseifen mit 0,25 n alkohol. KOH): bei vollständiger Verseifung: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$. Ber. 101,3. Gef. 97,2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_7$. Ber. C 55,23, H 7,95. Gef. C 55,91, H 7,67.

Versuch zur Darstellung des α -Brom- β -isopropoxy-buttersäuremethylesters.

136 g 2,3-Dibrombuttersäuremethylester wurden zwischen — 10 und 0° unter lebhaftem Rühren allmählich im Verlaufe von 2 Stdn. mit einer Kristallsuspension von *Natriumisopropylat* (aus 11,8 g Natrium in 460 ml Isopropylalkohol) versetzt. Nach weiterem 2stünd. Rühren wurde die Temp. auf 16° ansteigen gelassen, in verd. Salzsäure (1 : 10) eingegossen, die Esterphase wiederholt mit gesättigter CaCl_2 -Lösung durchgeschüttelt. Nach Trocknen über CaCl_2 wurde im Vak. destilliert: Fraktion I Sdp.₈: 58 bis 59° (48 g); Fraktion II Sdp.₈: 59 bis 62° (11 g).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 40,16, H 6,32, Br 33,43. Gef. C 33,05, H 3,95.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ Br. Ber. C 33,52, H 3,94.