

190. Emil Fischer †:

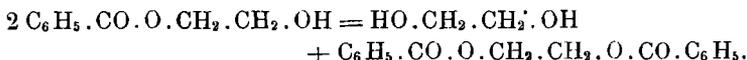
Über die Wechselwirkung zwischen Ester- und Alkoholgruppen bei Gegenwart von Katalysatoren¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1920.)

Gelegentlich einer Untersuchung des α -Benzoyl-glycerins, die ich gemeinschaftlich mit Hrn. Heinrich Bärwind²⁾ ausführte, wurde zufällig die Beobachtung gemacht, daß es in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Kaliumcarbonat ziemlich rasch verändert wird. Aus dem krystallinischen und in Wasser äußerst leicht löslichen Monobenzoin entsteht ein in Wasser schwer lösliches Öl von erheblich höherem Kohlenstoffgehalt. Die Deutung der Reaktion hat einige Schwierigkeit gemacht. Denn die naheliegende Vermutung, daß es sich um Anhydrisierung handele, bestätigte sich nicht. Erst die Ausdehnung der Untersuchung auf andere Monocylderivate des Glycerins und Glykols³⁾ führte zu der Erkenntnis, daß das Kaliumcarbonat eine Verschiebung von Acyl aus einem Molekül zum anderen bewirkt. Bei dem Monobenzoyl-glycerin wirken also zwei Moleküle aufeinander ein. Es wird freies Glycerin gebildet, das aus der ätherischen Lösung ausfällt, und gleichzeitig entstehen höher benzoyleerte Glycerine, hauptsächlich Dibenzoin, $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.C}_3\text{H}_7\text{O}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO})_2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Auf die gleiche Art wird das α -Monacetin in Diacetin und Glycerin umgewandelt.

Leichter war die Reaktion bei den Benzoylderivaten des Glykols zu verfolgen. Sie tritt zwar hier in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu langsam ein, erfolgt aber rasch genug beim Kochen der Chloroform-Lösung. Aus Monobenzoyl-glykol entstehen freies Glykol und Dibenzooat nach folgender Gleichung:



Ich war anfangs zu der Annahme geneigt, daß diese eigentümliche Zersetzung auf die sauren Ester der mehrwertigen Alkohole beschränkt sei. Aber die Erscheinungen beim Glykol belehrten mich bald eines besseren, denn die Reaktion geht hier nicht zu Ende, ist vielmehr umkehrbar. Unter den gleichen Bedingungen, wo aus der Monobenzoylverbindung Glykol und ein Dibenzooat entstehen, wird

¹⁾ Unveränderter Abdruck der hinterlassenen Aufzeichnungen. Die experimentelle Bearbeitung lag in den Händen der HHrn. Doktoren Ernst Pfähler und Fritz Brauns. Der Anteil der beiden Herren ist bei den einzelnen Abschnitten angegeben. M. Bergmann.

²⁾ Vgl. S. 1589 und 1593 dieses Heftes. ³⁾ Vgl. S. 1621 ff. dieses Heftes

auch das Dibenzoyl-glykol von freiem Glykol angegriffen unter Bildung von Monobenzoat, und das praktische Resultat der Operation ist also ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei Stoffen Glykol, Monobenzoat und Dibenzoat. Bei dem Glycerin ist das in ätherischer Lösung schlechter zu beobachten, weil das gebildete freie Glycerin ausfällt und damit dem System entzogen wird.

Nach diesen Erfahrungen lag es nahe, auch die Ester einwertiger Alkohole in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Wird Glykol mit Benzoessäure-äthylester in Chloroform-Lösung bei Gegenwart von etwas Kaliumcarbonat längere Zeit gekocht, so entstehen in der Tat die beiden Benzoate des Glykols, und umgekehrt liefern die Benzoyl-glykole unter denselben Bedingungen bei Gegenwart von etwas Äthylalkohol Benzoesäure-äthylester.

