

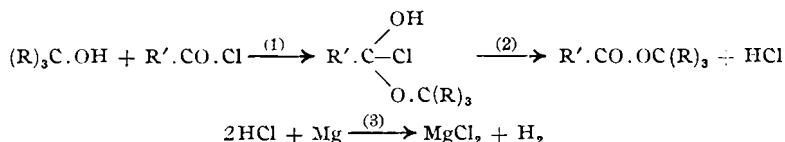
Nach Abdestillieren des Äthers und Benzols wird der zurückgebliebene Ester, wenn er flüssig ist, im Vak. destilliert, wobei er innerhalb von 1—2° ganz rein übergeht. Die festen Ester werden aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert.

Auf diese Weise wurden folgende Phenoester dargestellt: Phenylacetat (Sdp.₈ 75—76°, Ausb. 92%), Phenylpropionat (Sdp.₁₆ 100°, Ausb. 92%), Phenyl-*n*-butyrat (Sdp.₁₃ 106.5°, Ausb. 98%), Phenylessigsäure-phenylester (Schmp. 39—40°, Ausb. 93%), Phenylbenzoat (Schmp. 69—70°, Ausb. 93%), *o*-Kresylacetat (Sdp.₁₂ 93°, Ausb. 98%), *p*-Kresylacetat (Sdp.₁₀ 93°, Ausb. 95%), *o*-Kresyl-*iso*-butyrat (Sdp.₈ 107—108°, Ausb. 98%), Thymolacetat (Sdp.₁₂ 119°, Ausb. 97%), Thymol-*n*-butyrat (Sdp.₈ 128°, Ausb. 97%), *p*-Nitro-phenylacetat (Schmp. 81—82°, Ausb. 96%), Resorcindiacetat (Sdp.₁₂ 153—154°, Ausb. 92%), Hydrochinon-diacetat (Schmp. 119—120°, Ausb. 95%), Phloroglucintriacetat (Schmp. 104—105°, Ausb. 71%), α -Naphthylacetat (Schmp. 46—47°, Ausb. 96%), β -Naphthylacetat (Schmp. 69—70°, Ausb. 96%), α -Naphthyl-*iso*-butyrat (Sdp.₉ 164—166°, Ausb. 93%).

112. Alexander Spassow: Über die Darstellung von Estern aus Alkoholen und Säurechloriden in Gegenwart von Metallen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Sofia.]
(Eingegangen am 12. Mai 1942.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß die Oxygruppe der Alkohole in den meisten Fällen leicht und glatt veresterbar ist, wenn man den Alkohol mit Säurechlorid in Anwesenheit von Magnesium umsetzt. Auch recht schwer esterifizierbare Alkohole, wie die tertiären Alkohole, lassen sich auf diese Weise leicht verestern. Die Reaktion, die in ätherischer Lösung ausgeführt wird, ist gewöhnlich sehr lebhaft und verläuft unter Entwicklung von Wasserstoff. Der Reaktionsverlauf wurde durch folgendes Schema wiedergegeben:



Die Rolle des Magnesiums bei der Reaktion konnte nicht vollkommen aufgeklärt werden. Nach dem oben angegebenen Schema bindet das Magnesium den entstehenden Chlorwasserstoff und beeinflußt dadurch den Reaktionsverlauf in günstigem Sinne. Auf diese Weise kommt die chlorierende und wasserabspaltende Wirkung des Chlorwasserstoffs auf den Alkohol und den gebildeten Ester nicht zur Geltung. Außerdem wird eine spezifische Wirkung des Magnesiums auf die Reaktion vermutet. Diese kann sich z. B. in einer

¹⁾ B. 70, 1926 [1937]; Org. Syntheses 20, 21 [1940]; vergl. a. die vorgehende Mitteilung.

Beschleunigung der Veresterung äußern. Zugleich tritt die wasserabspaltende Wirkung des Säurechlorids, insbesondere auf leicht wasserabspaltende tertiäre Alkohole, in Gegenwart von Magnesium sehr zurück.

Wenn das oben angegebene Schema den richtigen Reaktionsverlauf wiedergibt, könnte man erwarten, daß auch andere Metalle, die in der Elektroaffinitätsreihe dem Magnesium nahe stehen, die gleiche oder vielleicht günstigere Wirkung auf die Reaktion ausüben würden. Es wäre also von Interesse, um die Art der Beteiligung des Magnesiums an der Reaktion zu erklären, und auch von praktischer Bedeutung, solche Metalle aufzusuchen.

