

# Über ein neues Verfahren zur Darstellung basischer Ester der Acrylsäure<sup>1)</sup>

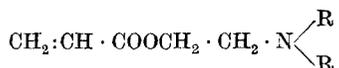
VON WOLFGANG VOIGTLÄNDER

## Inhaltsübersicht

Es wird ein Verfahren zur Darstellung basischer Acrylester beschrieben. Der Dimethylaminoäthyl-, Diäthylaminoäthyl- und Piperidinoäthylester der Acrylsäure werden durch Umsetzung von  $\beta$ -Halogenpropionylhalogeniden mit dem entsprechenden basischen Alkohol erhalten.

---

Basische Acrylsäureester der Struktur



wurden erstmalig von C. R. REHBERG und W. A. FAUCETTE beschrieben<sup>2)</sup>. Sie erhielten die basischen Acrylsäureester durch Umersterung von Acrylsäuremethyl- bzw. -äthylester mit basischen Alkoholen in Gegenwart von Aluminiumisopropylat als Umersterungskatalysator und Phenyl- $\beta$ -naphthylamin bzw. p-Phenylendiamin als Polymerisationsinhibitor. Nach dieser Methode ist die Darstellung von Acrylsäure-dimethylaminoäthylester und Acrylsäure-diäthylaminoäthylester beschrieben.

Ausgehend von Beobachtungen über die leichte Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff aus  $\beta$ -Halogenpropionsäurederivaten konnten wir eine einfachere und elegantere Methode für die Herstellung basischer Acrylester entwickeln.

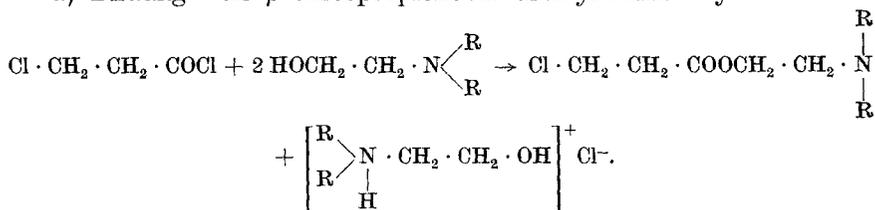
Die Darstellung basischer Ester der Acrylsäure gelingt in einfacher Weise durch Umsetzung von  $\beta$ -Chlor- bzw.  $\beta$ -Brompropionylchlorid mit überschüssigem basischen Alkohol.

Den Reaktionsverlauf kann man sich wie folgt veranschaulichen:

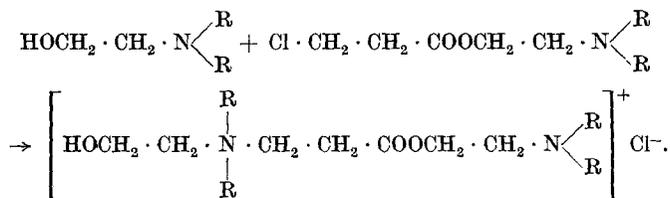
---

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von W. VOIGTLÄNDER, TH Dresden, 1956.

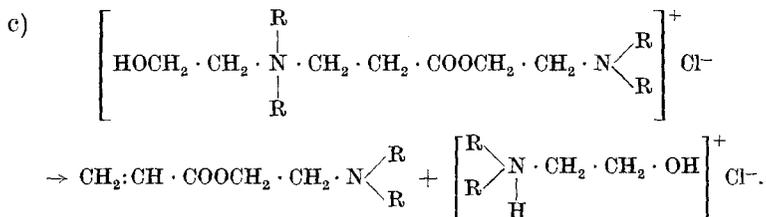
<sup>2)</sup> C. R. REHBERG u. W. A. FAUCETTE, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3164 (1949).

a) Bildung von  $\beta$ -Chlorpropionsäuredialkylaminoäthylester

b) Umsetzung des  $\beta$ -Chlorpropionsäure-dialkylaminoäthylesters mit weiterem Dialkylaminoäthanol im Sinne einer Quaternierung:



Das Quaternierungsprodukt ist ein instabiler  $\beta$ -Alaninester, der in der Wärme in basischen Acrylester und Dialkylaminoäthanol-chlorhydrat zerfällt:



Diese Aufspaltung ist eine allgemeine Erscheinung bei  $\beta$ -Alaninverbindungen, die alle eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Zersetzungstendenz aufweisen. Dieses Zersetzungsbestreben ist schon beim unsubstituierten  $\beta$ -Alanin vorhanden<sup>3)</sup> und wird durch den Eintritt von Substituenten noch verstärkt<sup>4)</sup>.

Folgende Acrylsäure-dialkylaminoäthylester wurden hergestellt:

Acrylsäure-dimethylaminoäthylester Kp.: 68–73°/22 mm Hg,

Acrylsäure-diäthylaminoäthylester Kp.: 61–63°/3 mm Hg,

Acrylsäure-piperidinoäthylester Kp.: 81–87°/4 mm Hg.

Als Polymerisationsinhibitor wurde p-Phenylendiamin zugesetzt.

<sup>3)</sup> M. GUGGENHEIM „Die biogenen Amine“ 4. Aufl. 1951, S. 278.

<sup>4)</sup> J. G. ERICKSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6261 (1952); F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **66**, 725 (1944); S. R. BUC, J. Amer. chem. Soc. **67**, 92 (1945); C. F. WIEDEMANN, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1994 (1945).

### Experimenteller Teil

#### Acrylsäuredimethylaminoäthylester:

Zu 180 g Dimethylaminoäthanol werden unter Rühren und fließender Wasserkühlung 85 g  $\beta$ -Brompropionylchlorid getropft. Anschließend werden 2 g p-Phenylendiamin zugegeben und zwei Stunden auf dem siedendem Wasserbad erhitzt. Danach wird im Vakuum destilliert.

Vorlauf: Kp.: 45—60°/20 mm Hg,

Hauptlauf: Kp.: 60—80°/20 mm Hg.

Redestillation: Vorlauf Kp.: 31—65°/22 mm Hg,

Hauptlauf Kp.: 68—73°/22 mm Hg.

#### Acrylsäurediäthylaminoäthylester:

Zu 190 g Diäthylaminoäthanol werden unter Rühren und fließender Wasserkühlung 52 g  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid zugetropft und anschließend 2 g p-Phenylendiamin zugegeben. Nach Erhitzen auf dem Dampfbad (3 Stunden) wird abgekühlt, mit Äther extrahiert und destilliert.

Kp<sub>3</sub>: 61—63° Ausbeute 35 g = 50% der Theorie.

#### Acrylsäurepiperidinoäthylester:

Ansatz: 260 g Piperidinoäthanol,

64 g  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid,

2 g p-Phenylendiamin.

Durchführung wie oben beschrieben.

Kp<sub>4</sub>: 81—87°. Ausbeute 61 g = 66% der Theorie.

Analyse: N ber.: 7,65%; gef.: 7,91%.

*Radebeul-Dresden, Forschungsabteilung des VEB Chemische Werke Radebeul.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1958.