

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Über die Herstellung einiger Säureester, II

Von F. Adickes

(Eingegangen am 23. März 1936)

Von den für verschiedene Zwecke benötigten Estern, über deren Herstellung im folgenden¹⁾ berichtet wird, sind schon bekannt: der Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester, Fluoren-9-carbonsäure-äthylester, Ameisensäure-propylester und Phthalsäure-dibenzylester. Unbekannt waren: der α, α -Diphenyl-äthylen- β, β -dicarbonsäure-diäthylester und Phenylmethan-tricarbonsäure-trimethylester. Die Absicht, den p-Toluyll-fluorenyl-9-sulfon-9-carbonsäure-äthylester herzustellen, mißlang. Hierbei wurde ein Herstellungsverfahren für 9-Bromfluoren ausprobiert und das unbekannte p-Toluyll-fluorenyl-9-sulfon bereitet, das mit Natrium oder Kalium und Chlorkohlensäureester aber nur das unveränderte Sulfon zurückgewinnen ließ. Ebenso wenig setzte sich Natrium- oder Kalium-Methandisulfonsäure-diphenylester-carbonsäure-methylester mit Chlorameisensäure-ester um. Auch gelang es nicht, die Enolate des Fluoren-9-carbonsäureesters oder Methantricarbonsäure-esters mit p-Toluyllsulfocchlorid oder Chlorsulfonsäure-ester in der gewünschten Richtung reagieren zu lassen. Ebenso wenig ließen sich Brommethan-tricarbonsäure-ester, Phenylbrommalonsäure-ester oder 9-Bromfluorenyl-9-glyoxylsäure-ester mit p-toluyllsulfinsaurem Natrium umsetzen, so daß bisher noch kein Carbonsäureester mit einer Sulfon- oder Sulfonsäure-ester-gruppe am quartären aromatisch substituierten α -Kohlenstoffatom hergestellt werden konnte.

Soweit ich die Ausführung der Versuche Mitarbeitern zu verdanken habe, sind diese in den Überschriften genannt. Der

¹⁾ 1. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 130, 163 (1931).

J. Liebig-Gesellschaft, der I. G. Farbenindustrie A.-G. und der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften sei für ihre Unterstützung Dank gesagt.

Äthylen-tetracarbonsäure-tetraäthylester

Um eine höhere Ausbeute zu erhalten, wurde der Ester statt nach dem schon im Schrifttum beschriebenen Verfahren¹⁾ aus Dibrom-malonester und Natrium-malonester mit darauffolgender Abspaltung des 2. Mols Bromwasserstoff durch Pottasche oder Natrium-äthylcarbonat hergestellt. Mit Ausnahme von einem Ansatz mit 68% Ausbeute wurden aber die der bekannten Verfahren von 55—60% nicht wesentlich übertroffen.

66 g Dibrom-malonester wurden zu Natrium-malonester, der aus 4,6 g pulverisiertem Natrium und 33,4 g Malonester in 300 ccm absolutem Äther hergestellt war, auf einmal unter Wasserkühlung zugegeben. Nach 2 Stunden wurden 20 g Pottasche zugegeben, der Äther abgedampft und durch 200 ccm Benzol ersetzt. Dann wurde 6 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Der Ersatz der Pottasche durch Natrium-äthylcarbonat ergab keine wesentliche Ausbeutesteigerung. Nach dem Filtrieren und Einengen krystallisierte ein Teil des Esters. Die Mutterlaugen wurden im Vakuum fraktioniert destilliert.

Fluoren-9-carbonsäure-äthylester

Die von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich freundlicherweise zu verbilligtem Preis überlassene, noch unreine Säure wurde durch Lösen in heißer Natronlauge in das ziemlich schwer lösliche Natriumsalz übergeführt und durch dessen Zerlegung rein weiß gewonnen. Aus dem gelöst gebliebenen Teil des Salzes ließ sich die Säure durch fraktionierte Ausfällung ebenfalls rein erhalten.

