

Insgesamt sind 65% des gesamten Stickstoffs erfaßt worden. Von besonderem Interesse sind die Hexonbasen, da die Lactoflavin-5'-phosphorsäure nach R. Kuhn und P. Boulanger<sup>27)</sup> an mindestens 2 Stellen von basischen Gruppen der Eiweißkomponente gebunden wird: am Phosphorsäure-Rest und an der NH-Gruppe in 3-Stellung. Die Summe von Histidin, Arginin und Lysin (24.7%) ist derjenigen im bestbekanntesten Chromoprotein, dem Hämoglobin, sehr ähnlich (20.7%). Aber die Verteilung dieser 3 Aminosäuren ist eine stark verschiedene. Die Eiweißkomponente des gelben Ferments ist arm an Histidin (2.8%) und reich an Lysin (13.7%), während das Globin einen hohen Gehalt an Histidin (11.0%) und einen geringen an Lysin (4.3%) aufweist.

Der Rockefeller-Foundation sprechen wir für die Gewährung eines Stipendiums unseren besten Dank aus.

### 332. Alexander Spassow: Darstellung von Estern aus Alkoholen und Säurechloriden in Gegenwart von Magnesium. Über die Veresterung tertiärer Alkohole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Sofia.]  
(Eingegangen am 5. August 1937.)

Die älteren Verfahren zur Veresterung von Alkoholen mit Hilfe der Säurechloride oder Säureanhydride sind trotz vielfach variierteter Ausführung nicht immer allgemein anwendbar oder präparativ geeignet. Daher ist man manchmal gezwungen, nach neueren Methoden zu suchen, die eine präparativ bequemere Darstellung der Ester erlauben. Dies gilt insbesondere für empfindlichere oder tertiäre Alkohole, deren Ester meistens ziemlich schwer zu erhalten sind.

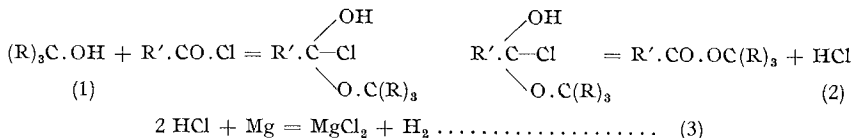
Bei einem Versuch<sup>1)</sup> zur direkten Darstellung von Acyl-Abkömmlingen des Acetessigesters der allgemeinen Form  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{R} \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  konnte ich feststellen, daß sich Acetylchlorid mit Acetessigester leicht umsetzt, wenn metallisches Magnesium hinzugefügt wird. Wahrscheinlich reagiert hier der Acetessigester in der Enolform.

Davon ausgehend, übertrug ich die Reaktion auf andere hydroxylhaltige Verbindungen, wie Alkohole und Phenole. Die Versuche haben gezeigt, daß sich diese unter solchen Bedingungen sehr leicht umsetzen lassen. Die im folgenden beschriebene Methode zur Veresterung von Alkoholen mit Säurechloriden in Gegenwart von Magnesium erlaubt eine leichte und bequeme Darstellung von Estern einwertiger primärer und sekundärer Alkohole. Die erzielten Ausbeuten sind gewöhnlich sehr hohe, bisweilen nahezu quantitative. 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 Ent-

<sup>27)</sup> B. **69**, 1557 [1936]; R. Kuhn u. H. Rudy, B. **69**, 2557 [1936].

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse werden demnächst veröffentlicht.

wicklung von Wasserstoff. Der Reaktionsverlauf kann am besten durch folgendes Schema wiedergegeben werden.



Die Veresterung des Isobutylalkohols mit Benzoylchlorid verläuft ohne Wasserstoff-Entwicklung. Vielleicht bleibt hier die Reaktion an der Stufe (1) stehen.

Es ist von Interesse, die Rolle des Magnesiums bei der Reaktion genauer zu ermitteln. Nach dem angegebenen Schema bindet das Magnesium den entstehenden Chlorwasserstoff und beeinflusst dadurch den Reaktionsverlauf günstig. Auf diese Weise kommt die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf den Alkohol und den gebildeten Ester nicht zur Geltung<sup>2)</sup>. Das Magnesium muß aber auch eine ganz spezifische Wirkung ausüben. Die Versuche haben nämlich gezeigt, daß sich andere Metalle, z. B. Eisen, Aluminium und insbesondere Zink, unter den gleichen Bedingungen verschieden verhalten. Die spezifische Wirkung des Magnesiums äußert sich vor allem in einer Beschleunigung der Veresterung, die ohne Magnesium gewöhnlich recht langsam vor sich geht. Zugleich tritt die wasserabspaltende Wirkung des Acylchlorids, insbesondere auf leicht wasserabspaltende tertiäre Alkohole, in Gegenwart des Magnesiums sehr zurück. Aus dem Reaktionsprodukt läßt sich nur sehr wenig von den entspr. ungesättigten Kohlenwasserstoffen isolieren.

