

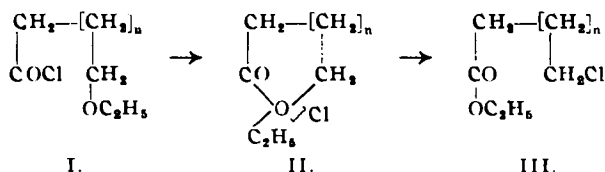
233. Vlado Prelog und Suzana Heimbach-Juhász: Über die Umlagerung einiger Äthersäurechloride in Chlorsäure-ester.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Fakultät, Universität Zagreb, Kroatien.]
(Eingegangen am 25. August 1941.)

Bei gewissen synthetischen Versuchen konnten wir feststellen, daß das γ -Äthoxy-buttersäurechlorid schon bei Temperaturen unter 100° unbeständig ist. Es verwandelt sich in eine neutrale, in Wasser unlösliche, isomere Verbindung, welche als γ -Chlor-buttersäureäthylester erkannt wurde. Eine eingehendere Untersuchung dieser Reaktion führte zu dem Ergebnis, daß sich γ -Äthoxy-buttersäurechlorid bei 0° mehrere Tage nicht merklich verändert, während es sich bei 100° in wenigen Stunden fast quantitativ in den γ -Chlor-buttersäureäthylester verwandelt.

Das homologe δ -Äthoxy-valeriansäurechlorid lagert sich auch bei 100° nur wenig um, bei 150° vollzieht sich jedoch die Umlagerung in den δ -Chlor-valeriansäureäthylester rasch und ist in etwas mehr als 2 Stdn. praktisch beendet. Das ϵ -Äthoxy-capronsäurechlorid ist auch bei 150° ziemlich beständig. Eine nennenswerte Umlagerung in den ϵ -Chlor-capronsäureäthylester findet nicht statt; bei längerem Erhitzen verfärbt sich die Verbindung zum Unterschied von den beiden niedrigeren Homologen und verwandelt sich teilweise in braune wasserunlösliche Schmierer.

Dieses Verhalten der homologen Verbindungen führte zu der Annahme, daß es sich um eine intramolekulare Umlagerung, welche über ein ringförmiges Zwischenprodukt, z. B. ein Oxoniumsalz von der Konstitution II, führt, handelt.



Als eine Stütze für diese Annahme betrachten wir die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten (R.G.) der Umlagerungen des γ -Äthoxy-buttersäurechlorids und δ -Äthoxy-valeriansäurechlorids in die entsprechenden Chlorsäureester, welche sich gut durch die monomolekulare Reaktionsgleichung darstellen lassen (Abbild.). Für die Umlagerung des γ -Äthoxy-buttersäurechlorids in γ -Chlor-buttersäureäthylester sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (in mia^{-1})

$$k_{50^\circ} = 0.4 \times 10^{-3} \quad \text{und} \quad k_{100^\circ} = 12.6 \times 10^{-3}$$

für die analoge Reaktion des δ -Äthoxy-valeriansäurechlorids ist

$$k_{100^\circ} = 0.3 \times 10^{-3} \quad \text{und} \quad k_{150^\circ} = 30.7 \times 10^{-3}$$

Die Umlagerungsgeschwindigkeiten sind durch verschiedene katalytische Einflüsse (sogar durch Glaswände der Reaktionsgefäße aus weichem Glas) stark beeinflussbar. Durch Zugabe von etwa 1% konz. Schwefelsäure werden z. B. die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten etwa verfünffacht¹⁾. Diese Beschleunigung durch Säurezugabe kann auch präparativ verwertet werden,

¹⁾ Das ϵ -Äthoxy-capronsäurechlorid wurde auch bei 150° durch Zusatz von 1% konz. Schwefelsäure nicht in den ϵ -Chlor-capronsäureäthylester umgelagert.

wie im Versuchsteil am Beispiel des δ -Äthoxy-valeriansäurechlorids gezeigt wird. Auch die Lösungsmittel verändern stark die R.G. Wir haben das Verhalten des γ -Äthoxy-buttersäurechlorids in Dioxan³⁾ untersucht und folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gefunden:

Für eine 0.3-mol. Lösung $k_{70^\circ} = 0.2 \times 10^{-3}$ und $k_{100^\circ} = 1.4 \times 10^{-3}$, für eine 0.08-mol. Lösung $k_{100^\circ} = 0.74 \times 10^{-3}$.