Die Veresterung wurde, was auch bei der Herstellung der Äthylester anderer hoch siedender, gegen konz. Schwefelsäure als Katalysator unempfindlicher Säuren ein vorteilhaftes Verfahren sein dürfte, in einem Claisenkolben mit hoch angesetztem

¹⁾ B. B. Corson u. W. L. Benson, Chem. Zentralbl. 1931, I, 2991; Organic Syntheses 11, 36 (1931). Aus Brom-malonester und Soda; G. Mignonac u. O. W. Rambeck, Chem. Zentralbl. 1929, II, 718; Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1298. Aus Natrium-malonester und Bromcyan.

Dampfabflußrohr und in das Zweigrohr eingestellter Glasbandspirale am absteigenden Kühler so ausgeführt, daß zunächst 50 g Säure mit 150 ccm absolutem Äthanol (rund 3 Mol.) und 1 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Wasserbad gerade so zum Sieden erhitzt wurden, daß nichts abdestillierte. Dann wurden 50 ccm Benzol zugegeben und das bei der Veresterung entstandene Wasser als ternäres Gemisch abdestilliert (64,8°). Darauf wurde wieder 2 Stunden ohne zu destillieren erhitzt und nun erneut nach Zugabe von 50 ccm Benzol das Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt und so ein drittes Mal, worauf Alkohol und Benzol abdestilliert wurden.

Das gesammelte Alkohol-Benzol-Wassergemisch läßt sich leicht vom Wasser befreien und so immer wieder für Veresterungen verwenden, wobei der jeweilige Alkoholgehalt genau genug durch Verdünnen mit viel Wasser im Meßzylinder festzustellen ist.

Der Esterrückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Bicarbonatlösung von Säure befreit usw. Zum Umkrystallisieren wurde in möglichst wenig Äther gelöst und in Petroläther vom Sdp. 75—95° eingegossen. Die Ausbeute betrug 90% an umkrystallisiertem Ester. Bei Verwendung der ungereinigten Säure war der Ester nicht ohne Vakuum-, besser Hochvakuumdestillation rein zu erhalten.

Den Ester durch Kondensation von Fluoren mit Kohlensäureester herzustellen gelang nicht.

In entsprechender Weise stellten wir den Dichloressigsäureester aus der Säure mit 85% Ausbeute her.

Ameisensäure-propylester (Dr. v. Heßling)

Nach der Lage der Siedepunkte mußte der im Verestergleichgewicht gebildete Ester fortlaufend abzudestillieren sein, was sich auch trotz seiner niedriger siedenden azeotropischen Gemische¹⁾ mit Wasser und Propanol durchführen ließ.

300 g Propylalkohol, 305 g wasserfreie Ameisensäure (30% Überschuß, um die Verunreinigung des Esters mit dem azeotropischen Ester-Alkohol-Gemisch vom Sdp. 80,6° möglichst zu vermeiden) und 70 g wasserfreies Natriumformiat wurden in einem Kolben mit langsam auf 70° geheizter Kolonne er-

¹⁾ Théo Hamotte, Chem. Zentralbl. 1926, II, 742; Bull. Soc. chim. Belgique 35, 85.

hitzt und destilliert. Die von 70—75° übergehenden azeotropischen Gemische von Ester und Wasser und von Ester, Wasser und Alkohol trennten sich in zwei Schichten. Der Ester wurde abgetrennt, über Pottasche getrocknet und entsäuert. Nochmals rektifiziert waren es 330 g vom Sdp. 79,5 bis 80,5°, also 75% d. Th. Ein Ansatz mit 90 g Calciumchlorid statt des Natriumformiates ergab nur 60% Reinausbeute.

Man kann auch von 90-prozent. Ameisensäure ausgehen, die berechnete Menge Propylalkohol zugeben und durch Destillation der azeotropischen Gemische die Beseitigung des Wassers aus dem Gleichgewicht erreichen¹⁾, indem man den gebildeten abgetrennten Propylester immer wieder zurückgibt. So wurden aus 275 g 90-prozent. Ameisensäure und 282 g Propylalkohol nach Abdestillieren von insgesamt 600 g Ester und 58 g wäßriger Schicht (in 3 Portionen) bei der letzten Destillation 377 g Ester roh und 34 g wäßrige Schicht erhalten. Es ergab sich eine Reinausbeute von 74%. Da das azeotropische Gemisch Ester-Alkohol-Wasser (82—5—13%) den niedrigsten Siedepunkt hat (70,8°), geht ein Teil des Propanols in die wäßrige Schicht und der Veresterung verloren.

