

413. Georg An. Varvoglis: Umesterung von Carbonsäure-phenolestern in Gegenwart von anorganischen Salzen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1938.)

Umesterungen erfolgen bekanntlich selten bei der einfachen Einwirkung der entsprechenden Alkohole ohne Zusatz von Katalysatoren. Als solche eignen sich am besten Alkalialkoholat und Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Die Verwendung anorganischer Neutralsalze als Katalysatoren bei der Veresterung und Verseifung ist eingehend untersucht worden, dagegen sehr wenig bei Umesterungsreaktionen. So hat z. B. Purdie¹⁾ gefunden, daß durch Einwirkung von K_2CO_3 , $CaCl_2$ oder geglühtem Borax auf Zimtsäure-äthylester in methylalkoholischer Lösung eine Umesterung stattfindet. Ferner ist $ZnCl_2$ als Katalysator bei Umacylierungen verwendet worden²⁾.

Auch über die Umesterung von Carbonsäure-phenolestern ist wenig bekannt, so daß mir deren eingehendere Untersuchung bei Gegenwart von Metallsalzen als Katalysatoren aussichtsreich schien. Den Anlaß hierzu gab die schon mitgeteilte Beobachtung³⁾, daß Hydrochinon-dibenzoat bei Gegenwart von $ZnCl_2$ leicht durch kurzes Kochen in Isoamylalkohol umgeestert wird.

Die Mehrzahl der Versuche wurde an Hydrochinon-dibenzoat ausgeführt. Es zeigte sich aber, daß sowohl die Stellungsisomeren des Hydrochinon-dibenzoats, Resorcin- und Brenzcatechin-dibenzoat, wie auch Substitutionsprodukte des ersteren, z. B. Chlor-hydrochinon-dibenzoat, unter denselben Bedingungen leicht umgeestert werden können.

Ohne Katalysatorzusatz war die Umesterung nach längerem Erhitzen nur gering. Es entstanden hauptsächlich Isoamyl-benzoat und Hydrochinon-monobenzoat. Hydrochinon wurde nur spurenweise nachgewiesen. Aus der Bildung dieser Reaktionsprodukte geht hervor, daß sich die Reaktion stufenweise vollzieht. Stritar und Fanto⁴⁾ nahmen bei der Umesterung von Glyceriden einen stufenweisen Verlauf an; in der vorliegenden Untersuchung konnten die Zwischenprodukte der stufenweisen Umesterung isoliert werden.

Durch Zusatz der angewandten Katalysatoren wurde die Umesterungsgeschwindigkeit mehr oder weniger erhöht, jedoch blieb in allen Fällen die bei der Einwirkung von $ZnCl_2$, $AlCl_3$ u. a. m. auf Carbonsäure-phenolester in indifferenten Lösungsmitteln öfters beobachtete Acylwanderung unter Bildung von kernacylierten Phenolen⁵⁾ vollkommen aus.

Von Neutralsalzen wurden $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $SnCl_2$ und $NaCl$ verwandt, und zwar in wasserfreiem Zustand. Nur das Kupfersulfat wurde auch wasserhaltig angewandt. Die Umesterung war beim wasserfreien Salz etwas vollständiger. Sehr gut war sie nur bei $ZnCl_2$ und $AlCl_3$. Bei Gegenwart dieser Salze wurden als Reaktionsprodukte ausschließlich das Phenol und der dem verwendeten Alkohol entsprechende Benzoessäure-alkylester isoliert. Weniger gut wirkten $ZnSO_4$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$;

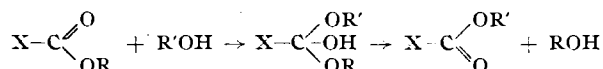
¹⁾ Chem. News **52**, 169 [1885] (C. **1885**, 871).²⁾ Engl. Pat. 341730 (C. **1931** I, 3609).³⁾ Varvoglis, „Die Einwirkung von Metallen auf Säurechloride“, Habilitationsschrift, Athen, 1938, S. 23, Fußnote. ⁴⁾ Monatsh. Chem. **28**, 383 [1907].⁵⁾ Eijkmann, Chem. Weekbl. **1**, 453 1904; **2**, 59 [1905] (C. **1904** I, 1597; **1905** I, 814).

die Reaktion verlief hier nur bis zur ersten Umesterungsstufe unter Bildung von Hydrochinon-monoester und Benzoessäure-alkylester. Hydrochinon wurde nur spurensweise nachgewiesen oder in sehr kleiner Menge isoliert. Noch geringer war die Wirkung von Zinnchlorür und Kupfersalzen. Hier verlief zwar die Umesterung in der Hauptsache bis zur Bildung von Hydrochinon und Benzoessäure-alkylester, doch war sie auch bei langer Versuchsdauer unvollständig. NaCl übte keinen merklichen Einfluß aus.