Da kleine Mengen Kaliumcarbonat ausreichend sind, so handelt es sich um eine ausgesprochene Katalyse. Nach den bisherigen Beobachtungen scheint das Phänomen allgemeiner Natur zu sein. Man darf also erwarten, daß generell zwischen Estern oder Estergruppen und Alkohol bzw. Alkoholgruppen ein Austausch des Säureradikals stattfindet, wenn die richtigen äußeren Bedingungen hergestellt sind. Dazu ist in erster Linie, wenn man höhere Temperaturen vermeiden will, ein geeigneter Katalysator notwendig. Auch die Wahl der Lösungsmittel spielt selbstverständlich eine Rolle.

Ein Spezialfall dieser allgemeinen Reaktion ist längst bekannt, denn schon vor 32 Jahren haben ziemlich gleichzeitig L. Claisen¹⁾ und Purdie²⁾ beobachtet, daß einfache Ester, gelöst in einem anderen Alkohol, ihre Alkyle austauschen, wenn Natriumalkoholat zugegen ist. Und Purdie hat besonders nachgewiesen, daß sehr kleine Mengen des Natriumäthylats dafür ausreichen. Der Vorgang ist später auch bei Estern mehrwertiger Alkohole beobachtet worden, die gelöst in Methyl- oder Äthylalkohol durch wenig Base verseift werden, wobei der größte Teil der Acyle als Methyl- oder Äthylester abgespalten wird. Noch kürzlich haben E. Fischer und M. Bergmann³⁾ darauf eine Methode zur Gewinnung von hochwertigen Alkoholen und Zuckern aus ihren Acetaten begründet. Man hat den Vorgang hier als »Umesterung« bezeichnet. Die Bedingungen waren aber immer so gewählt, daß die einfachen Alkohole, die zur Aufnahme des Säurerestes dienten, in sehr großem Überschuß angewandt wurden. Dadurch ist der allgemeine wechselseitige Charakter des Austausches

¹⁾ B. 20, 646 [1887].

²⁾ B. 20, 1555 [1887]; ferner T. Purdie und W. Marshall, Soc. 53, 391 [1887].

³⁾ B. 52, 830 [1919].

zwischen Ester und Alkoholgruppen verdeckt worden, und das umfassende Gesetz der Reaktion wurde deshalb nicht erkannt.

Die Bildung der Ester gehört zu den allgemeinsten und ältesten Reaktionen der organischen Chemie, und in früheren Zeiten hat man sie gern mit der Salzbildung verglichen. Die noch jetzt übliche Nomenklatur (Äthylacetat, Methylsulfat, neutraler und saurer Ester, ethereal salt) legt Zeugnis dafür ab. Seit dem Aufkommen der elektrolytischen Dissoziationstheorie ist die Analogie etwas in den Hintergrund getreten. Durch die vorstehenden Beobachtungen wird sie aber wieder aufgefrischt. Denn zwischen den verschiedensten Estern kann nunmehr der Austausch von Alkyl und Acyl in ähnlicher Weise vollzogen werden wie bei den Salzen der Austausch der Ionen. Nur erfordert sie sehr viel längere Zeit und bei niedriger Temperatur die Hilfe von Katalysatoren.

Die Erscheinung verdient auch Beachtung von seiten der Physiologen. Denn die Lebewelt braucht Ester organischer und anorganischer Säuren in großer Zahl und manche davon, wie die Fette, in großer Menge. Sie verfügt auch über die geeigneten Katalysatoren, z. B. schwach alkalische Stoffe, sowie über Enzyme für ihre Zerlegung und Wieder-Erzeugung. Man darf deshalb erwarten, daß unter dem Einfluß solcher Agenzien auch die eben erwähnte Verschiebung der Säurereste, zumal bei den mehrwertigen Alkoholen, in ausgedehntem Maße vom Organismus benutzt wird.

Ich halte es ferner für möglich, daß bei den Estern mehrwertiger Alkohole solche Verschiebungen auch ohne Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur, also beim bloßen Aufbewahren, sehr langsam eintreten. Vielleicht beruhen darauf die Erscheinungen, die Grün bei den Diacylderivaten des Glycerins bezüglich der Änderung des Schmelzpunktes beobachtet hat, z. B. könnte aus α, α' -Diacyl-glycerin entweder α, β -Diacyl- oder Triacylderivat entstehen. Grün stellte die Erscheinung in Parallele mit den leichten Veränderungen namentlich in bezug auf den Schmelzpunkt, die man beim langen Aufbewahren von natürlichen Fetten als sogenannte Alterserscheinungen gefunden hat. Auch bei neutralen Fetten, falls sie gemischte Ester sind, wäre ein Austausch der leicht beweglichen Acyle gegeneinander nicht ausgeschlossen, und selbst, wenn das nur in geringem Maße stattfände, könnte eine erhebliche Veränderung des Schmelzpunktes eintreten.