Phthalsäure-dibenzylester (Dr. W. Simson)

Die Lage der Siedepunkte mußte ein Abdestillieren des im Gleichgewicht Säure + Alkohol = Ester + Wasser gebildeten Wassers ermöglichen. Die Reaktion verlief auch ohne Zusätze²⁾ mit einer Ausbeute von 85%, wenn Phthalsäure-anhydrid mit Benzylalkohol (15% Überschuß) 8 Stunden auf 200° gehalten wurde, wobei das gebildete Wasser zu 90% d. Th. abdestillierte.

α, α -Diphenyl-äthylen- β, β -dicarbonsäure-diäthylester (Dr. G. v. Heßling, Dr. S. v. Müllenheim u. Dr. P. P. Peckelhoff)

Versuche, den Ester analog dem z. B. beim α, α -Diphenyl-äthylen- β -carbonsäure-ester üblichen Verfahren³⁾ aus Benzo-

¹⁾ Gewinnung von konz. Ameisensäure, Chem. Zentralbl. 1930, I, 737; II, 981; Kodak Lbd. übertrag. von H. T. Clarke u. D. F. Othmer.

²⁾ A. Zimmerli, Chem. Zentralbl. 29, II, 1218.

³⁾ Rupe, Ber. 40, 4538 (1907); Ann. Chem. 395, 142 (1913); Schlenk, Ann. Chem. 463, 228 (1928).

phenon und Brom-malonsäure-ester mit Zink nach Reformatzky darzustellen, schlugen fehl. Dagegen gelang die Synthese aus Diphenyl-dichlor- oder Dibrom-methan und Natrium-malonester. Noch vorteilhafter erwies sich der Magnesium-malonester. Bei der Darstellung des Diphenyl-dichlormethans aus Benzophenon und Phosphor-pentachlorid¹⁾ zeigte sich bei vorschriftsmäßigem Erhitzen während 4—5 Stunden bis auf 230° vollständige Verkohlung. Wir erhitzten deshalb nur 2 Stunden auf 160° und 1 Stunde auf 180°, destillierten das Phosphoroxychlorid ab und versetzten mit viel Petroläther, wodurch eine grünschwarze Masse abgeschieden wurde, die sonst ein unleidliches Schäumen bei der folgenden Vakuumdestillation hervorrief. So erhielten wir 68% d. Th.

Das Diphenyl-dibrom-methan, durch direkte Bromierung²⁾ erhalten, ließ sich, entgegen den Literaturangaben, bei 13 mm bei 170—180°, besser im Hochvakuum bei 142—144° überdestillieren, wobei nur geringe Braunfärbung durch Zersetzung zu beobachten war.

In Äther fand der gewünschte Umsatz zwischen Natrium-malonester und Halogenid nicht statt, wohl aber in Alkohol. Die beste Ausbeute erhielten wir bei folgendem Ansatz: 6,9 g Natrium (0,3 At.) wurden in 200 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst und unter Wasserkühlung 24 g Malonsäure-diäthylester (0,15 Mol.) und 35,5 g Diphenyl-dichlormethan (0,15 Mol.) zugegeben. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei 15—20° wurde mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Aus den über 150—185° (hauptsächlich bei 175°) übergehenden Ölen krystallisierte der Ester aus. Reinausbeute 26% d. Th. Aus Ligroin vom Sdp. 120 bis 180° erhielt man farblose Krystalle vom Schmp. 71—72°.