Das dipolmomentfreie Dioxan verlangsamt demnach bedeutend die Umlagerung.

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit erfreuten wir uns der Hilfe des Hrn. Ing. I. Dureković.

Beschreibung der Versuche.

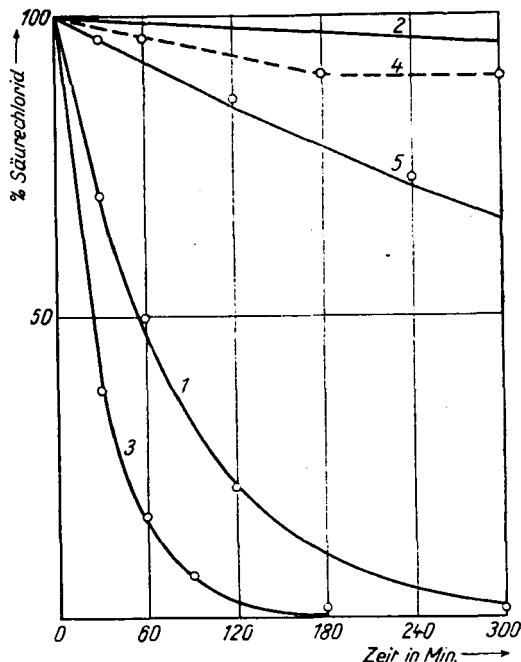
Ausgangsmaterial: Die Äthersäurechloride I wurden aus den entsprechenden Äthersäuren³⁾ mit Thionylchlorid in der Kälte nach der Vorschrift von Leimu⁴⁾, welcher die beiden niedrigeren Homologen beschrieben hat, dargestellt. Wasserfreie Äthersäuren wurden durch azeotrop. Destillation mit Benzol und nachfolgende Vak.-Destillation dargestellt; ihre Reinheit wurde durch Titration kontrolliert. Die Äthersäuren wurden mit 2 Mol. Thionylchlorid im Wasserstoffstrom so lange bei Zimmertemperatur stehengelassen, bis das Reaktionsgefäß nach der anfänglichen Abkühlung wieder die Zimmertemperatur angenommen hatte (etwa 1Stde.). Das Thionylchlorid wurde dann im Vak. der Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt und das Chlorid in eine angeschmolzene Vorlage, welche durch eine Kältemischung gekühlt war, bei 0.1—0.5 mm überdestilliert. Die abgetrennte und geschlossene Vorlage wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Die Äthersäurechloride sind farblose, bewegliche Flüssigkeiten, die sich in einem Überschuß von Wasser unter Bildung von Ausgangssäure und Chlorwasserstoff glatt lösen.

γ -Äthoxy-buttersäurechlorid: Sdp._{0.4} 33°. n_D^{20} 1.4291 (Leimu⁴⁾: 1.42900). 37.6 mg Sbst.: 2.472 ccm n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂.

C₈H₁₁O₂Cl (150.54). Ber. Cl 23.56. Gef. Cl 23.31.

³⁾ Das reine Dioxan wurde nach Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 75 [1931], dargestellt.

⁴⁾ Die Äthersäuren wurden mit Hilfe der Malonestersynthese dargestellt: B. **72**, 1104, 1105 [1939].



Abbild. 1: γ -Äthoxy-buttersäurechlorid bei 100°; 2: δ -Äthoxy-valeriansäurechlorid bei 100°; 3: δ -Äthoxy-valeriansäurechlorid bei 150°; 4: ϵ -Äthoxy-capronsäurechlorid bei 150°; 5: 0.3-n- γ -Äthoxy-buttersäurechlorid in Dioxan bei 100°. Die Kurven 1, 2, 3 und 5 sind nach der Gleichung $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_x}$ berechnet, die Punkte stellen gemessene Werte dar.

