

Ester des 1,1,1-Trichlor-3-(2-pyridyl)-propanol-(2)¹⁾

VON HANS FÜRST UND ULRICH HAUG

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Ester dieses Alkohols sind noch nicht bekannt, eine Reihe neuer Ester wird beschrieben. Mit gewissen Säuren gelingt die Veresterung aus sterischen Gründen nicht.

Darstellungsmethoden

Der erstmalig von EINHORN und LIEBRECHT²⁾ und später von anderen Autoren³⁻⁶⁾ durch Kondensation von α -Picolin und Chloral hergestellte 1,1,1-Trichlor-3-(2-pyridyl)-propanol-(2) (I) ist bei der Synthese von Alkaloiden oder von Substanzen, die Alkaloiden ähnliche Strukturen haben, in mannigfachen Reaktionen verändert worden. Die Ester von I sind jedoch noch nicht bekannt. Von analogen Substanzen sind nur zwei ähnliche Ester von BURTNER und BROWN beschrieben worden (VII und VIII)⁷⁾.

Bei der Veresterung von I ist zu beachten, daß die Verbindung leicht Wasser abspaltet oder im basischen Medium an der Trichlormethylgruppe verseift wird. Die Ester sind wie I selbst bei höheren Temperaturen zersetzlich.

Die Darstellung der Ester durch Umsetzung von I mit Säuren unter Entfernung des Wassers durch azeotrope Destillation oder durch Umesterung gelang nicht. Günstig verlief jedoch die Umsetzung von I mit Säurechloriden (II). Dabei entstehen über die Anlagerungsverbindung III die Ester der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,

1) Aus der Diplomarbeit U. HAUG, Technische Hochschule Dresden 1956.

2) A. EINHORN u. A. LIEBRECHT, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1592 (1887).

3) A. EINHORN, Liebigs Ann. Chem. **265**, 210 (1891).

4) C. F. BOEHRINGER, DRP 42987, ausgegeb. 27. 5. 1887.

5) C. W. TULLOCK u. S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. **61**, 961-64 (1939).

6) K. LÖFFLER u. H. KAIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 94 (1909).

7) R. R. BURTNER u. J. M. BROWN, AP 2529865, ausgeg. 14. 11. 1950 (C. **1951**, II, 1930).

erst bei 0,05 Torr und 114° gelang die Destillation. Der Valeriansäureester siedet bei 125—130°/0,04 Torr (s. Tab. 1) und neigt, wie bei dieser höheren Temperatur zu erwarten, bei der Destillation zur Zersetzung. Der i-Valeriansäureester zersetzt sich noch leichter, was durch die stärkere sterische Hinderung im Molekül zu erklären ist. Die Malonsäure-, Bernsteinsäure- und Phenyllessigsäureester sind bei 100° nur noch für kurze Zeit beständig.

Tabelle 1
Siedetemperaturen der Ester

	Torr	°C	auf 0,04 Torr umgerechnet
Essigsäureester	0,1	120—122	97
	0,05	99—101	94—95
	0,04	96,5	96,5
Propionsäureester	0,05	114—115	108
	0,03	102—103	108
	0,03	103—103,5	109
Buttersäureester	0,04	118—119	118—120
		119—120	
n-Valeriansäureester	0,03	122	129
i-Valeriansäureester	0,06	123—124	112

Der Monochloressigsäureester zersetzt sich bei 100 °C, während der Trichloressigsäureester etwas beständiger ist. Die bei der Zersetzung des Monochloressigsäureesters in der Hitze entstehenden Produkte sind wasserlöslich, dunkel gefärbt und zeigen Chloridreaktion. Es kann eine innere Ringschlußquarternisierung entsprechend VI angenommen werden. Alle Ester sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Toluol,