0,1647 g Subst.: 0,4460 g CO₂, 0,0910 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄ Ber. C 74,04 H 6,07 Gef. C 73,88 H 6,18

Äquiv.-Gew. durch verseifende Titration: Ber. 162 Gef. 166

Der Ester ist in Benzol, Xylol, Äther, Aceton, Dioxan, Essigester, Nitrobenzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefel-

¹⁾ Gattermann, Ber. 29, 2944 (1896).

²⁾ Friedel, Bull. Soc. chim. France (2) 33, 337.

kohlenstoff und Pyridin sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol leicht löslich, nur in Petroläther, Ligroin und wäßrigem Alkohol schwer löslich.

Mit methylalkoholischem Kali wurde die bei 194—195° schmelzende freie Säure erhalten.

Bei der Destillation auch des reinen Esters tritt teilweise Zersetzung ein. Doch ließ sich bei der Darstellung diese durch starke Färbung und Schmierbildung als verlustreich kennzeichnende Operation nicht entbehren, da der Ester auch nach Abdestillieren des bis 130° Übergehenden und Zugabe von Ligroin, Petroläther oder wäßrigem Alkohol nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Andere Versuche: Bromid statt Chlorid, Arbeiten in der Hitze oder ohne Lösungsmittel, Vornahme der Reaktion in zwei Stufen und Ersatz des 2. Moles Äthylat durch Pottasche führten zu keinem besseren Resultat. Dagegen ergab ein Versuch mit 0,1 Mol. Magnesium-Malonester, hergestellt nach den später veröffentlichten Angaben Lunds¹⁾, bei 4-stündigem Erhitzen mit 0,1 Mol. Diphenyldichlormethan auf dem Wasserbad nach dem Zersetzen mit verd. Schwefelsäure, Ausäthern und Destillieren im Hochvakuum eine höhere Ausbeute, nämlich 37 % d. Th.

Phenyl-methan-tricarbonsäure-trimethylester (Dr. P. Schmidt und Dr. K. Schnaidt)

Zu 0,1 g Atom pulverisiertem Natrium in 100 ccm absolutem Äther wurden 0,1 Mol. (20,8 g) Phenylmalonsäure-dimethylester²⁾ am Rückflußkühler zugetropft. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad zur Vervollständigung der Umsetzung wurden unter Wasserkühlung 0,15 Mol. (14 g) Chlorkohlensäure-methylester in 50 ccm absolutem Äther zugegeben, 3 Tage stehen gelassen und zum Schluß 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das ausgeschiedene, abfiltrierte und durch wiederholtes Aufschlämmen in Äther ausgewaschene Salz wog 6,3 g. Darin waren 5,14 g NaCl, ber. 5,84 g. Der Äther wurde verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nach

¹⁾ Ber. 67, 935 (1934).

²⁾ Hergestellt nach Stieglitz, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 728 (1918).

einem aus dem Ausgangs-ester bestehenden Vorlauf von 8,5 g ging der Tricarbonsäureester bei 0,5 mm bei 120—135° über. Der Ester wurde durch Lösen in möglichst wenig heißem Chloroform und Eingießen in heißes Ligroin (Sdp. 75—95°) umkristallisiert. Farblose lange Krystalle vom Schmp. 84,5°, Siedepunkt_{0,9 mm} 141—142°. Er ist schon in der Kälte spielend löslich in Benzol, Pyridin und Chloroform, leicht löslich in kaltem Toluol, Xylol, Essigester, Aceton, und in der Hitze in Eisessig, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, aus denen er beim Erkalten auskristallisiert. Die Ausbeute an reinem Ester betrug trotz der fast quantitativen Natriumchloridbildung nur 40% d. Th.

42,98, 46,16 mg Subst.: 92,64, 98,91 mg CO₂, 20,77, 21,86 mg H₂O.
(Automatische Halbmikromethode von Reihlen - Weinbrenner). —
0,3103 g Subst.: 0,8180 g AgJ (Zeisel).