Diese Erscheinungen bei den mehrwertigen Alkoholen fallen offenbar in den Bereich der katalytischen Reaktion, die Purdie mit so großem Erfolge bei den Estern der einwertigen Alkohole studiert

hat¹⁾. Er fand, daß die Verdrängung des einen Alkyls durch ein anderes, die man früher nur bei hoher Temperatur beobachtet hatte, auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht stattfindet bei Gegenwart von kleinen Mengen Natriumalkylat oder auch in geringerem Maße durch Kaliumcarbonat, Borax, Chlorzink. Besonders mit Natriumalkylat hat er die Reaktion bei einer ganzen Reihe von Estern einwertiger Alkohole mit ein- und zweibasischen Säuren studiert. Er erkannte auch die Umkehrung des Prozesses und die praktische Brauchbarkeit für die Umwandlung eines Esters in den anderen durch einen Überschuß des betreffenden Alkohols. Seine Beobachtungen sind später von verschiedener Seite bestätigt und erweitert worden. Man hat auch die einfachen Ester der mehrwertigen Alkohole, besonders die Acetate, in den Kreis der Untersuchungen gezogen²⁾.

Bemerkenswert sind ferner die Versuche von Kremann³⁾, die Wechselwirkung zwischen Estern des Glycerins und den einfachen Alkoholen messend zu verfolgen und als umkehrbare Reaktion zu kennzeichnen. Unvollkommen bleiben aber diese Versuche, soweit sie sich auf Glycerin und die Ester einwertiger Alkohole beziehen, weil hier keine Mischung stattfindet und in den inhomogenen Gemengen die Reaktion äußerst langsam verläuft, also der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. Hier habe ich einige ergänzende Versuche für nötig gehalten und in dem Pyridin ein passendes Mittel gefunden, um homogene Mischungen des Glycerins mit jenen Estern herzustellen. Unter diesen Bedingungen tritt eine weitgehende Veresterung des Glycerins ein.

Die Purdiesche Reaktion scheint demnach ganz allgemein gültig zu sein, so daß man sagen kann, zwischen jeder Alkohol- und jeder Estergruppe erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Austausch des Säureradikals, wenn ein passender Katalysator zugegen ist, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei den mehrwertigen Alkoholen wird der Vorgang natürlich mannigfaltiger und dadurch um so interessanter.

Monobenzoyl-glykol⁴ und Kaliumcarbonat (Dr. Brauns).

2 g Monobenzoyl-glykol wurden mit 1.5 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat in 20 ccm trockenem Chloroform am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, nach 24 Stunden vom Kaliumcarbonat abfiltriert, das Chloroform auf dem Wasserbad verdampft und der Rück-

¹⁾ T. Purdie und W. Marshall, Soc. 53, 391 [1887].

²⁾ E. Fischer und M. Bergmann, B. 52, 830 [1919].

³⁾ Kremann, M. 26, 783 [1905]; 29, 23 [1908].

stand im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Dabei trat bald Krystallisation feiner Nadeln ein. Diese wurden vom anhaftenden Öl abgepreßt und aus Äther und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g Dibenzoyl-glykol.

Ein zweiter Versuch mit 0.2 g Kaliumcarbonat an Stelle von 1.5 g Kaliumcarbonat ergab die gleiche Ausbeute.

Dibenzoyl-glykol und Glykol (Dr. Brauns).