An Alkoholen als Lösungs- und Umesterungsmitteln wurden Methyl-, Äthyl-, Isoamyl-, Benzylalkohol und Äthylenglykol verwendet. Die besten Ausbeuten wurden bei Verwendung der Alkohole von verhältnismäßig hohem Siedepunkt, wie Isoamylalkohol und Äthylenglykol, erzielt. Mit siedendem Methyl- und Äthylalkohol wurde keine nennenswerte Umesterung beobachtet. Erwärmte man aber das Gemisch in zugeschmolzenem Bombenrohr auf etwa 130°, so trat vollkommene Umesterung ein. Die Reaktion dauerte jedoch bedeutend länger als beim Isoamylalkohol unter denselben Bedingungen. Mit Benzylalkohol und Äthylenglykol erfolgte bei langer Dauer des Versuches auch bei Abwesenheit eines Katalysators weitgehende Umesterung. Versuche mit Benzylalkohol in Gegenwart von Katalysatoren wie ZnCl₂ ergaben nicht aufarbeitbare braune Harze.

Bei den Versuchen wurden 20—100 Mol. Alkohol — meist 30 Mol. — auf 1 Mol. Ester angewandt.

Der Reaktionsmechanismus ist wie folgt zu deuten: Wie bei der Umesterung mit Alkoholat als Katalysator, bildet sich unter Anlagerung von Alkohol anstatt von Alkoholat an den Ester ein Orthosäure-Derivat als Zwischenprodukt.



Die Rolle des Katalysators kann verschieden erklärt werden. Entweder gibt er mit dem entsprechenden Alkohol eine Additionsverbindung, die dann leichter als der Alkohol selbst an den Ester angelagert wird unter Bildung des instabilen Zwischenproduktes, das dann im Sinne des obigen Schemas zerfällt, oder der Katalysator gibt mit dem Ester selbst eine Additionsverbindung, analog den von Menschutkin⁶⁾ bei verschiedenen Estern mit Magnesiumhalogeniden beobachteten, die dann imstande sind, leichter Alkohole zu addieren unter Bildung der labilen Orthosäure-Derivate. Das vorliegende Versuchsmaterial erlaubt darüber keine Entscheidung.

Beschreibung der Versuche.

1) Ohne Katalysatoren.

Nr.	Ester	Alkohol	Erhitzungs- dauer in Stdn. (Temperatur)	Ausgangsester, zurück- gewonnen	Reaktionsprodukte
1 a	0.02 Mol (6.4 g) Hydrochinon-dibenzoat	2 Mol (64 g) Methylalkohol	80	fast quantitativ	keine
1 b	0.01 Mol (3.2 g) Hydrochinon-dibenzoat	1 Mol (32 g) Methylalkohol	25* (130°)	„	keine

⁶⁾ C 1906 I, 647.

I) Ohne Katalysatoren (Fortsetzung).

Nr.	Ester	Alkohol	Erhitzungs- dauer in Stdn. (Temperatur)	Ausgangsester, zurück- gewonnen	Reaktionsprodukte
2a	0.02 Mol (3.2 g) Hydrochinon-dibenzoat	1 Mol Äthylalkohol (absol.)	80	fast quantitativ	keine
2b	0.01 Mol (3.2 g) Hydrochinon-dibenzoat	0.5 Mol Äthylalkohol (absol.)	25* (130-140°)	„	keine
3	0.03 Mol (9.6 g) Hydrochinon-dibenzoat	1 Mol Isoamylalkohol	72	6.95 g (72%)	1 g Isoamylbenzoat, Sdp. 258°, 1 g Hydrochinon-monobenzoat, Schmp. 161—162°, Spuren Hydrochinon (qualitativ).
4	0.01 Mol (3.2 g) Hydrochinon-dibenzoat	0.3 Mol Äthylenglykol	55	—	Äthylenglykol-dibenzoat (schlechte Ausb.), Hydrochinon, Schmp. 170°, wenig Benzoesäure, Schmierer.
5	0.02 Mol (6.4 g) Hydrochinon-dibenzoat	0.4 Mol Benzylalkohol	30	—	Benzylbenzoat, Hydrochinon, Ausb. mäßig.