δ -Äthoxy-valeriansäurechlorid: Sdp._{0.25} 52°, n_D^{20} 1.4347 (Leimu: 1.43400).

75.4 mg Sbst.: 4.649 ccm n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂.

C₇H₁₃O₂Cl (164.56). Ber. Cl 21.54. Gef. Cl 21.86.

ϵ -Äthoxy-capronsäurechlorid: Sdp._{0.15} 54—57°, n_D^{20} 1.4403.

64.4 mg Sbst.: 3.624 ccm n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂.

C₈H₁₅O₂Cl (178.58). Ber. Cl 19.85. Gef. Cl 19.96.

γ -Chlor-buttersäureäthylester.

Das γ -Äthoxy-buttersäurechlorid wurde unter Wasserdampfausschluß 10 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein Öl ausschied, welches in Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und mit einer Widmer-Kolonnen destilliert wurde. Die Verbindung destillierte ohne Vorlauf und Nachlauf bei 72° (16 mm). Durch Schütteln mit Wasser wurde kein Chlor-Ion abgespalten.

137.7 mg Sbst.: 9.156 ccm n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂ (nach Marek).

C₆H₁₁O₂Cl (150.54). Ber. Cl 23.56. Gef. Cl 23.58.

Zum Konstitutionsbeweis wurde aus dem Ester das 1-Phenyl-pyrolidon-(2) dargestellt. 1 g γ -Chlor-buttersäureäthylester wurde 1 Stde. mit 1.5 g Anilin auf 110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und mit verd. Salzsäure gewaschen. Der kristallinische Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 69°.

5.576 mg Sbst.: 0.435 ccm N₂ (23°, 752 mm).

C₁₀H₁₁ON (161.1). Ber. N 8.70. Gef. N 8.90.

δ -Chlor-valeriansäureäthylester.

Das δ -Äthoxy-valeriansäurechlorid wurde mit 0.7% konz. Schwefelsäure 5 Stdn. unter Wasserdampfausschluß auf 100° erhitzt, wonach die Reaktion praktisch beendet war. Die Aufarbeitung geschah wie bei dem niedrigeren Homologen, Sdp.₁₆ 93°.

128.7 mg Sbst.: 7.742 ccm n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂.

C₇H₁₃O₂Cl (164.56). Ber. Cl 21.54. Gef. Cl 21.33.

Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden durch mercurimetrische Bestimmung des Chlor-Ions nach dem Zersetzen des Säurechlorids mit Wasser durchgeführt. Wir empfehlen die genaue und bequeme mercurimetrische Methode, welche das Arbeiten in saurem Medium gestattet und bei welcher man daher keine Überführung des nicht-ionisierten Chlors in das Chlor-Ion zu befürchten braucht. 50—150 mg der Probe oder eine entsprechend größere Menge der Lösung wurden in ein tariertes Erlenmeyer-Kölbchen mit einer Pipette, die mit Feuchtigkeitsabschluß versehen war, abpipettiert, gewogen und mit 10 ccm Wasser zersetzt. Nach dem Verschwinden des Chlorid-Geruches (einige Sekunden) wurden 4 Tropfen konz. Salpetersäure (frei von Stickstoffoxyden) und 2 Tropfen Indicatorlösung (1% Diphenylcarbazon in Alkohol) zugegeben und aus einer Mikrobürette auf schwache Violettfärbung mit n_{10}^{20} -Hg(NO₃)₂-Lösung titriert.

Das Erhitzen der Proben auf die gewünschte Temperatur wurde in gut gereinigten zugeschmolzenen Ampullen aus Jenaer Gerätéglass ausgeführt. Die Reaktion wurde durch Abkühlen auf 0° unterbrochen, die Ampullen geöffnet und der Inhalt analysiert.