13.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Dibenzoyl-glykol wurden mit 3.1 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) trockenem Glykol und 8 g Kaliumcarbonat in 30 ccm trockenem Chloroform 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Chloroforms im Vakuum blieb ein Öl zurück, das mit 25 ccm Wasser durchgeschüttelt und 2-mal mit je 50 ccm Äther extrahiert wurde. Die wäßrige Lösung enthielt 1.4 g Glykol, das bei 195—197° destillierte. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers 13.6 g eines dicken Öles, aus dem durch Umkrystallisieren aus 35 ccm Äther 5.7 g Dibenzoyl-glykol gewonnen wurden. Nach dem Verdampfen der Mutterlauge gingen unter 10 mm Druck bei 154—157° 5 g Monobenzoyl-glykol über.

Dibenzoyl-glykol und Alkohol (Dr. Pfähler).

6.0 g Dibenzoyl-glykol, in 12 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, wurden nach Zugabe von 0.5 g Kaliumcarbonat 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es hatte sich 1.0 g benzoesaures Kalium abgeschieden. Die alkoholische Flüssigkeit roch nach Benzoessäureäthylester. Nach Verdampfen des Alkohols wurde der aus 2 Schichten bestehende Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand bei 9 mm Druck fraktioniert: 3.8 g Benzoessäureäthylester (Sdp., 85°) und 0.5 g Mono- und Dibenzoyl-glykol.

Ein anderer Versuch mit 6.0 g Dibenzoyl-glykol, 15 ccm trockenem Methylalkohol und 2.5 ccm 6.5-proz. methylalkoholischer Na-Methylat-Lösung ergab unter denselben Bedingungen: 5.6 g Benzoesäure-methylester (ber. 6.1 g), Spuren von Monobenzoyl-glykol und 0.3 g Dibenzoyl-glykol.

Glykol und Methylbenzoat (Dr. Pfähler).

3.1 g Glykol ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 6.8 g Methylbenzoat ($\frac{1}{20}$ Mol.), 0.3 g Kaliumcarbonat (etwa $\frac{1}{500}$ Mol.) und 30 ccm trockenem Chloroform 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Kaliumcarbonat verlief allmählich mit dem Glykol und schwamm in trüben Tropfen im

siedenden Chloroform. Nach 20 Stunden war das Kaliumcarbonat fester geworden und klebte an den Kolbenwänden. Es wurde abfiltriert, mit Wasser durchgeschüttelt, die Chloroform-Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert, das Chloroform verdampft und der Rückstand unter 9 mm Druck fraktioniert: 4.4 g Methylbenzoat (Sdp. 88°), 1.8 g Monobenzoyl-glykol (Sdp. 152—154°), 0.6 g Dibenzoyl-glykol.

Ein anderer Versuch, bei dem statt 0.3 g Kaliumcarbonat 3 g angewandt wurden, ergab: 3.4 g Methylbenzoat, 1.0 g Monobenzoyl-glykol, 1.0 g Dibenzoyl-glykol.

Monobenzoyl-resorcin und Kaliumcarbonat (Dr. Pfähler).

3.0 g reines Monobenzoyl-resorcin wurden in 25 ccm trockenem Chloroform gelöst und nach Zusatz von 0.5 g Kaliumcarbonat 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren und Eindampfen entfernte man das entstandene Resorcin durch Waschen mit Wasser. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde abgesaugt und aus absol. Äther umkrystallisiert.

Es waren 0.9 g reines Dibenzoyl-resorcin entstanden.

Dibenzoyl-resorcin und Resorcin (Dr. Brauns).

3 g Dibenzoyl-resorcin und 1 g Resorcin wurden mit 0.2 g K_2CO_3 in einem Gemisch von 10 ccm Äther und 10 ccm Chloroform auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 16 Stdn. erhitzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgelaugt. Daraus ließ sich durch mehrmaliges (3—4 Mal) Umkrystallisieren aus absol. Alkohol unverändertes Dibenzoyl-resorcin entfernen. Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde 1 g Monobenzoyl-resorcin gewonnen.

Monacetin und Kaliumcarbonat (Dr. Pfähler).