II) Mit Katalysatoren.

Nr.	Katalysator	Ester	Alkohol	Erhitzungs- dauer in Stdn. (Temperatur)	Ausgangs- ester, zurück- gewonnen	Reaktionsprodukte
1a	0.02 Mol ZnCl ₂	0.03 Mol Hydrochinon-dibenzoat	3 Mol Methylalkohol	72	8 g	wenig Benzoesäure-methylester, etwa 0.2 g Hydrochinon-monobenzoat, wenig Hydrochinon.
1b	0.01 Mol ZnCl ₂	0.01 Mol Hydrochinon-dibenzoat	1 Mol Methylalkohol	8* (130°)	—	2.2 g Benzoesäure-methylester, Sdp. 195°, 1.02 g Hydrochinon, Schmp. 171°.
2a	0.02 Mol ZnCl ₂	0.03 Mol Hydrochinon-dibenzoat	2 Mol Äthylalkohol (absol.)	72	8.8 g	kaum Reaktion, nur Spuren Benzoesäure-äthylester und Hydrochinon.
2b	0.01 Mol ZnCl ₂	0.01 Mol Hydrochinon-dibenzoat	1 Mol Äthylalkohol (absol.)	8* (130°)	0.4 g	1.8 g Benzoesäure-äthylester, Sdp. 209°, Hydrochinon, Hydrochinon-monobenzoat.
3a	0.007 Mol ZnCl ₂		0.33 Mol Isoamylalkohol	1 1/2	—	3.1 g Isoamylbenzoat (84.5% d. Th.), Sdp. 254°, Hydrochinon, Schmp. 171°.
3b	0.0007 Mol ZnCl ₂		0.33 Mol Isoamylalkohol	8	—	2.94 g Isoamylbenzoat (80.2% d. Th.), Hydrochinon.

II) Mit Katalysatoren (Fortsetzung).

Nr.	Katalysator	Ester	Alkohol	Erhitzungs- dauer in Stdn. (Temperatur)	Ausgangs- ester, zurück- gewonnen	Reaktionsprodukte	
3c	0.0025 Mol $ZnCl_2$	0.01 Mol (3.5 g) Chlorhydrochinon- dibenzoat	0.33 Mol Iso- amylalkohol	3	—	Chlorhydrochinon, Schmp. 104—105°, Ben- zoesäure - isoamylester (80% d. Th.).	
3d	0.015 Mol $ZnCl_2$	0.02 Mol Resorcín- dibenzoat	0.66 Mol Iso- amylalkohol		—	6.3 g Benzoesäure-iso- amylester (85.6% d. Th.), Resorcín, Schmp. 103°.	
3e		0.02 Mol Brenzcate- chin-dibenzoat			—	6.2 g Benzoesäure-iso- amylester (85% d. Th.), Brenzcatechin.	
4	0.005 Mol $ZnCl_2$	0.02 Mol Hydro- chinon-dibenzoat	0.6 Mol Äthy- lenglykol	9	—	Äthylenglykol-diben- zoat (schlechte Ausb.), viel Benzoesäure ⁷⁾ , Hydrochinon.	
5	0.015 Mol $ZnSO_4$			24	über die Hälfte	1.7 g Isoamyl-benzoat, Sdp. 256°, Hydrochinon- monobenzoat.	
6	0.25 Mol $MgCl_2$				—	2.6 g Isoamyl-benzoat, 2.1 g Hydrochinon-mo- nobenzoat, wenig Hy- drochinon, Komplex- verbindung (?) von Hydrochinon mit $MgCl_2$.	
7	0.02 Mol $CaCl_2$ (geschmolzen)				48	3.5 g	1.3 g Isoamyl-benzoat, 1.7 g Hydrochinon-mo- nobenzoat, Schmp. 161°, sehr wenig Benzoesäure.
8	0.02 Mol $AlCl_3$	0.02 Mol Hydro- chinon-dibenzoat	0.66 Mol Iso- amylalkohol	$\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$	—	6.42 g Isoamyl-benzoat (83.4% d. Th.), Hydro- chinon.	
9a	0.005 Mol $CuSO_4 + 5H_2O$				40	3 g	1.92 g Isoamyl-benzoat, Hydrochinon, wenig Hydrochinon-mono- benzoat.
9b	0.008 Mol $CuSO_4$					2.35 g Isoamyl-benzoat, Hydrochinon-mono- benzoat, Hydrochinon.	
9c	0.01 Mol $CuCl_2$				74	2.5 g	1.5 g Benzoesäure-iso- amylester, Hydrochinon viel Schmierien.
10	0.012 Mol $SnCl_2$			40	—	1.25 g Isoamyl-benzoat, sowie ein Sn-haltiger Stoff (s. Anm.).	
11	0.05 Mol $NaCl$ (geschmolzen)				0.03 Mol Hydro- chinon-dibenzoat	1 Mol Iso- amylalkohol	70

