

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen
Hochschule Breslau

Einige Beobachtungen bei der Veresterung von Alkoholen

Von **Walter Hüchel, Friedrich Nerdel und Fritz Reimer**

(Eingegangen am 27. August 1937)

Im folgenden werden verschiedene Versuche beschrieben, die hauptsächlich in der Absicht, Alkohole zu trennen und zu reinigen, angestellt worden sind. Eine systematische Bearbeitung über die Leichtigkeit der Veresterung verschiedener Alkohole war damit nicht beabsichtigt.

1. Kohlensäureester

Die neutralen Kohlensäureester erscheinen an sich nicht besonders geeignet, um Gemische verschiedener Alkohole in ihre Komponenten zu zerlegen, denn es können sich bei ihrer Darstellung gemischte Ester bilden. Sind jedoch die Veresterungsgeschwindigkeiten der zu trennenden Alkohole sehr verschieden, so ist es möglich, bei unvollständiger Veresterung den langsamer reagierenden Alkohol rein zu erhalten. Auf diesem Wege ist die Reindarstellung des *trans*- β -Dekalols Schmp. 53°, wenn es vorher durch Destillation angereichert worden ist, besonders bequem durchzuführen.

Von einem *razemischen* Alkohol kann sich eine *Razemform* und eine *Mesoform* des neutralen Kohlensäureesters herleiten. Die Bildungsgeschwindigkeit der beiden *Diastereomeren* wird im allgemeinen nicht sehr verschieden sein, so daß sie annähernd im Mengenverhältnis 1:1 nebeneinander entstehen werden. Auch dieser Umstand läßt die neutralen Kohlensäureester bei Trennungen von Gemischen *razemischer* Alkohole ungeeignet erscheinen. Aber umgekehrt kann gerade die Bildung

zweier neutraler Kohlensäureester erkennen lassen, ob ein Alkohol aus einer rechts- und linksdrehenden Komponente besteht oder nicht. Auf diese Weise hat sich, ohne eine Spaltung in optische Antipoden vorzunehmen, der Beweis führen lassen, daß das trans- β -Hydrindanol ein Razemat ist. Ein Beweis dieser Art war früher¹⁾ mit dem neutralen Oxalsäureester nicht gelungen, weil bei diesem die Racemform und die Mesoform anscheinend eine Molekülverbindung miteinander geben.

Darstellung der neutralen Kohlensäureester. Die neutralen Kohlensäureester werden dargestellt aus den entsprechenden Alkoholen und Phosgen bei Gegenwart von Pyridin; als Verdünnungsmittel hat sich am besten abs. Äther bewährt. Man löst 5 g Alkohol in 10 ccm abs. Äther und 5 ccm reinem Pyridin²⁾ und versetzt die Lösung unter Kühlung mit Aceton-Kohlensäure mit 12,5 ccm einer 10⁰/₀-igen Phosgenlösung in abs. Äther. Die Lösung wird alsdann in Eiskochsalzmischung und später in Eis langsam angewärmt und 10 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Danach wird das Reaktionsprodukt mit eiskalter 2/n-Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit Soda und Wasser gewaschen, der Äther getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert in den meisten Fällen gleich durch und wird aus Petroläther oder Aceton umkrystallisiert. Die Phosgenlösung wird dargestellt, indem man 10 ccm flüssiges Phosgen unter guter Kühlung in 90 ccm abs. Äther löst.

Die neutralen Kohlensäureester des trans- β -Dekalols Schmp. 75°. Das nach dieser Vorschrift bereitete Carbonat schmilzt roh bei 70—115°. Durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther und Aceton läßt es sich in zwei Komponenten zerlegen. Die schwerer lösliche krystallisiert aus Petroläther in langen Nadeln und schmilzt bei 119°.

32,21 mg Subst.: 88,83 mg CO₂, 28,4 mg H₂O.

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,39 H 10,25 Gef. C 75,21 H 9,87

¹⁾ Ann. Chem. 518, 180 (1935).

²⁾ Die Verwendung von reinem Pyridin ist unbedingt geboten; unreines Pyridin gibt größere Mengen schwer zu entfernender harziger Produkte.

Die leichter lösliche Substanz krystallisiert aus Petroläther in kleinen Drusen und schmilzt bei 78—79°.

30,56 mg Subst.: 84,35 mg CO₂, 27,1 mg H₂O.

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,39 H 10,25 Gef. C 75,30 H 9,93

Eine Mischung etwa gleicher Mengen von beiden Substanzen schmilzt von 75—115° langsam durch.