6.5 g Monacetin (undestilliert) wurden in 40 ccm trockenem Chloroform gelöst und mit 4 g geglühtem Kaliumcarbonat 14 Stdn. geschüttelt, wobei das Kaliumcarbonat allmählich klebrig zerlief. Nach dem Filtrieren, Verdampfen des Chloroforms und Aufnehmen des Sirups in 8 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung schied sich ein schweres Öl ab, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach Verdampfen des Äthers blieben 2.6 g eines farblosen Öls zurück, das dünnflüssiger als das Monacetin war und im Gegensatz zu letzterem aus der wäßrigen Lösung durch Kochsalz ausgeschieden wurde. Im Hochvakuum bei 0.2 mm destilliert, ging es bei 110° über.

Die Acylbestimmung ergab, daß in der Hauptsache Diacetyl-glycerin vorlag:

0.6348 g Subst. wurden in 10.0 ccm *n*-Natronlauge durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde titriert. Es waren 7.75 ccm *n*-NaOH verbraucht, während für Diacetyl-glycerin $C_7H_{12}O_5$ (176.09): 7.21 ccm *n*-NaOH berechnet sind.

Monacetin $C_5H_{10}O_4$ (134.08). Ber. C 44.75, H 7.52.

Diacetin $C_7H_{12}O_5$ (176.09). » » 47.70, » 6.87.

Gef. » 48.28, » 6.65.

Glycerin und Methylbenzoat (Dr. Pfähler).

9.2 g Glycerin ($1/10$ Mol.) und 13.6 g Methylbenzoat ($1/10$ Mol.), durch Zusatz von 15 ccm trockenem Pyridin zur klaren Mischung gebracht, wurden nach Zusatz von 0.82 ccm 6.5-proz. methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 20 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Als mit 1.8 ccm *n*-Salzsäure genau neutralisiert, Pyridin, Methylbenzoat und Wasser im Vakuum abdestilliert waren, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Kochsalz gesättigt und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers blieben 7 g Benzoyl-glycerine zurück.

Ein weiterer Versuch, bei dem an Stelle von 0.82 ccm Natriummethylat-Lösung 0.54 g festes Natriummethylat ($1/100$ Mol.) angewandt wurden, ergab 8.5 g Benzoylglycerine.

Glycerin und Salicylsäure-methylester (Dr. Pfähler).

4.6 g Glycerin und 7.6 g Salicylsäure-methylester ($1/20$ Mol.) wurden durch Zusatz von 8 ccm Pyridin zur Mischung gebracht und mit 0.5 g Natriummethylat ($1/100$ Mol.) 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Natriummethylat löste sich allmählich auf. Zum Schluß war die Lösung weinrot gefärbt. Pyridin und unveränderten Salicylsäure-methylester entfernte man durch Destillation im Vakuum bis zur Badtemperatur 170° bei 9 mm Druck. Der ziemlich dickflüssige Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die wäßrige Schicht mit Kochsalz gesättigt und 2-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieben 3.5 g Glycerin-salicyline zurück.

Derselbe Versuch ohne Natriumsulfat ergab unter denselben Bedingungen 3.0 g Glycerin-salicyline.

Verseifung der Glycerin-salicyline: 6 g Glycerin-salicyline (aus den beiden obigen Versuchen) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit 50 ccm *n*-Kalilauge unter Rückfluß gekocht und nach Verjagen des Alkohols mit 50 ccm *n*-Schwefelsäure genau neutrali-

sirt. Die ausgeschiedene Salicylsäure wurde nach dem Erkalten abgeseugt, das Filtrat zur Entfernung der letzten Teile Salicylsäure ausgeäthert, eingedampft, der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft.

Es wurden gewonnen: 4.0 g Salicylsäure und 2.0 g Glycerin.

Aceton-glycerin und Benzoessäure-methylester (Dr. Brauns).

4 g Aceton-glycerin wurden mit 4 g Benzoessäure-methylester und 0.25 ccm einer 6.5-proz. Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit war die Lösung zu einer Gallerte erstarrt. Nach 22-stündigem Kochen wurde mit Kohlendioxid gesättigt, mit 20 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert, Äther-Auszug mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft, und das rückständige Öl im Vakuum bei 9—10 mm fraktioniert: 3.3 g Benzoessäure-methylester und Aceton-glycerin, 1.3 g Benzoyl-aceton-glycerin (Sdp. 160°, Schmp. 34—35°).

Tribenzoin und Glycerin (Dr. Brauns).

