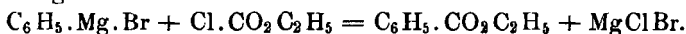


530. J. Houben: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Alkylmagnesiumhaloide.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Die Reactionsfähigkeit der Grignard'schen Alkylmagnesiumhaloide gegenüber Säureestern legte den Versuch nahe, ihre Einwirkung auf Chlorkohlensäureester zu studiren. Es war hierin vielleicht ein bequemer Weg zu finden, Halogenalkyle direct in die Ester der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren überzuführen.

Zunächst versuchte ich die Synthese des Benzoësäureäthylesters aus Phenylmagnesiumbromid und Chlorkohlensäureester. Falls die Reaction in beabsichtigter Weise verlief, war sie durch folgende Gleichung auszudrücken:



Es liess sich aber voraussehen, dass der entstehende Benzoësäureester mit weiterem Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Triphenylcarbinol reagiren würde,

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{OMgBr} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{OMgBr},$$

demgemäss ein Ueberschuss des Magnesiumalkyls zu vermeiden sei. Es wurde deshalb das Phenylmagnesiumbromid in einem Scheidetrichter bereitet und in den Chlorkohlensäureester, der ausserdem noch in einem Ueberschusse zur Anwendung kam, eingetröpfelt.

Synthese des Aethylbenzoats und des Triphenylcarbinols.

Aus 53 g Brombenzol, 7.7 g Magnesiumband und circa 400 ccm absoluten Aethers bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung (auf 50 g Brombenzol berechnen sich 7.74 g Mg) wurde allmählich zu 40 g Chlorkohlensäureäthylester zugegeben. Die Reaction verläuft nicht besonders heftig, sodass man ohne Kühlung des Kolbens auskommt, wenn der Ester mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether verdünnt ist. Es entstand ein weisser Niederschlag, nach dessen vollständiger Abscheidung das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die wässrige Schicht vom Aether getrennt und alsdann noch 3 Mal mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der Aether liess, nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verjagt, ein braunes, mit einem festen Körper durchsetztes Oel vom Geruch des Aethylbenzoats zurück. Das Oel wurde durch Filtration von dem festen Körper getrennt und der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Es wog 36 g, ging der Hauptmenge nach zwischen 209° und 212° über und zeigte alle Eigenschaften des Aethylbenzoats. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entstand Benzoësäure vom Schmp. 121—122°.

Der feste, durch Filtration vom Aethylbenzoat getrennte Körper liess sich aus heissem Weingeist umkrystallisiren und zeigte alsdann

den Schmp. 159°. Er destillierte unter gewöhnlichem Druck, ohne sich zu zersetzen, obschon sein Siedepunkt noch oberhalb 350° lag. Wie die Elementar-Analysen bestätigten, war die Verbindung identisch mit Triphenylcarbinol. Es wurde in einer Menge von 3 g erhalten.

0.2010 g Sbst.: 0.6448 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.2303 g Sbst.: 0.7390 g CO₂, 0.1287 g H₂O.

C₁₉H₁₆O. Ber. C 87.65, H 6.20.

Gef. » 87.61, 87.63, » 6.41, 6.25.

Bei der eingeschlagenen Arbeitsmethode ist also das Hauptreactionsproduct das Aethylbenzoat. Wie der folgende Versuch zeigt, wird jedoch das Carbinol zum Hauptproduct, wenn man den Chlorkohlensäureester in die Phenylmagnesiumbromidlösung eintropft.

7.5 g Magnesiumdraht, mit 50 g Brombenzol in Aether zur Reaction gebracht, wurden allmählich mit 40 g Chlorkohlensäureester versetzt. Hier war scharfe Kühlung nöthig, da die Reaction viel heftiger als beim ersten Versuch verlief. Das Reactionsproduct wurde in derselben Weise wie oben behandelt und lieferte 8 g Benzoësäureäthylester, dagegen fast 12 g Triphenylcarbinol. Die Ausbeuten (in beiden Versuchen auf 50 g Brombenzol berechnet) entsprachen also im ersten Versuch 75 pCt. Aethylbenzoat, 8.6 pCt. Triphenylcarbinol, im zweiten 16.6 pCt. Aethylbenzoat und 34.3 pCt. Carbinol.

Synthese von Phenylessigsäureäthylester und Tribenzylcarbinol.