C ₁₃ H ₁₄ O ₆ (266,11)	Ber. C 58,62	H 5,30	OCH ₃ 34,98
	Gef. „ 58,78, 58,44	„ 5,40, 5,29	„ 34,83

9-Brom-fluoren

Statt des üblichen Weges der Herstellung: Fluoren, Fluorenon, Diphenylencarbinol, Bromid, bei dem die Carbinolausbeute schlecht ist, schien es nach R. Kuhns¹⁾ Angaben über die Bildung von 9-Jodfluoren aus Diphenylen-acrylsäure-ester mit Hypojodid möglich, das Bromid in zwei Stufen aus dem Fluoren zu gewinnen. Versuche zeigten dann aber die Notwendigkeit, den Diphenylen-acrylsäure-ester getrennt zu bromieren und zu spalten, da sonst kein reines Bromfluoren entstand. Es wurde also Fluoren nach Wislicenus²⁾ mittels alkoholisch-ätherischer Kaliumäthylatlösung mit Oxalester kondensiert, dieser Diphenylen-acrylsäure-ester nach der Vorschrift Kuhns¹⁾ für den Methylester mit Brom zum 9-Bromfluoren-9-glyoxylsäure-ester³⁾ umgesetzt und dann mit Lauge der Äthoxalylrest abgespalten. Von verschiedenen Versuchen mit Ammoniak, Soda, Barytwasser und reinem Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit reinem oder direkt nach dem Bromieren in Alkohol in die Lauge gegossenem Ester gab

¹⁾ Ber. 61, 2243 (1928).

²⁾ Ber. 46, 2785 (1913).

³⁾ Dieser noch unbekannte Ester wird in anderem Zusammenhang an anderem Orte beschrieben.

folgende Arbeitsweise das beste Resultat mit dem geringsten Verlust durch gleichzeitige Bromabspaltung.

$\frac{1}{20}$ Mol. einmal umkrystallisierter 9-Bromfluoren-9-glyoxylsäureester wurde in 100 ccm Alkohol gelöst und anderseits 2 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser. Nachdem beide Lösungen möglichst tief gekühlt waren, wurde in der Kältemischung die alkoholische Esterlösung unter starkem Umschwenken in die Lauge eingegossen. Es fiel sofort ein Niederschlag, der sich kleinflockig abschied. Nach 1 Stunde wurde mit verdünnter Lauge ganz schwach alkalisch gemacht. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und angesäuert, um ein wenig abgeschiedenes Säuresalz auch noch zu zersetzen und nach erneutem Absetzen den Niederschlag abgesaugt. Die Brombestimmung in der Mutterlauge zeigte, daß 7% durch Bromabspaltung der 9-Bromfluorenbildung entgangen waren. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin vom Sdp. 75—95° wurden 89% 9-Bromfluoren erhalten. Sehr unreines Bromfluoren wird wirkungsvoller aus Eisessig umkrystallisiert.

p-Toluyfl-uorenyl-9-sulfon

6 g 9-Bromfluoren wurden mit 6 g p-toluyfl-sulfinsäurem Natrium¹⁾ in 40 ccm absolutem Äthanol 24 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten und Stehenlassen über Nacht wurde das ziemlich rein ausgeschiedene Sulfon abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 8 g (ber. 8 g). Zur Reinigung erst aus Eisessig, dann aus Benzol umkrystallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 224—225°. Es ist schwer löslich auch in der Hitze in Alkohol, Aceton, Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in heißem Benzol, Xylol, Ligroin, Chloroform und Eisessig.

36,79, 52,49 mg Subst.: 100,80, 143,68 mg CO₂, 15,94, 22,63 mg H₂O (automatische Halbmikromethode von Reihlen-Weinbrenner). — 0,0122 g Subst. in 0,1130 g Campher $\Delta = 12,5^\circ$ (Rast). 0,2918 g Subst.: 0,2225 g BaSO₄ (Carius: 17 St.; Br-Zusatz; viel HNO₃).

C ₂₀ H ₁₆ O ₂ S	Ber. C 74,96	H 5,03	S 10,01	M.-G. 320,18
	Gef. „ 74,72, 74,65	„ 4,84, 4,82	„ 10,47	„ 308

¹⁾ Arndt u. Martius, Ann. Chem. **499**, 228 (Anm.) (1932).