

375. J. Herzog: Eine neue Bildung von Estern durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf Säuren.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

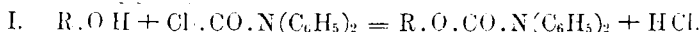
(Eingegangen am 30. Juni 1909.)

In dem letzten Heft dieser Berichte¹⁾ teilt A. Einhorn ein neues Verfahren zur Alkylierung der Phenole mit, das von den Kohlensäureestern der Phenole ausgeht und diese durch Abspaltung von Kohlensäure nach folgender Gleichung in alkylierte Phenole überführt:

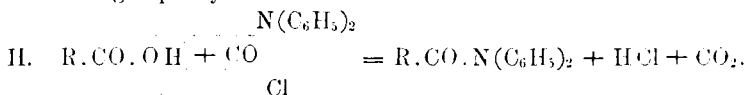


Diese Angaben veranlassen mich zur vorläufigen Mitteilung einer ähnlich verlaufenden, ebenfalls mittels Chlorkohlensäureester bewirkten und unter Abspaltung von Kohlensäure erfolgenden Bildung von Estern. Zur Erläuterung des Vorganges seien die beiden folgenden, dem Diphenylharnstoffchlorid zukommenden Reaktionen vorangeschickt:

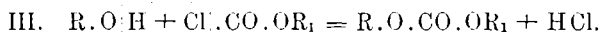
Wie H. Erdmann²⁾ feststellte, wirkt Diphenylharnstoffchlorid auf Stoffe mit Hydroxylgruppen unter Bildung diphenylierter Urethane nach folgender Gleichung:



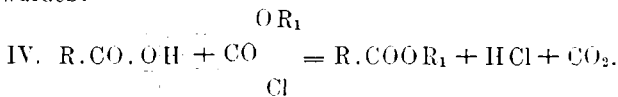
Ferner teilte J. Herzog³⁾ mit, daß Diphenylharnstoffchlorid auch mit Säuren reagiert und zwar unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung diphenylierter Säureamide:



Analog zusammengesetzt dem Diphenylharnstoffchlorid sind die Chlorkohlensäureester, und sie liefern naturgemäß korforme Derivate. So geben die Chlorkohlensäureester entsprechend der Reaktion I mit Alkoholen oder Phenolen gemischte Kohlensäureester:



Es war deshalb zu erwarten, daß Chlorkohlensäureester auch in weiterer Analogie zu Reaktion II mit Säuren unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Estern nach folgender Gleichung zusammentreten würden:



¹⁾ Diese Berichte **42**, 2237 [1909].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **53**, 45; **56**, 7.

³⁾ Diese Berichte **41**, 636 [1908].

Diese Annahme bestätigte sich. Bei Ausführung des Verfahrens in Pyridin erhielt ich, wenn auch bisher nur in der geringen Ausbeute von etwa 10% die erwarteten Ester. Die Reaktion IV ist demnach ein Analogon zu Reaktion II, sie ähneln ferner in ihrem Verlauf der oben erwähnten, von A. Einhorn mitgeteilten Darstellung alkylierter Phenole aus den Kohlensäureestern der Phenole. Nur sind die von Einhorn verwendeten Kohlensäureester der Phenole recht beständige Körper und spalten die Kohlensäure meist erst nach vielstündigem Erhitzen ab, während die bei Reaktion II und IV durch Abspaltung von Salzsäure primär entstehenden Säureanhydride nicht existenzfähig sind und sofort unter Entweichen von Kohlensäure weiter zerfallen müssen.

Der Verlauf der Reaktionen II und IV kann übrigens, wenn auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit, dahin gedeutet werden, daß die abgespaltene Kohlensäure dem Carboxylrest der Säuren entstammt und nicht der Kohlensäure des zugesetzten Kohlensäurederivats.

Wenn es auch gelingen sollte, die Ausbeute bei der vorliegenden Esterifizierung bedeutend zu heben, so hat doch das Verfahren bei dem Vorliegen billigerer und viel vorteilhafterer Methoden nur in Einzelfällen Aussicht auf praktische Verwertung. Es bietet in erster Linie ein theoretisches Interesse, insofern es einen neuen Einblick in das Verhalten der Chlorkohlensäureester gewährt.