0.9 g Glycerin, 0.1 g Natriumäthylat und 4 g Tribenzoin wurden in 15 ccm trockenem Pyridin gelöst und 3 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Verjagen des Pyridins im Vakuum ließen sich 0.6 g Monobenzoyl-glycerin durch Auswaschen mit Wasser und wiederholtes Ausäthern der mit Kochsalz gesättigten wäßrigen Lösung isolieren. Der vom Monobenzoin befreite Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute 3.5 g.

Acylbestimmung: 0.2149 g Substanz wurden mit 20 ccm Alkohol und 25.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es waren verbraucht 14.35 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während für Dibenzoin 14.33 ccm berechnet sind.

Methylbenzoat und Benzylacetat (Dr. Pfähler).

6.8 g destilliertes Methylbenzoat und 7.5 g destilliertes Benzylacetat ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden in 50 ccm trockenem Chloroform gelöst und nach Zugabe von 0.4 ccm 6.5-proz. methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Natriummethylat schwamm flockig in der Flüssigkeit. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform verdampft und der Rückstand unter 9 mm Druck fraktioniert:

Zwischen 80—90° gingen 11.1 g Methylbenzoat und Benzylacetat über, bei 168—170° 1.8 g Benzylbenzoat, das beim Abkühlen in Kältemischung krystallinisch erstarrte, bei Zimmertemperatur aber wieder schmolz.

6.8 g Methylbenzoat und 7.5 g Benzylacetat ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden mit 0.82 ccm 6.5-proz. methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 20 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Mischung gestand allmählich zu einer gallertigen Masse. Entweichender Essigsäure-methylester war deutlich am Geruch zu erkennen. Es wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und im Vakuum fraktioniert: 7.2 g Ausgangsester und 3.0 g Benzylbenzoat = 28% der Theorie.

Derselbe Versuch bei 9-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ergab 3.3 g Benzylbenzoat = 31% der Theorie.

Efn anderer Versuch mit 0.5 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) festem Natriummethylat (statt der methylalkoholischen Natriummethylat-Lösung) ergab nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad 5.6 g Benzylbenzoat = 53% der Theorie.

Anhang.

Im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen wurden folgende Verbindungen des Trimethylenglykols dargestellt:

Benzoate des Trimethylenglykols (Dr. Pfaehler).

Das Dibenzoat ist längst bekannt. Es wurde zuerst von Re-boul¹⁾ aus Trimethylenbromid und Silberbenzoat in Krystallen vom Schmp. 53° gewonnen. Später erhielt es S. Gabriel²⁾ durch Erhitzen von Trimethylenglykol mit Benzoylchlorid und fand den Schmp. 57.5°, während Faworsky³⁾ 58° und 59° angibt. Wie zu erwarten war, entsteht es auch leicht aus Trimethylenglykol, Benzoylchlorid und Chinolin bei niederer Temperatur. Wird hierbei das Glykol im Überschuß angewandt, so bildet sich auch das bisher unbekannte

Monobenzoat, HO.CH₂.CH₂.CH₂.O.CO.C₆H₅.

Handelt es sich um seine praktische Darstellung, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: Zu einer Mischung von 7.6 g Trimethylenglykol ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 6.5 g Chinolin ($\frac{1}{20}$ Mol.) gibt man bei 0° langsam 7.0 g Benzoylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) und bewahrt 24 Stdn. bei Zimmer-

¹⁾ A. ch. [5] 14, 500 [1878].

²⁾ B. 38, 2406 [1905].

³⁾ A. 354, 359 [1907].

temperatur. Dann wird mit Wasser versetzt und das ausfallende Öl ausgeäthert. Man wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung des Chinolins zweimal sorgfältig mit 5-proz. Schwefelsäure, dann mit Bicarbonat-Lösung, trocknet schließlich mit Natriumsulfat und verdampft den Äther. Wird das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert, so geht unter 12 mm das Monobenzoyl-trimethylenglykol bei einer Badtemperatur von etwa 195° zwischen 163—164° über. Ausbeute 5 g oder 55% der Theorie.