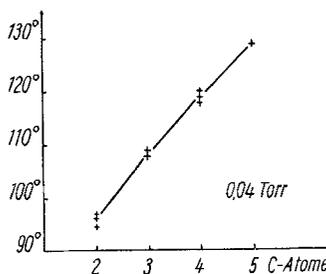
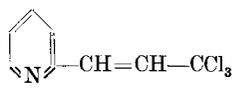
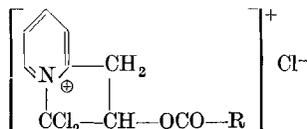


Abb. 1. Siedetemperaturen der I-Ester normaler Fettsäuren (Essigsäure bis Valeriansäure)



V



VI

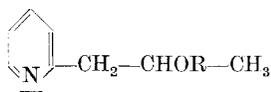
verdünnten Säuren und nicht löslich in Wasser. Sie sind geruchlos, im reinen Zustand farblos und haben einen scharfen und unangenehmen Geschmack.

Der Monochloressigsäureester fällt als rötliches Öl an, das manchmal kristallin wird oder sehr langsam zu einer spröden glasigen Masse erstarrt. Beide Formen haben sonst gleiche physikalische Eigenschaften und die Analysen stimmen überein.

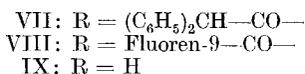
Grenzen der Veresterungsmöglichkeiten

Die I-Ester der Laurinsäure, Stearinsäure, Diphenylessigsäure, Fluoren-9-carbonsäure, Oxalsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Benzoesäure konnten nicht dargestellt werden. Bei der Umsetzung von I mit Oxalylchlorid entsteht V.

BURTNER und BROWN⁷⁾ konnten die beiden Ester VII und VIII des 1-(2-Pyridyl)-propanol-(2) (IX) herstellen, jedoch gelingt es nicht



VII—IX



die gleichen Ester von I zu gewinnen. Der I-Ester der Phenylessigsäure ist aber in guten Ausbeuten darstellbar. Der Vergleich der Modelle aus STUART-BRIEGLER-Kalotten der Moleküle von I und IX (Abb. 2 und 3)

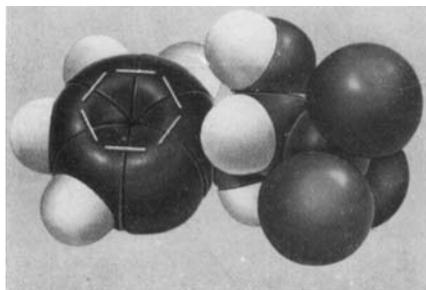


Abb. 2. 1,1,1-Trichlor-3-(2-pyridyl)-propanol-(2)

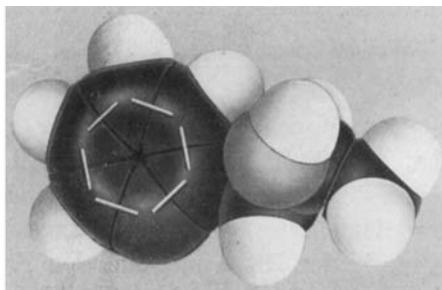


Abb. 3. 1-(2-pyridyl)-propanol-(2)

macht die große Raumbanspruchung der CCl₃-Gruppe gegenüber der —CH₃-Gruppe deutlich. Die Atome der Seitenkette sind im Kalottenmodell der Verbindung I fast frei beweglich. Das trifft auch für die I-Ester der niederen normalen Fettsäuren zu (Abb. 4). Dagegen ist der i-Valeriansäurerest sperrig gebaut und behindert die freie Drehbarkeit der Seitenkette, was mit der Abnahme der Stabilität gegenüber dem I-Ester der Essigsäure übereinstimmt. Bei weiterer Zunahme der Kettenlänge der Säuren sind schließlich die Ester nicht mehr darstellbar.

Das Modell des I-Esters der Phenylessigsäure (Abb. 5) zeigt, daß bei diesem die freie Drehbarkeit des Phenylrestes schon behindert ist.