In der vorliegenden Arbeit sind in dieser Richtung folgende Metalle untersucht worden: Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Zink.

Die Reaktion wurde bei folgenden Alkoholen verfolgt: Isobutylalkohol, sek. Butylalkohol, tert. Butylalkohol und tert. Amylalkohol. Die Acylierungsversuche wurden mit nachstehenden Säurechloriden ausgeführt: Acetylchlorid (gegen Isobutylalkohol, Isopropylalkohol, sek. Butylalkohol, tert. Butylalkohol und tert. Amylalkohol), *n*-Butyrylchlorid (gegen tert. Butylalkohol und tert. Amylalkohol) und Phenylacetylchlorid (gegen sek. Butylalkohol und tert. Butylalkohol).

Um den Einfluß der untersuchten Metalle auf die Reaktion zu verfolgen, wurde die Ausbeute der in Gegenwart des entsprechenden Metalls dargestellten Ester mit der Esterausbeute beim direkten Acylieren des Alkohols verglichen.

Bei den meisten Metallen verläuft die Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoff und Chlorwasserstoff. Das zeigt, daß die Veresterung gleichzeitig gemäß den Gleichungen (2) und (3) vor sich geht. Bei Aluminium entwickelt sich fast ausschließlich Chlorwasserstoff.

Über die Teilnahme der untersuchten Metalle beim Acylieren der Alkohole mit Säurechloriden und ihren Einfluß auf die Ausbeute der entstehenden Ester läßt sich folgendes sagen: Bei den primären Alkoholen übt im allgemeinen das Metall fast keinen Einfluß auf die Ausbeute des Esters aus. Eine Ausnahme macht Natrium. Hier wurde eine Verminderung der Esterausbeute um etwa 25% beobachtet. Bei den anderen Metallen ist die Ausbeute fast quantitativ (90% und mehr). Sie entspricht fast der Esterausbeute beim direkten Acylieren des Alkohols.

Der Einfluß der untersuchten Metalle auf den Reaktionsverlauf kommt aber deutlich bei den sekundären und insbesondere bei den tertiären Alkoholen zum Ausdruck. Dieser Einfluß ist sehr verschieden, so daß die Esterausbeuten in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Nach der Ausbeute an Ester bei der Reaktion mit oder ohne Metall lassen sich die untersuchten Metalle folgendermaßen gruppieren:

- 1) Metalle, die den Reaktionsverlauf günstig beeinflussen und dadurch die Esterausbeute erhöhen. Zu dieser Gruppe gehören Calcium, Zink (beim Verestern sekundärer Alkohole) und vor allem Magnesium (bei allen Alkoholen).
- 2) Metalle, die eine Verminderung der Esterausbeute verursachen. Eine solche ungünstige Wirkung wurde bei Natrium, bei Zink (bei der Veresterung der tertiären Alkohole) und z. Tl. auch bei Aluminium festgestellt.

Natrium gibt bei allen untersuchten Estern, unabhängig von der Natur des Alkohols und Säurechlorids, eine niedrigere Ausbeute. Die Verminderung der Esterausbeute liegt zwischen 5.0% (beim tert. Amylacetat) und 39.0% (beim tert. Butylacetat).

Der Einfluß des Zinks beim Verestern der sekundären Alkohole ist im allgemeinen günstig. Es wurde eine Erhöhung der Esterausbeute zwischen 5.0% und 17.5% festgestellt. Das Acylieren der tertiären Alkohole in Gegenwart von Zink verläuft aber vollkommen ungünstig. Es wurde eine ganz große Verminderung der Esterausbeute festgestellt, die beim *tert.* Butylalkohol für die untersuchten Ester innerhalb 34.0% und 91.5% liegt. Beim Acetylieren des *tert.* Amylalkohols entstand kein Ester. Statt dessen wurde eine bedeutende Menge von *tert.* Amylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CClC}_2\text{H}_5$, isoliert.

Aluminium übt fast keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus. Doch ist die Esterausbeute in Gegenwart von Aluminium meistens etwas niedriger als beim direkten Acylieren der Alkohole.

