

Willi Kantlehner und Bernd Funke

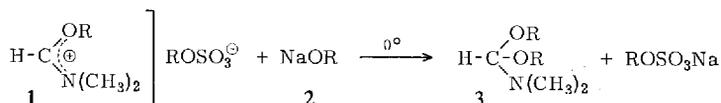
Notiz über Reaktionen von Dimethylamino-alkoxy-carbonium-alkylsulfaten mit Carbonsäuren

Eine neue Methode zur Veresterung von Carbonsäuren

Aus der Staatl. Ingenieurschule Aalen, Abt. Chemie

(Eingegangen am 14. Juni 1971)

Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukte **1** wurden bislang nur mit Alkoholaten umgesetzt, wobei Dimethylformamid-acetale **3** erhalten wurden¹⁾. Dabei wurde bei Temperaturen um 0° gearbeitet, um die thermodynamisch gelenkte Ätherbildung des ambidenten Kations **1** bei der Reaktion mit dem Alkoholat **2** zu unterdrücken:



Bei höheren Reaktionstemperaturen wirkt **1** nämlich alkylierend auf das Anion von **2**, wobei ein Äther entsteht²⁾.

Wir untersuchten nun, ob das Alkylierungsvermögen der Dimethylformamid-Dialkylsulfate **1** ausreichend ist, um Carbonsäuren zu alkylieren, wenn unter thermodynamischer Steuerung, also bei Temperaturen um 150°, gearbeitet wird. Insbesondere sollte herausgefunden werden, ob das Alkylierungspotential von **1** gegenüber dem reinen Dialkylsulfat wesentlich erhöht ist und inwieweit es dem der Dimethylformamid-acetale entspricht.

Carbonsäuren werden durch starke Alkylierungsmittel wie Triäthylxoniumtetrafluoroborat³⁾ und Diazoalkane⁴⁾ glatt zu Estern alkyliert. Zur Synthese von Carbonsäure-äthylestern^{5,6)} und -benzylestern⁷⁾ wurden auch mit Erfolg Dimethylformamid-acetale eingesetzt. Dagegen gelingt die direkte Veresterung von Carbonsäuren mit Dialkylsulfaten nicht, wohl dagegen die ihrer Salze⁸⁾. Mit Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukten **1** jedoch reagieren Carbonsäuren **4** bei 150° unter Bildung der Ester **5** und **6**:

- ¹⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, *Angew. Chem.* **73**, 493 (1961).
- ²⁾ H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, *Chem. Ber.* **101**, 41 (1968).
- ³⁾ H. Meerwein in *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Sauerstoffverb. I, Bd. VI/3, S. 359, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1965.
- ⁴⁾ H. Henecka in *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Sauerstoffverb. III., Bd. VIII, S. 533, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1952.
- ⁵⁾ H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **75**, 296 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 211 (1963).
- ⁶⁾ H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **75**, 296 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 212 (1963).
- ⁷⁾ H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* **48**, 1746 (1965).
- ⁸⁾ s. l. c.⁴⁾, S. 541.

Tab. 1. Carbonsäure-methylester **5a–k** aus Carbonsäuren **4a–k** und Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukt **I**, R = CH₃

