

Willi Kantlehner und Bernd Funke

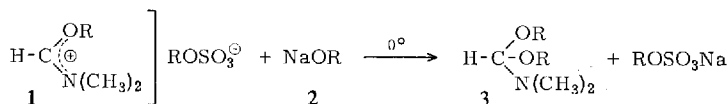
Notiz über Reaktionen von Dimethylamino-alkoxy-carbonium-alkylsulfaten mit Carbonsäuren

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.

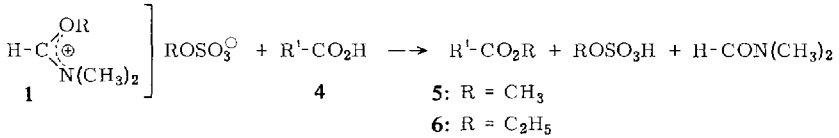
4) H. Henecka in *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Sauerstoffverb. III., Bd. VIII, S. 533, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1952.

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.



	R ¹		R ¹		R ¹
$\mathbf{4-6a}$	H	$\mathbf{4i}$	HO ₂ C	$\mathbf{5, 6i}$	RO ₂ C
\mathbf{b}	CH ₃	\mathbf{j}	HO ₂ C-[CH ₂] ₂ -	\mathbf{j}	RO ₂ C-[CH ₂] ₂ -
\mathbf{c}	C ₂ H ₅	\mathbf{k}	HO ₂ C-[CH ₂] ₄ -	\mathbf{k}	RO ₂ C-[CH ₂] ₄ -
\mathbf{d}	n-C ₃ H ₇				
\mathbf{e}	ClCH ₂				
\mathbf{f}	H ₃ C-CH=CH-				
\mathbf{g}	C ₆ H ₅				
\mathbf{h}	C ₆ H ₅ -CH=CH				

Gesättigte, ungesättigte, halogenierte und aromatische Carbonsäuren und Dicarbonsäuren können nach dieser Methode verestert werden. Der Vorteil der neuen Veresterungsmethode besteht darin, daß die Reaktionen schnell mit guten Ausbeuten verlaufen.

Herrn Prof. Dr. H. *Bredereck* danken wir an dieser Stelle für wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukte $\mathbf{1}$ werden nach *Bredereck* dargestellt^{1,2)}.

Allgemeinvorschrift zur Darstellung der Ester 5a–f sowie 6a–f (siehe Tabellen 1 und 2): Äquimolare Mengen (0,2–0,25 Mol) von *Carbonsäure 4* und *Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukt 1* werden gemischt und 15 Min. auf 150° erhitzt, wobei auf den Kolben eine 30-cm-Vigreux-Kolonne aufgesetzt wird. Dann werden die gebildeten *Ester* abdestilliert.

Chloressigsäure-äthylester (6e) (Tab. 2): 23,6 g (0,25 Mol) *Chloressigsäure* und 56,8 g (0,25 Mol) *Dimethylformamid-Diäthylsulfat-Addukt (1, R = C₂H₅)* werden 15 Min. auf 150° erhitzt, anschließend wird unter Normaldruck bis Sdp. 150° abdestilliert (32 g). Das Destillat wird mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und destilliert. Ausb. 27,5 g.

Allgemeinvorschrift zur Darstellung der Ester 5h, k, 6h, k (Tab. 1 und 2): Die Mischung äquivalenter Mengen *Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukt* und *Carbonsäure* (0,25 Mol) wird 20 Min. auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten bilden sich 2 Phasen. Die obere Phase, aus dem gebildeten Ester bestehend, wird mit tiefsiedendem Petroläther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Petroläthers wird der Rückstand an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Allgemeinvorschrift zur Darstellung der Ester 5k und 6j (Tab. 1 und 2): Das Gemisch äquivalenter Mengen von *Carbonsäure* und *Dimethylformamid-Dialkylsulfat-Addukt* wird 15 Min. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen werden zur Neutralisation der gebildeten Alkylschwefelsäure unter Kühlung äquimolare Mengen Triäthylamin in Äther zugegeben. Dann wird mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers der Rückstand i. Vak. an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

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.