Über den Anwendungsbereich des Verfahrens läßt sich folgendes sagen: Alle untersuchten primären und sekundären Alkohole der aliphatischen Reihe reagierten mit den Säurechloriden sehr leicht und glatt. Von den tertiären Alkoholen wurde gearbeitet mit: Trimethyl-carbinol, Dimethyl-äthyl-carbinol, Methyl-diäthyl-carbinol, Triäthyl-carbinol, Triphenyl-carbinol und Tribenzyl-carbinol. Von diesen ließen sich die aliphatischen in der Regel sehr glatt und schnell acylieren. Die Ausbeute betrug über 60%. Die Veresterung der aromatischen tert. Alkohole war schwieriger und erfolgte etwas langsamer. Das Triphenyl-carbinol ließ sich auf diese Weise überhaupt nicht verestern. Mit Acetylchlorid erhielt man hauptsächlich Triphenyl-chlormethan<sup>3)</sup> und kein Acetat. Das Acetat des Tribenzyl-carbinols ließ sich dagegen ziemlich leicht mit etwa 50-proz. Ausbeute darstellen.

Von den Säurechloriden, deren Verhalten untersucht wurde, reagierten das Acetyl-, Propionyl-, *n*-Butyryl- und Isobutyrylchlorid mit den untersuchten primären, sekundären und tertiären Alkoholen sehr glatt und leicht. Die Aubeuten bewegten sich bei den einzelnen Alkoholen zwischen 50 und 90%. Das arylaliphatische Phenyl-acetylchlorid reagierte ebenso leicht und glatt mit Trimethyl-carbinol. Bei Benzoylchlorid aber verlief die Reaktion ungünstiger. Mit Trimethyl-carbinol und den anderen

<sup>2)</sup> vergl. A. Butlerow, A. **144**, 7 [1867]; auch J. F. Norris u. G. W. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2097 [1932].

<sup>3)</sup> vergl. auch M. Gomberg u. G. T. Davis, B. **36**, 3924 [1903].

tertiären Alkoholen reagierte dieses Chlorid überhaupt nicht. Der *prim.* Isobutylalkohol und das *sek.* Butyl-carbinol gaben die entspr. Benzoate mit etwa 50- bzw. 20-proz. Ausbeute.

### Beschreibung der Versuche.

0.2 oder 0.3 Mol Alkohol werden mit trockenem Äther verdünnt; auf je 0.1 Mol Carbinol kommen 10—15 g Äther sowie 0.1 Atom Magnesiumpulver, die zur Lösung zugegeben werden. Bei einigen an sich oder in Form ihrer Ester leicht chlorierbaren tertiären Alkoholen, wie z. B. Methyl-diäthyl- und Triäthyl-carbinol, muß in verdünnterer Lösung (30—50 g Äther je 0.1 Mol Carbinol) gearbeitet werden. Außerdem nimmt man 0.2 Atome Magnesium je 0.1 Mol Alkohol. Zu dem Gemisch läßt man eine ätherische Lösung des Säurechlorids (5—10 g Äther je 0.1 Mol) tropfen. Das Säurechlorid wird gewöhnlich in kleinem Überschuß angewandt (etwa 2.5 oder 3 Mol Säurechlorid auf 2 Mol Alkohol). Nur bei schwer zersetzlichen Säurechloriden werden zwecks leichter Gewinnung des Esters aus dem Reaktionsgemisch äquimolekulare Mengen genommen. Bei einzelnen Carbinolen, die mit dem Säurechlorid verhältnismäßig träge reagieren, wird dieses zu der Lösung des Alkohols auf einmal hinzugefügt und das Gemisch, wenn nötig, auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Die Reaktion verläuft ziemlich lebhaft, so daß manchmal durch Eintauchen in Wasser schwach gekühlt werden muß. Es ist zweckmäßig, das Gemisch zu Anfang mit der Hand leicht zu schütteln, bis die Reaktion etwas nachläßt. Der Gang der Veresterung läßt sich am besten an der Wasserstoff-Entwicklung verfolgen, indem man das Gas eine mit dem Kühler verbundene Waschflasche passieren läßt. Das Gemisch bleibt etwa 1 Stde. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei die Reaktion langsam nachläßt. Dann wird es noch 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt gewöhnlich einen weißen Niederschlag oder eine halbfeste pulvrige Masse dar. Es wird nach Verdünnen mit Äther unter Eiskühlung durch Ausgießen in Wasser oder besser in eine verdünnte wäßr. Natriumcarbonatlösung zersetzt und einige Male ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden über einem Gemisch von wasserfreiem Natriumsulfat und Natriumcarbonat getrocknet und ein- bis zweimal fraktioniert. Die erhaltenen Ester addieren kein Brom und geben die Beilsteinsche Probe nicht. Es folgt eine kurze Beschreibung der so dargestellten Ester.