Von den untersuchten Metallen sind Calcium und Magnesium die einzigen, die eine Erhöhung der Ausbeute beim Acylieren aller untersuchten sekundären und tertiären Alkohole verursachen. Calcium erweist sich weniger aktiv als Magnesium. Die in seiner Gegenwart erzielten Esterausbeuten übertreffen nicht viel die beim direkten Acylieren. Die Differenz der Esterausbeuten liegt zwischen -4.0% (beim *tert.* Butylbutyrat) und +48.0% (beim *tert.* Butylphenylacetat).

Bei Verwendung von Magnesium aber wurde in allen Fällen eine ganz bedeutende Erhöhung der Esterausbeute festgestellt. Besonders hoch ist sie bei den tertiären Alkoholen. Das ist bemerkenswert, da diese Alkohole im allgemeinen schwer veresterbar sind. Die Ausbeuteerhöhung der in Gegenwart von Magnesium dargestellten Ester der sekundären und tertiären Alkohole liegt zwischen 17.0% (beim *sek.* Butylacetat) und 91.0% (beim *tert.* Butylphenylacetat). Von den untersuchten Metallen beeinflußt also das Magnesium den Reaktionsverlauf am günstigsten. Außerdem ist die praktische Ausführung der Reaktion in Gegenwart von Magnesium, wie auch die Verarbeitung des Reaktionsprodukts, im Vergleich mit anderen Metallen sehr leicht und einfach.

Die Verminderung der Esterausbeute, die in Gegenwart einiger Metalle beobachtet wurde, ist vielleicht durch gewisse Nebenreaktionen zu erklären. Diese können unter Teilnahme der Ausgangsstoffe als auch der Reaktionsprodukte verlaufen. Z. B. tritt in Gegenwart von Natrium Esterkondensation ein; beim Zink ist an eine Bildung von Olefinen oder an ein Chlorieren des Alkohols und Esters zu denken usw. Solche Nebenreaktionen treten beim Calcium und insbesondere beim Magnesium scheinbar nicht ein.

Die Versuche zur Veresterung der Alkohole mittels Säurechloriden in Gegenwart von Metallen wurden unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Nur die Zersetzung des Reaktionsprodukts erfolgte nicht immer in gleicher Weise. Die Versuche wurden mit in 30 g Äther gelösten 0.15 Mol Alkohol ausgeführt. Zu der Lösung werden 0.175 Grammäquiv. Magnesium, Zink oder Aluminium (in Pulverform) oder 0.15 Grammäquiv. Natrium- oder Calcium-Späne zugegeben. Das Säurechlorid wird gewöhnlich in kleinen Überschuß angewandt (0.175 Mol Säurechlorid auf 0.15 Mol Alkohol). Nur beim schwer zersetzbaren Phenylacetylchlorid wurden auf 0.150 Mol Alkohol 0.150 Mol Säurechlorid verwendet. Wenn die Reaktion sehr stürmisch ist (z. B. beim Na, Zn), wird das in 10 g Äther gelöste Säurechlorid zu der Mischung zugetropft. In diesem Fall wird der Alkohol nur mit 20 g Äther verdünnt. Sonst wird das Säurechlorid auf einmal zu der Mischung hinzugefügt. Nachdem

die stürmische Reaktion beendet ist, wird das Gemisch im Wasserbad bei 45—50° erhitzt.

Die Einwirkung dauerte bei allen Alkoholen 2 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde unter Eiskühlung entweder mit Na_2CO_3^- , NH_3^- und NH_4^+ oder NaOH -Lösung oder nur mit Wasser zersetzt und möglichst quantitativ mit Äther ausgezogen. Um den Ester frei von flüchtigen Säuren zu bekommen, wird er aus schwach alkalischer Lösung ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Aus dem Rückstand wird der Ester quantitativ gewonnen, indem man ihn destilliert und in einem ziemlich weiten Intervall (15—20° um den Siedepunkt) auffängt. Die Reinheit und Ausbeute des so dargestellten Esters wird titrimetrisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in folgenden Tafeln zusammengefaßt.