	-methylester	Ausb.		n_D^{20}		Sdp./Torr	
		%	gef.	Lit.	gef.	Lit.	
5a	Ameisensäure-	97	1.3433	1.3433 ⁹⁾	30–32°/760	31.5° ⁹⁾	
b	Essigsäure-	97	1.3600	1.3593 ¹⁰⁾	56°/760	57° ¹⁰⁾	
c	Propionsäure-	98	1.3773	1.3775 ¹¹⁾	79–80°/760	79,85° ¹¹⁾	
d	Buttersäure-	97	1.3871	1.3878 ¹²⁾	101–102°/760	102.3° ¹²⁾	
e	Chloressigsäure-	89	1.4200	1.4218 ¹³⁾	126–128°/760	129.8° ¹³⁾	
f	Crotonsäure-	97	1.4229	1.4242 ¹⁴⁾	119–120°/760	121° ¹⁴⁾	
g	Benzoessäure-	93	1.5100	1.5007 ¹⁵⁾	84–86°/10	87°/10 ¹⁵⁾	
h	Zimtsäure-	97	—	—	128–130°/12	127°/10 ¹⁶⁾	
i	Oxalsäure-di-	63	—	—	160–164° ¹⁷⁾	164.5° ¹⁷⁾	
j	Bernsteinsäure-di-	91	1.4182	1.4197 ¹⁸⁾	83°/12	80°/11 ¹⁸⁾	
k	Adipinsäure-di-	80	1.4279	1.4283 ¹⁹⁾	112°/10	115°/13 ¹⁹⁾	

Tab. 2. Carbonsäure-äthylester **6a–k** aus Carbonsäuren **4a–k** und Dimethylformamid-Diäthylsulfat-Addukt **I**, R = C₂H₅

	-äthylester	Ausb.		n_D^{20}		Sdp./Torr	
		%	gef.	Lit.	gef.	Lit.	
6a	Ameisensäure-	98	1.3590	1.3598 ⁹⁾	51°/760	54.5° ⁹⁾	
b	Essigsäure-	98	1.3710	1.3723 ²⁰⁾	74–76°/760	77.06 ²⁰⁾	
c	Propionsäure-	96	1.3835	1.3839 ¹¹⁾	98–99°/760	99.10° ¹¹⁾	
d	Buttersäure-	97	1.3929	1.4000 ¹²⁾	121–124°/760	121–126° ¹²⁾	
e	Chloressigsäure-	93	1.4220	1.4215 ¹³⁾	142–145°/760	144° ¹³⁾	
f	Crotonsäure-	99	1.4240	1.4243 ¹⁴⁾	134–136°/760	136.5° ¹⁴⁾	
g	Benzoessäure-	89	1.5021	1.5007 ²¹⁾	90–91°/13	87°/10 ²¹⁾	
h	Zimtsäure-	94	1.5575	1.5598 ¹⁶⁾	139–143°/15	144°/15 ¹⁶⁾	
i	Oxalsäure-di-	80	1.4071	1.4101 ¹⁷⁾	84–88°/20	97°/20 ¹⁷⁾	
j	Bernsteinsäure-di-	88	1.4200	1.4198 ¹⁸⁾	101°/10	105°/15 ¹⁸⁾	
k	Adipinsäure-di-	95	1.4266	1.4272 ¹⁹⁾	135°/15	127°/13 ¹⁹⁾	

Allgemeinvorschrift zur Darstellung der Ester 5g, i, j und 6g, i (Tab. 1 und 2): Die Säure (0.25 Mol) und die äquimolare Menge an Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukt werden gemischt und 20 Min. auf 150° erhitzt. Anschließend wird i.Vak. bis Sdp.₁₅ 95° abdestilliert, das Destillat mit eiskaltem Wasser gewaschen, die organische Phase mit Calciumchlorid getrocknet und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

⁹⁾ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 50/51. Aufl., C-304. The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio 1969.

¹⁰⁾ l. c.⁹⁾ C-81.

¹¹⁾ l. c.⁹⁾ C-446.

¹²⁾ l. c.⁹⁾ C-216.

¹³⁾ l. c.⁹⁾ C-85.

¹⁴⁾ l. c.⁹⁾ C-225.

¹⁵⁾ l. c.⁹⁾ C-176.

¹⁶⁾ l. c.⁹⁾ C-495.

¹⁷⁾ l. c.⁹⁾ C-403.

¹⁸⁾ l. c.⁹⁾ C-495.

¹⁹⁾ l. c.⁹⁾ C-329.

²⁰⁾ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 50/51. Aufl., C-80, The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, 1969.

²¹⁾ l. c.²⁰⁾ C-175.