#### 1) Veresterung primärer Alkohole.

Isobutylacetat: Sdp.<sub>715</sub> 114—115°. Ausb. aus 0.3 Mol Isobutylalkohol: 30.0 g (88% d. Th.).

Isobutylpropionat: Sdp.<sub>710</sub> 134—137°. Ausb. etwa 60% d. Th. Bei längerem Stehenlassen wird der Ester schwach gelb.

Isobutylbenzoat: Sdp.<sub>14</sub> 111—112°. Ausb. 50% d. Th. Längeres Erhitzen des gefärbten Reaktionsgemisches erhöht die Ausbeute nicht. Bei der Reaktion entweicht sehr wenig Gas.

#### 2) Veresterung sekundärer Alkohole.

Isopropylacetat: Sdp.<sub>717</sub> 85—87°. Ausb. 55—60% d. Th.

Acetat des Methyl-äthyl-carbinols: Sdp.<sub>714</sub> 109—111°. Ausb. 91% d. Th.

Benzoat des Methyl-äthyl-carbinols: Wegen beträchtlicher Verharzung ließen sich aus dem Reaktionsgemisch nur etwa 20% des Esters isolieren. Sdp.<sub>14</sub> 112—116°.

Phenylacetat des Methyl-äthyl-carbinols: Sdp.<sub>14</sub> 123—125°. Ausb. 80% d. Th.

Verseifung: 0.763 g Ester verbr. 34.10 ccm 0.115-*n*. KOH. Ber. 34.42 ccm.

### 3) Veresterung tertiärer Alkohole.

Acetat des Trimethyl-carbinols:<sup>4)</sup> Sdp.<sub>715</sub> 95—96°. Aus 0.3 Mol Trimethyl-carbinol bekommt man 29.0 g Ester (83% d. Th.).

Verseifung: 0.500 g Ester verbr. 37.29 ccm 0.115-*n*. KOH. Ber. 37.48 ccm.

Propionat des Trimethyl-carbinols: Der reine Ester siedet bei 115—116.5°. Er riecht etwas stechend. Ausb. aus 0.2 Mol Carbinol: 17.5 g (68% d. Th.).

0.1434 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.1399 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 64.6, H 10.8. Gef. C 64.29, H 10.92.

Phenylacetat des Trimethyl-carbinols: Der reine Ester siedet bei 114—117°/14 mm. Ausb. aus 0.2 Mol Carbinol: 21 g (55% d. Th.)

0.1367 g Sbst.: 0.3769 g CO<sub>2</sub>, 0.0991 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 8.3. Gef. C 75.20, H 8.12.

Verseifung: 0.813 g Ester verbr. 36.51 ccm 0.115-*n*. KOH. Ber. 36.67 ccm.

Acetat des Dimethyl-äthyl-carbinols: Der Ester siedet bei 115° bis 117°/708 mm. Aus 0.3 Mol (26.5 g) Amylenhydrat bekommt man 24.0 g Ester oder 62%. Wenn die Zerlegung des Reaktionsgemisches nur mit Wasser ausgeführt wird (saure Reaktion), beträgt die Ausbeute nicht über 30%.

Verseifung: 0.429 g Ester verbr. 28.17 ccm 0.115-*n*. KOH. Ber. 28.58 ccm.

Propionat des Dimethyl-äthyl-carbinols: Der Ester siedet bei 153—156°/710 mm. Er ist nur schwach gelb gefärbt und riecht etwas unangenehm. Ausb. 75%.

0.1486 g Sbst.: 0.3699 g CO<sub>2</sub>, 0.1515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.3, H 11.4. Gef. C 67.83, H 11.41.

Acetat des Tribenzyl-carbinols<sup>5)</sup>: Der Ester wird durch Digerieren des kristallinen Reaktionsproduktes mit Petroläther, worin das beigemengte Tribenzyl-carbinol etwas schwerer löslich ist, und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol gereinigt. Der reine Ester bildet weiße harte Nadeln und schmilzt bei 80—81°.