Bei der Reaktion angewandtes Metall	Reinheit des Esters in %	Esterausbeute in %	Umgerechnete Ausbeute *) in %	Differenz bis 100 %
I. Primäre Alkohole.				
Isobutylacetat				
Na	82.8	69.0	74.0	— 26.0
Ca	92.3	90.0	96.5	+ 3.5
Mg	97.4	92.5	99.0	— 1.0
Zn	98.6	92.5	99.0	— 1.0
Al.....	95.4	92.5	99.0	+ 1.0
Ohne Metall.....	97.8	93.5	100	—
II. Sekundäre Alkohole				
Isopropylacetat				
Na	93.5	49.0	81.5	— 18.5
Ca	82.5	64.0	106.5	+ 6.5
Mg	93.8	79.5	132.5	+ 32.5
Zn	93.9	70.5	117.5	+ 17.5
Al.....	90.3	58.5	97.5	— 2.5
Ohne Metall.....	94.5	60.0	100	—
sek. Butylacetat				
Na	79.5	58.0	72.5	— 27.5
Ca	87.7	83.0	103.5	+ 3.5
Mg	97.1	93.5	117.0	+ 17.0
Zn	96.2	84.0	105.0	+ 5.0
Al.....	96.0	76.5	95.5	+ 4.5
Ohne Metall.....	95.1	80.0	100	—
sek. Butylphenylacetat				
Na	90.9	54.5	80.5	— 19.5
Ca	95.8	72.0	106.0	+ 6.0
Mg	94.8	84.5	124.0	+ 24.0
Zn	93.5	70.5	103.5	— 3.5
Al.....	92.9	66.5	98.0	— 2.0
Ohne Metall.....	95.1	68.0	100	—

*) Als „umgerechnete Ausbeute“ wird hier die Ausbeute an Ester, dargestellt in Gegenwart des betreffenden Metalls, bezogen auf die Esterausbeute beim direkten (ohne Metall) Acylieren des Alkohols bezeichnet.

Bei der Reaktion angewandtes Metall	Reinheit des Esters in %	Esterausbeute in %	Umgerechnete Ausbeute*) in %	Differenz bis 100 %
---	--------------------------------	-----------------------	------------------------------------	------------------------

III. Tertiäre Alkohole.

tert. Butylacetat

Na	74.5	26.0	61.0	—39.0
Ca	86.0	49.0	115.0	+15.0
Mg	94.4	72.5	170.5	+70.5
Zn	—	6.5	15.5	—84.5
Al.....	90.2	42.0	99.0	— 1.0
Ohne Metall.....	90.5	42.5	100	—

2. *tert.* Butyl-*n*-butyrat

Na	85.4	41.0	83.5	—16.5
Ca	92.1	47.0	96.0	— 4.0
Mg	94.8	71.5	146.0	+46.0
Zn	—	4.5	8.5	—91.5
Al.....	90.1	47.0	96.0	— 4.0
Ohne Metall.....	86.2	49.0	100	—

3. *tert.* Butylphenylacetat

Na	95.5	21.0	72.5	—27.5
Ca	95.3	43.0	148.0	+48.0
Mg	96.7	55.5	191.0	+91.0
Zn	99.1	18.5	66.0	—34.0
Al.....	93.3	27.0	93.0	— 7.0
Ohne Metall.....	94.3	29.0	100	—

4. *tert.* Amylacetat

Na	59.2	39.0	95.0	— 5.0
Ca	87.4	49.5	120.0	+20.0
Mg	89.1	64.5	157.0	+57.0
Zn	—	0.0	—	—
Al.....	74.7	38.5	94.0	— 6.0
Ohne Metall.....	83.3	41.0	100	—

5. *tert.* Amyl-*n*-butyrat

Na	90.1	50.5	81.5	—18.5
Ca	90.4	67.0	108.0	+ 8.0
Mg	92.6	78.5	126.5	+26.5
Zn	—	10.5	17.0	—83.0
Al.....	91.1	58.5	94.5	— 5.5
Ohne Metall.....	90.1	62.0	100	—

Um den käuflichen *tert.* Butylalkohol zu entwässern, wird er über frisch getrocknetem CuSO_4 geschrüttelt, das Gemisch rasch abfiltriert und mit einer Widmer-Kolonne fraktioniert. Nach einem kleinen Vorlauf geht der Alkohol bei $79.5-80.5^\circ$ über und krystallisiert teilweise schon im Kühler aus. Zur Entfernung der letzten Spuren Wasser destilliert man ihn über $1/100$ seines Gewichts an metallischem Natrium nach de Forcrand²⁾ ab.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1034 [1903].