Der Wirkungsbereich des Wasserstoffs in o-Stellung überlappt den der Carbonylgruppe.

Aus Abb. 5 wird auch erkenntlich, daß die Einführung des Diphenyl-essigsäureesters in I wegen der starken räumlichen Behinderung nicht möglich ist. Bei der Verbindung IX gelingt dies aber noch, weil die end-

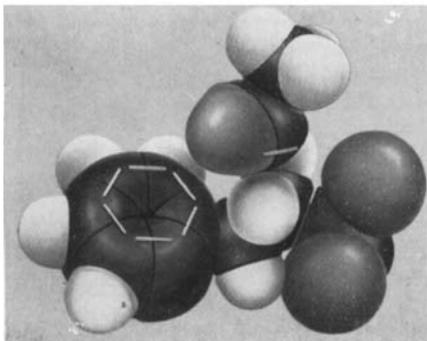


Abb. 4. 1,1,1-Trichlor-3-[2-pyridyl]-propanol-2-acetat

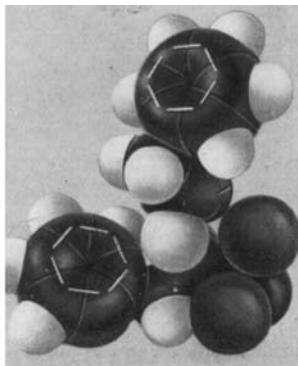


Abb. 5. Phenyllessigsäureester des 1,1,1-Trichlor-3-[pyridyl]-propanol-(2)

ständige $-\text{CH}_3$ -Gruppe im Gegensatz zur $-\text{CCl}_3$ -Gruppe weit weniger Raum beansprucht. Das gleiche trifft für den Fluoren-9-carbonsäureester zu. Die geringe Stabilität der I-Ester mittlerer Fettsäuren und das Mißlingen der Darstellung der I-Ester höherer Fettsäuren sowie der Diphenyllessigsäure und Fluoren-9-carbonsäure können mit den sterischen Verhältnissen der Ester begründet werden.

Beschreibung der Versuche

1, 1, 1-Trichlor-3-(2-pyridyl)-propanol-(2)

wurde nach TULLOCK und andere⁵⁾ hergestellt. Ausbeute 55%. Fp. 87° . $n_D^{20} = 1,5378$.

Ester des 1, 1, 1-Trichlor-3-(2-pyridyl)-propanol-(2) (I)

I wird in Dioxan (X) unter leichtem Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit dem Säurechlorid (II) bei guter Außenkühlung in einem Guß versetzt und vermischt. Nach 10 Minuten erwärmt man, wenn nicht anders angegeben, 2 Stunden auf 80° . Dioxan und restliches Säurechlorid werden im Vakuum abdestilliert. Nach dem Erkalten versetzt man mit der zehnfachen Menge Eiswasser, schüttelt sogleich zweimal mit Äther aus, gibt reichlich Eis und Äther zu und macht mit 2 n NaOH alkalisch. Nach dem Waschen und Trocknen der Ätherlösung destilliert man den Äther bei max. 50° ab.

Nach dieser Vorschrift wurden hergestellt:

Essigsäureester: 24 g I, 40 ml X und 20 g II ergeben 26 g Ester. Farblose geruchlose Flüssigkeit.

Ausbeute 92% $Kp_{0,04}$ 96,5° $_{0,05}$ 99–101° $n_D^{80} = 1,4963$.

$C_{10}H_{10}Cl_3NO_2$ (282,6): ber.: C 42,50; H 3,57; N 4,96;
gef.: C 42,50; H 3,75; N 5,02.

Propionsäureester 36 g I, 50 ml X und 50 g II ergaben 36 g Ester. Farbloses geruchloses Öl. Ausbeute 81%. $Kp_{0,03}$ 102–103° $_{0,05}$ 114–115°, $n_D^{80} = 1,4958$.