Die neutralen Kohlensäureester des trans-β-Dekalols Schmp. 53°. Bei der Veresterung des Dekalols 53 mit Phosgen in Pyridin entsteht der Kohlensäureester nur in untergeordneter Menge. Der größte Teil des Dekalols wird unverändert wiedergewonnen. Nach der Abtrennung des unveränderten Dekalols konnte auch dieser Ester in zwei Komponenten gespalten werden. Der in Petroläther schwerer lösliche Ester krystallisiert in langen Nadeln und schmilzt bei 99°.

4,013 mg Subst.: 11,061 mg CO₂, 3,626 mg H₂O.

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,39 H 10,25 Gef. C 75,35 H 10,11

Der leichter lösliche Ester krystallisiert ebenso wie beim Dekalol 75 in kleinen Drusen und schmilzt bei 92°.

4,042 mg Subst.: 11,169 mg CO₂, 3,678 mg H₂O.

C₂₁H₃₄O₃ Ber. C 75,39 H 10,25 Gef. C 75,36 H 10,18

Das Gemisch der beiden Ester fängt bei 88° an zu schmelzen und ist bei 97° durchgeschmolzen. Die Löslichkeitsunterschiede sind erheblich geringer als beim Dekalol 75, die Trennung ist daher bedeutend schwieriger.

Reinigung des trans-β-Dekalols Schmp. 53°. Ein technisches β-Dekalolgemisch war durch häufige fraktionierte Destillation weitgehend in seine Komponenten zerlegt worden. Das so erhaltene Dekalol 53 zeigte einen Schmelzpunkt von 31—40° und war in der Hauptsache durch Dekalol Schmp. 75° verunreinigt, das durch Destillation nicht mehr abgetrennt werden konnte. Es sollte nun versucht werden, durch Ausnutzung der erheblich größeren Reaktionsgeschwindigkeit des Dekalols Schmp. 75° gegenüber Phosgen dieses Gemisch zu reinigen. 10 g unreines Dekalol 53 wurden in der üblichen Weise, gelöst in Pyridin, mit 5 ccm 10%-iger Phosgenlösung versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Das nach einem geringen

Vorlauf übergehende Dekalol erstarrte sofort und hatte einen Schmelzpunkt von 53°.

Die neutralen Kohlensäureester des trans- β -Hydrindanols (Hydroxyl im Fünfring). Der neutrale Kohlensäureester des trans- β -Hydrindanols bildet sich leicht und quantitativ. Der rohe Ester schmilzt bei 38—65°. Durch sorgfältige fraktionierte Krystallisation läßt er sich in zwei Komponenten zerlegen. Beide Ester krystallisieren aus Petroläther in derben Nadeln. Der schwerer lösliche Ester schmilzt bei 73 bis 74°.

4,134 mg Subst.: 11,269 mg CO₂, 3,592 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₃ Ber. C 74,36 H 9,86 Gef. C 74,34 H 9,72

Der leichter lösliche Ester schmilzt bei 52—56°.

4,117 mg Subst.: 11,217 mg CO₂, 3,546 mg H₂O.

C₁₉H₃₀O₃ Ber. C 74,36 H 9,86 Gef. C 74,31 H 9,64

Das Gemisch der beiden Ester schmilzt zwischen 48 und 68°.

2. p-Nitrobenzoesäureester

Das Verfahren, die Ester der p-Nitrobenzoesäure durch Umsetzung eines Alkohols mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin darzustellen, führt bei einer Reihe von tertiären Alkoholen nicht zum Ziel. Es scheint, daß sich auf diese Weise vorzugsweise nur solche tertiären Alkohole verestern lassen, die die gem. Dimethylgruppe am hydroxyltragenden Kohlenstoffatom besitzen. Es ließen sich glatt verestern: tertiäres Butanol, α -Terpineol und Cyclohexyl-dimethylcarbinol; beim Dimethylstyrylcarbinol trat dagegen, wohl unter dem Einfluß der benachbarten Doppelbindung, Wasserabspaltung ein. Nicht verestert wurden Camphenhydrat und trans- β -Methyldekalol; auch längeres Erwärmen führte hier nicht zum Ziel. Dagegen ließ sich die Veresterung unter Zuhilfenahme der Alkoholate in Anlehnung an eine Vorschrift von Meerwein¹⁾ durchführen. Sehr schwierig und unvollständig wurde 1-Propyl-cyclohexanol-1, 1-Isopropyl-cyclohexanol-1 so gut wie gar nicht in Pyridinlösung verestert.

¹⁾ Ann. Chem. 453, 46 (1927).