Analog dem Phenylmagnesiumbromid wirken auch andere Alkylmagnesiumhaloide auf Chlorkohlensäureester ein. So entsteht mit Benzylmagnesiumchlorid Phenylessigester und Tribenzylcarbinol. Letztere Verbindung ist eben von Franz Sachs und Hermann Loevy¹⁾ erhalten worden. Doch geben diese Autoren eine Beschreibung des Carbinols, die eine Verwechslung des Körpers mit einem anderen wahrscheinlich macht.

50 g Benzylchlorid wurden mittels 9.6 g Magnesium in die Magnesiumverbindung übergeführt und in 50 g Chlorkohlensäureäthylester eingetropft. Nach Zersetzung des Reactionsgemisches mit Eis und Säure und Verarbeitung des Productes wie oben beim Aethylbenzoat angeführt, wurde ein Oel erhalten, dessen Hauptmenge nach zweimaliger Fractionirung bei 222—225° übergang. Das farblose, stark nach Honig riechende Destillat wog 28 g, entsprechend 43 pCt. Ausbeute. Mit alkoholischem Kali verseift, ergab die Substanz eine aus Wasser in Blättchen krystallisirende Säure vom Schmp. 75° und allen

¹⁾ Diese Berichte 36, 1589 [1903]; cf. die Berichtigung von F. Sachs und H. Loevy im gleichen Heft.

Eigenschaften der Phenylessigsäure, bestand also offenbar aus Phenylessigester.

Ausser dem Phenylessigester wurde noch ein ca. 6 g wiegender, sehr hochsiedender Nachlauf gewonnen, der ein schwerflüssiges, gelbes Oel darstellte. Dasselbe schied nach langem Stehen Krystalle aus, die sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren liessen. Die Substanz krystallisirte dem Triphenylcarbinol sehr ähnlich, und zwar ebenso wie dieses ausserordentlich langsam, nachdem ihre alkoholische Lösung schon über eine Stunde erkaltet war. Sie bildet also, wie es scheint, leicht übersättigte Lösungen. Den orangeblüthen-ähnlichen Duft, den Sachs und Loevy an ihrem Präparat constatirten, liess der von mir synthetisirte Alkohol vermischen. Auch zeigte er einen ganz anderen Schmelzpunkt, nämlich $108-111^{\circ}$, während Sachs und Loevy 55° angeben. Gleichwohl bin ich nicht im Zweifel, wirklich das Tribenzylcarbinol in Händen zu haben. Denn abgesehen von der Familienähnlichkeit mit dem Triphenylcarbinol stimmen die Resultate der Elementar-Analyse auf die für das Tribenzylcarbinol zu berechnende procentische Zusammensetzung.

0.2255 g Sbst.: 0.7221 g CO_2 , 0.1544 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 87.37, H 7.34.

Gef. » 87.45, » 7.66.

Wie an zwei Beispielen gezeigt wurde, gelingt es also in der That, mittels Magnesium und Chlorkohlensäureester Halogenalkyle direct in Carbonsäureester überzuführen. Die Reaction scheint allgemein zu sein und sich auf alle in Organomagnesiumverbindungen überführbare, halogenirte Verbindungen übertragen zu lassen. Durch Verwendung von chlorkohlensaurem Propyl, Butyl, Amyl, Phenyl u. s. w. würde man auch zu den höheren Estern gelangen können.

Der Versuch, den Chlorkohlensäureester durch Bromessigester zu ersetzen, ergab, dass sich der Rest $\text{.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$ nicht in ähnlicher Weise wie die Gruppe $\text{.COOC}_2\text{H}_5$ einführen lässt. Es war dies bei der um so viel geringeren Reactionsfähigkeit des Bromatoms im Bromessigester gegenüber dem Chloratom des Chlorkohlensäureesters nicht auffallend. Die Reaction mit Bromessigester verläuft so, dass die Carbäthoxygruppe angegriffen wird. Bei zahlreichen Synthesen, die heute mittels Malonsäureester ausgeführt werden, handelt es sich in letzter Hinsicht um die Einführung der Gruppe $\text{.CH}_2\text{.COOH}$. Ein Weg, der dies direct, unter Vermeidung von Zwischenoperationen, wie Verseifung und Kohlensäure-Abspaltung gestatten würde, wäre deshalb willkommen. Es sind nach dieser Richtung hin Versuche im Gange.

Aachen, Laboratorium von Geheimrath Prof. Classen.