0.1617 g Sbst.: 0.3954 g CO₂, 0.0950 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180.09). Ber. C 66.63, H 6.71.

Gef. » 66.69, » 6.57.

$d_4^{14.5} = 1.140$; $d_4^{14.5} = 1.141$ (anderes Präparat).

Das Monobenzoat ist ein farbloses, verhältnismäßig dünnflüssiges Öl, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigäther und Benzol, recht schwer in Petroläther. Auch von Wasser wird es recht schwer, in der Kälte etwa 1%, aufgenommen.

Das Dibenzoat, das gleichzeitig bei obigem Verfahren entsteht, bleibt beim Abdestillieren des Monobenzoats zurück und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Ausbeute etwa 2.7 g. Es wurde aus Äther unter Zusatz von Petroläther krystallisiert.

0.1647 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P₂O₅ getr.): 0.4324 g CO₂, 0.0854 g H₂O

C₁₇H₁₆O₄ (284.12). Ber. C 71.80, H 5.67.

Gef. » 71.60, » 5.80.

Im Capillarrohr schmolz das Präparat bei 59°. Beim Eintauchen in die unterkühlte geschmolzene Masse stieg das Thermometer beim plötzlichen Erstarren auf 57—58°.

p-Nitro-benzoate des Trimethylenglykols (Dr. Pfähler).

Zu einer Mischung von 7.6 g Trimethylenglykol ($\frac{1}{20}$ Mol.) und 6.5 g Chinolin ($\frac{1}{20}$ Mol.) fügt man bei 0° eine Lösung von 9.3 g *p*-Nitro-benzoylchlorid ($\frac{1}{20}$ Mol.) in 25 ccm trockenem Chloroform und bewahrt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur. Man wäscht nun zur Entfernung des salzsauren Chinolins mit Wasser. Nimmt man dann die Chloroform-Lösung mit Äther auf, so fällt das schwer lösliche Di-*p*-nitrobenzoat zum größten Teil krystallinisch aus. Die filtrierte Chloroform-Äther-Lösung wird zweimal mit 5-proz. Schwefelsäure, dann mit Bicarbonat-Lösung gewaschen, schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Verreibt man das zurückbleibende, dicke gelbliche Öl mit 80 ccm absol. Alkohol, so findet eine zweite Krystallisation von Di-*p*-nitrobenzoyl-trimethylenglykol

statt. Gesamtausbeute 3 g oder 16% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus der 40-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1590 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 0.3190 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_8N_2$ (374.13). Ber. C 54.53, H 3.77.

Gef. » 54.72, » 3.90.

Die Substanz krystallisiert in langen, glänzenden Nadeln und schmilzt nach geringem Sintern bei 120° (korr.). Sie löst sich leicht in Chloroform, warmem Aceton, warmem Essigäther und Benzol, recht schwer in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Petroläther.

Das

Mono-(*p*-nitro-benzoyl)-trimethylenglykol,
 $CH_2(OH).CH_2.CH_2.O.CO.C_6H_4.NO_2$,

befindet sich in der alkoholischen Mutterlauge, aus der der Rest der Di-Verbindung zum größten Teil auskrystallisiert. Beim Verdampfen bleibt es als zähflüssiges Öl zurück und läßt sich durch Destillation im Hochvakuum leicht reinigen. Unter 0.3 mm ging es aus einem Bade von $195-200^\circ$ bei $166-168^\circ$ als schwach gelb gefärbtes Öl über. Ausbeute 7 g oder 62% der Theorie.

0.1605 g Sbst.: 0.3135 g CO_2 , 0.0718 g H_2O .

$C_{10}H_{11}O_5N$ (225.09). Ber. C 53.31, H 4.92.

Gef. » 53.27, » 5.01.

Das Öl erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch, rascher findet das beim Impfen statt. Es läßt sich dann durch Lösen in Äther und allmählichen Zusatz von Petroläther umkrystallisieren.

0.1521 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 0.2973 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

Gef. C 53.31, H 5.15.

Das Mono-*p*-nitrobenzoat bildet lange, spießige Nadeln, die vielfach büschelförmig vereinigt sind. Es schmilzt bei 49° , löst sich leicht in Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, aber recht schwer in Petroläther.