0.1146 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.7, H 6.9. Gef. C 83.20, H 6.66.

Verseifung: 1.071, 2.300 g Ester verbr. 6.12, 13.20 ccm 0.5-*n*. KOH.

Ber. 6.23, 13.37 ccm.

Acetat des Methyl-diäthyl-carbinols: Erhalten aus 11 g (0.1 Mol) Methyl-diäthyl-carbinol 12 g (0.15 Mol) Acetylchlorid und 4.8 g

<sup>4)</sup> Nach einer von J. F. Norris u. G. W. Rigby, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2097 [1932] angegebenen Methode kann der Ester aus Acetanhydrid, *tert.* Butylalkohol und etwas Zinkstaub in sehr guter Ausbeute dargestellt werden.

<sup>5)</sup> Dieser Ester wurde von E. Bergmann u. A. Weiß, A. **480**, 70 [1930] zum erstenmal beschrieben. Nach ihnen schmilzt der Ester bei 186° unter Zersetzung. Ich konnte diesen Schmelzpunkt nicht erreichen und beobachtete keine Zersetzung.

(0.2 Mol) Magnesiumpulver in 50 g trockenem Äther. Während der Reaktion schwach gekühlt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 10 g Soda zersetzt. Sdp.<sub>713</sub> 140—143° (nach 2-maliger Destillation). Ausb. 10.0 g (70% d. Th.).

Verseifung: 0.620 g Ester verbr. 37.00 ccm 0.115-n. KOH. Ber. 37.28 ccm.

Acetat des Triäthyl-carbinols: Dargestellt wie der vorige Ester. Sdp. 153—160°. Er gibt die Chlorreaktion sehr stark und läßt sich nicht reiner darstellen. Ausb. 10.5 g.

Butyrat des Triäthyl-carbinols: Wie beim vorigen Ester, nur wird weniger Äther genommen (25—30 g auf 0.1 Mol Carbinol). Der reine Ester siedet bei 83—86°/13 mm. Ausb. 12.0 g (64% d. Th.).

0.1840 g Sbst.: 0.4769 g CO<sub>2</sub>, 0.1968 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.90, H 11.91. Gef. C 70.69, H 11.97.

Verseifung: 1.520 g Ester verbr. 16.21 ccm 0.5-n. KOH. Ber. 16.34 ccm.

Phenylacetat des Triäthyl-carbinols: Wie bei dem Butyrat. Nach einem kleinen Vorlauf des unveränderten Carbinols destilliert der reine Ester bei 142—146°/13 mm. Ausb. 15.0 g (64% d. Th.).

0.1222 g Sbst.: 0.3428 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.86, H 9.47. Gef. C 76.50, H 9.50.

Verseifung: 1.235 g Ester verbr. 10.42 ccm 0.5-n. KOH. Ber. 10.56 ccm.

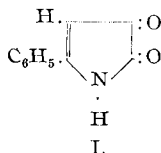
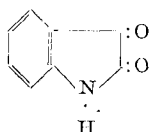
### 333. Otto Mumm und Hans Hornhardt: Über 2.3-Dioxo-pyrroline, dem Isatin verwandte einkernige Stoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. August 1937.)

Obwohl das Isatin mit seinen zahlreichen Abkömmlingen sehr häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, harren doch noch verschiedene Fragen der Beantwortung. Besonders ist die Natur der Salze des Isatins und von Derivaten desselben stark umstritten<sup>1)</sup>.

Dem Isatin ist das durch O. Mumm und G. Münchmeyer<sup>2)</sup> aufgefundene und eingehend untersuchte 5-Phenyl-2.3-dioxo-pyrrolin sowohl — wie folgende Gegenüberstellung der Formeln erkennen läßt — strukturell,



als auch in seinem Aussehen und in allen chemischen Eigenschaften so außerordentlich ähnlich, daß man es wohl als einkerniges Isatin bezeichnen kann.

Während nun in der Reihe des wahren Isatins wohl alle experimentellen Möglichkeiten zur völligen Klärung der noch strittigen Punkte als erschöpft gelten dürften, bestand die Hoffnung, den sehr wandlungsfähigen einkernigen Isatinen neue interessante Seiten abgewinnen zu können, und so auf diesem noch weniger bearbeiteten Gebiet eher neue Gesichtspunkte auch zur Beurteilung der Verhältnisse beim Isatin selbst aufzufinden.

<sup>1)</sup> vergl. z. B. G. Heller, „Über Isatin“, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. N. F., Heft 5 [1931].

<sup>2)</sup> B. 43, 3345 [1910].