⁷⁾ Die Bildung der Benzoesäure ist wohl auf einen Wassergehalt des angewandten Äthylenglykols zurückzuführen, wodurch neben der Umesterung auch eine Verseifung stattfand.

Bemerkungen.

Bei Versuchen im geschlossenen Rohr ist die Stundenzahl mit • bezeichnet. In den übrigen Fällen wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Aufarbeitung: I. Versuche ohne Katalysatoren. Zu 3). Das Filtrat vom abgeschiedenen Ausgangsester wurde durch fraktionierte Destillation vom überschüss. Isoamylalkohol befreit und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat gab an Äther Isoamylbenzoat, der Dest.-Rückstand Hydrochinonmonobenzoat ab.

Zu 4). Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Dem Ätherauszug wurden durch verd. Kalilauge Hydrochinon (identifiz. durch die Reaktion von Maldiney*) und Benzoesäure entzogen; der neutrale Auszug lieferte Äthylenglykol-dibenzoat nebst Schmierem.

Zu 5). Der überschüss. Benzylalkohol wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und wie bei 4) aufgearbeitet.

II. Versuche mit Katalysatoren. Zu 1a). Im alkohol. Filtrat wurde der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Destillat: Benzoesäuremethylester. Der feste Anteil des Dest.-Rückstandes enthielt Hydrochinonmonobenzoat, dem Filtrat wurde mit Äther Hydrochinon entzogen.

Zu 1b) und 2b). Entsprechend wie bei 1a).

Zu 3c). Der überschüss. Isoamylalkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Wasser behandelt. Die wäbr. Auszüge wurden ausgeäthert: Chlorhydrochinon. Der in Wasser unlösliche Teil wurde getrocknet und fraktioniert: Benzoesäureisoamylester.

Zu 3d). Entsprechend wie bei I, 3).

Zu 3e). Entsprechend wie bei I, 3); dem Ätherauszug des Wasserdampfdestillats wurde jedoch mit verd. Kalilauge das Brenzcatechin entzogen, der neutrale Auszug lieferte Benzoesäureisoamylester.

Zu 5). Wie bei I, 3).

Zu 6). Nach Abdestillieren des überschüss. Amylalkohols krystallisierte ein in Wasser und organ. Lösungsmitteln leicht löslicher Stoff aus, der beim Erwärmen ohne zu schmelzen verkohlt. Seine wäbr. Lösung wurde angesäuert, kurz erwärmt und mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung lieferte Hydrochinon, die wäßrige Schicht enthielt Mg⁺⁺. Der Stoff ist nicht hygroskopisch. Das Filtrat von der Komplexverbindung gab beim Stehenlassen eine zweite Krystallisation: Hydrochinonmonobenzoat. Der nicht krystallisierte Rückstand wurde wie bei I, 3) aufgearbeitet (Wasserdampfdestillation).

Zu 7) und 8). Wie bei I, 3).

Zu 9a). Wie bei I, 3); das abgeschiedene Ausgangsmaterial war kupferhaltig. Es wurde mit schwach durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 200°.

Zu 9b und 9c). Wie bei I, 3).

Zu 10). Bei der nach I, 3) erfolgten Aufarbeitung wurde auch ein Sn-haltiger, bis 250° nicht schmelzender Stoff gewonnen, der weder durch verd. Säuren noch durch Lauge spaltbar war und keine Hydrochinonreaktion gab. Er wurde zunächst nicht näher untersucht.

Zu 11). Das Filtrat vom Ausgangsmaterial wurde fraktioniert destilliert: Isoamylbenzoat. Rückstand: Hydrochinonmonobenzoat; Spuren von Hydrochinon waren nachweisbar.

*) Compt rend. Acad. Sciences 158, 1782 [1914]; Journ. pharmac. Chim. [7] 11, 135 [1915].