Die bisher nur bei zwei Vertretern von aromatischen Säuren versuchte Esterifizierung führte in beiden Fällen zum Ziel.

Benzoessäure-methylester.

Zur Darstellung wurden zu 25 g wasserfreiem Pyridin ganz allmählich 15 g Chlorkohlensäuremethylester (das Doppelte der auf die Säure theoretisch berechneten Menge) hinzugegeben. Trotz sehr starker Kühlung der beiden Flüssigkeiten erfolgte die Bildung eines Krystallbreis, offenbar des Additionsprodukts von Säurechlorid mit Pyridin, unter lebhaftem Aufspritzen und teilweisem Vergasen des Kohlensäureesters. Auf Zugabe von 10 g Benzoesäure verflüssigte sich der Brei wieder, indem bereits eine schwache Kohlensäureentwicklung bemerkbar war. Nunmehr wurde das in einem Kölbchen mit Steigrohr befindliche Gemisch 10 Minuten in siedendes Wasser gehalten, worauf, nachdem die stürmische Kohlensäureentwicklung fast beendet war, die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde. Das erhaltene Reaktionsprodukt, mit Äther ausgeschüttelt, dann wieder vom Äther befreit, hierauf wiederholt mit kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser behandelt, ergab schließlich etwa 2 g einer Flüssigkeit, die der Destillation unterworfen wurde. Bei dem für Benzoesäuremethylester angegebenen Siedepunkt von 199° ging etwas mehr als 1 g des erwarteten Esters über, während noch ein Rest unveränderter Benzoesäure im Destillationskolben zurückblieb.

0.1718 g Subst.: 0.4458 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.58, H 5.88.

Gef. » 70.77, » 5.61.

Zimtsäure-methylester.

Die Herstellung dieses Esters erfolgte analog der soeben angegebenen Darstellung. Auch hier wurden nur etwa 10% des erwarteten Produkts rein erhalten, während in der Mutterlauge noch ein Rest unveränderter Säure sich vorfand. Das gewonnene Produkt zeigte den für Zimtsäuremethylester angegebenen Schmelzpunkt von 36°, den charakteristischen Geruch und ergab, mit der Probe eines Esters gemischt, der aus Zimtsäure, Methylalkohol, Salzsäure hergestellt war, keine Schmelzpunktsdepression.

Das Verhalten des Diphenylharnstoffchlorids und Chlorkohlensäureesters auf Phenolcarbonsäuren in *o*-, *m*- und *p*-Stellung soll noch näher untersucht werden. Ferner soll die Darstellung einiger komplizierterer Säureester versucht werden.

376. Fritz Schlotterbeck:

Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan. II.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. Juni 1909.)

In einer früheren Mitteilung habe ich dargelegt, daß durch Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde Ketone entstehen und habe als Beispiel dafür die Bildung von Methylhexylketon aus Önanthol, von Acetophenon aus Benzaldehyd und von Methylisobutylketon aus Isovaleraldehyd angeführt. Ich habe nunmehr die Reaktion auf eine Reihe negativ-substituierter Aldehyde ausgedehnt und sie als eine sehr gute Darstellungsmethode speziell für solche chlorierte Ketone kennen gelernt, welche auf anderem Wege nicht oder schwer zugänglich sind.

So erhielt ich aus Chloral und Diazomethan α -Trichloraceton-(1.1.1) und konnte durch den Vergleich der Eigenschaften mit dem früher¹⁾ aus Aceton gewonnenen Produkt die Ansicht von Cloëz bestätigen, daß das bisher in der Literatur als 1.1.1-Trichloraceton bezeichnete Keton²⁾ im wesentlichen aus 1.3.3-Trichloraceton besteht.

Durch eine Variation der Versuchsbedingungen bei der Kondensation von Chloral mit Diazomethan gelangte ich zu einem auf

¹⁾ Diese Berichte 8, 1338 [1875]. ²⁾ Beilstein, Bd. I, 987.