$C_{11}H_{12}Cl_3NO_2$ (296,6): ber.: C 44,64; H 4,09; N 4,74;
gef.: C 44,60; H 4,23; N 4,74.

Buttersäureester 24 g I, 40 ml X und 27 g II ergeben 21 g Ester. Farblose geruchlose Flüssigkeit. Ausbeute 67%. $Kp_{0,04}$ 118–119° $n_D^{80} = 1,5005$

$C_{12}H_{14}Cl_3NO_2$ (310,5): ber.: C 46,41; H 4,54; Cl 34,25;
gef.: C 46,01; H 4,63; Cl 34,49.

n-Valeriansäureester 18 g I, 30 ml X und 22 g II ergeben den Ester mit 36% Ausbeute. Farbloses Öl. $Kp_{0,03}$ 122° (Zers.) $n_D^{80} = 1,4929$.

$C_{13}H_{16}Cl_3NO_2$ (324,5): ber.: N 4,32; gef.: N 4,37.

i-Valeriansäureester 12 g I und 24 g II werden 1 Stunde auf 80° erwärmt. Es werden 7 g Ester erhalten (Ausbeute 45%). Farbloses geruchloses Öl.

$Kp_{0,06}$ 123–124° $n_D^{80} = 1,5035$.

$C_{13}H_{16}Cl_3NO_2$ (324,5): ber.: N 4,32; gef.: N 4,43.

Monocholessigsäureester 5 g I, 20 ml X und 5 g II werden 1 Stunde auf 80° erwärmt. Es werden 5 g Ester erhalten (Ausbeute 76%). Rötliches Öl, das beim Anreiben mit wenig abs. Äther kristallin wird. Der Ester zersetzt sich bei 100° spontan.

$C_{10}H_9Cl_4NO_2$ (317,0): ber.: C 37,89; H 2,93; N 4,42;
gef.: C 38,08; H 3,33; N 4,22.

Trichloressigsäureester 4,8 g I, 70 ml X und 5,4 II werden 3,5 Stunden auf 80° erwärmt. Es werden 5,2 g Ester erhalten (Ausbeute 65%). Farbloses geruchloses Öl, das sich nicht destillieren läßt. $n_D^{80} = 1,5068$.

$C_{10}H_7Cl_6NO_2$ (385,9): ber.: N 3,63; gef.: N 3,66.

Phenyllessigsäureester 25 g I, 15 ml X und 38 g II werden 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es werden 15 g Ester erhalten (Ausbeute 40%). Farblose Kristalle. Fp. 80–81°, $n_D^{80} = 1,5328$.

$C_{16}H_{14}Cl_3NO_2$ (358,7): ber.: N 3,91; gef.: N 4,07.

Malonsäureester 30 g I, 60 ml X und 15 g II werden 2 Stunden auf 100° erhitzt. Es werden 13 g Ester erhalten (Ausbeute 38%). $n_D^{80} = 1,5218$. Hellgelbe zähe Flüssigkeit, die sich nicht destillieren läßt. $n_D^{80} = 1,5218$.

$C_{19}H_{16}Cl_6N_2O_4$ (549,1): ber.: N 5,09; gef.: N 5,22 und 4,85.

Bernsteinsäureester 4,8 g I, 7 ml X und 6 g II werden 6 Stunden auf 90° erwärmt. Die ätherische Lösung der freien Esterbase muß langsam eingedampft werden, wobei sich bildende Kristalle in der Ätherlösung verbleiben müssen. Die Kristalle werden abgesaugt und sofort mit wenig Äther gewaschen. Es werden 0,3 g farblose Kristalle erhalten (Ausbeute 5,4%). Fp. 146°.

$C_{20}H_{18}Cl_6N_2O_4$ (563,1): ber.: C 42,66; H 3,23; N 4,97;
gef.: C 42,97; H 3,24; N 4,89.

Dresden, Institut für Organisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Dezember 1959.