1. Tertiäres Butanol. 15,5 g tertiäres Butanol + 43 g p-Nitrobenzoylchlorid in 50 ccm Pyridin gaben nach 15 Stunden 13,5 g Ester (nach der Reinigung), Schmp. 115—117° (aus Petroläther).

11,597 mg Subst.: 0,635 ccm N₂ (21°, 753 mm).

C₁₁H₁₃O₄N Ber. N 6,28 Gef. N 6,30

2. Cyclohexyl-dimethyl-carbinol: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$

Dargestellt aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Aceton; Sdp.₁₆ 90 bis 103°. Ohne weitere Reinigung wurde 1 g mit 1,4 g p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin umgesetzt und nach 24 Stunden aufgearbeitet. Der p-Nitrobenzoesäureester ist in ziemlich guter Ausbeute entstanden. Schmp. 101—103° (aus Petroläther).

12,017 mg Subst.: 0,510 ccm N₂ (22,5°, 760 mm).

C₁₆H₁₂O₄N Ber. N 4,81 Gef. N 4,90

3. α-Terpineol, vgl. Ann. Chem. 528, 59, 63 (1937). Dort war versehentlich nicht angegeben worden, daß bei der Herstellung des p-Nitrobenzoesäureesters das Verfahren mit Hilfe von Pyridin gemeint ist.

4. 1-Propyl-cyclohexanol-1: $\text{C}_6\text{H}_{11} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$,

aus Cyclohexanon mit Propyl-Mg-bromid; Sdp.₁₂ 75—84°. Ansatz mit p-Nitrobenzoylchlorid nach 2 Monaten aufgearbeitet; das Umsetzungsprodukt begann erst nach sehr langer Zeit zum geringen Teil zu kristallisieren. Der in sehr schlechter Ausbeute entstandene Ester schmilzt bei 46—48° (aus niedrig siedendem Petroläther).

8,690 mg Subst.: 0,390 ccm N₂ (21°, 755 mm).

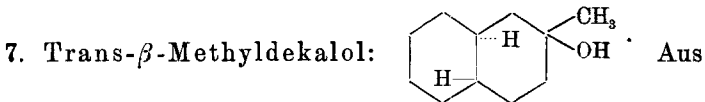
C₁₆H₁₀O₄N Ber. N 4,90 Gef. N 5,17

5. 1-Isopropyl-cyclohexanol-1, Sdp.₁₂ 77—78°, gibt nach 2 Monaten nur minimale Mengen Ester, noch weniger als die isomere Propylverbindung, die nicht weiter verarbeitet wurden.

6. Dimethylstyryl-carbinol: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2 \end{array}$,

i. V. der Quecksilberpumpe Sdp. 75—80°. Mit p-Nitrobenzoylchlorid ist nach 2 Tagen kein Umsatz, nach 2 Monaten voll-

ständiger Zerfall und Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff eingetreten.



trans- β -Dekalon (15 g) und Methylmagnesiumjodid (aus 2,4 g Mg und 16 g Methyljodid) in 50 ccm Äther. Schmelzpunkt roh 75 bis 85°, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 92—93°. Von den beiden möglichen Diastereomeren ist also eines in überwiegender Menge entstanden.

4,153 mg Subst.: 11,900 mg CO₂, 4,422 mg H₂O.

C₁₁H₂₀O Ber. C 78,50 H 11,99 Gef. C 78,20 H 11,91

Ruzicka¹⁾ beschreibt das trans- β -Methyldekalol nur als Öl. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin weder bei Zimmertemperatur nach 2 Monaten, noch bei 10-stündigem Erwärmen auf 80—90° merkliche Umsetzung.

Darstellung des Esters: 4,8 g β -Methyldekalol werden in 35 ccm abs. Toluol gelöst, mit 1,1 g Kalium 4½ Stunden gekocht; das Toluol wird abdestilliert, der Rückstand mit Äther verrührt und dann mit einer Lösung von 5,3 g p-Nitrobenzoylchlorid in Äther unter Kühlung mit Kältemischung versetzt. Nach Filtration der ätherischen Lösung wird diese eingeeengt, wobei Krystallisation eintritt.

Schmelzpunkt des Esters nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol 112—114°.

11,784 mg Subst.: 0,465 ccm N₂ (21°, 753 mm).

C₁₈H₂₈O₄N Ber. N 4,42 Gef. N 4,54

8. Camphenhydrat reagiert mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin ebensowenig wie Methyldekalol.

¹⁾ Helv. chim. Acta 14, 1162—1163 (1931).