

Eine neue Synthese des γ -Monochloracet- essigesters

(I. Mitteilung)

von

M. Picha

(beendet von **R. Doht** und **S. Weisl**).

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Technischen Hochschule in Wien.

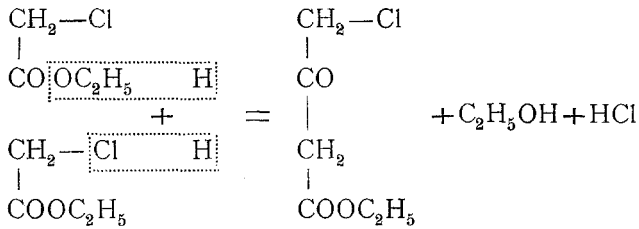
(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

A. Theoretischer Teil.

Eine gelegentliche Beobachtung von R. Doht über die heftige Einwirkung von Aluminiumamalgam auf chlorierte Ester ließ es wünschenswert erscheinen, die hiebei stattfindenden Vorgänge näher zu studieren.

Herr M. Picha, der mit dieser Untersuchung betraut war, wurde — mitten in der Arbeit — von einem tückischen Leiden dahingerafft. Mit Hilfe seiner hinterlassenen Notizen gelang es, nachstehende Arbeit zu vollenden.

Zu den Versuchen wurde der leicht zugängliche Monochloressigsäureäthylester verwendet. Bei der direkten Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Monochloressigester war in der Tat eine äußerst heftige Reaktion zu bemerken. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes führte zu einem ganz unerwarteten Resultate. Das Aluminiumamalgam wirkt hier bei Gegenwart einer Spur Alkohol nicht reduzierend, sondern kondensierend und läßt sich der stattfindende Vorgang durch folgendes Formelbild wiedergeben:



Es treten also zwei Moleküle des Ausgangsproduktes zusammen unter Bildung von γ -Chloracetessigester und unter Austritt von Alkohol und Chlorwasserstoff.

Damit ist eine neue und elegante Synthese des γ -Chloracetessigesters gegeben.

Dieser Körper war lange unbekannt und ist auf Umwegen erst in den letzten Jahren erhalten worden. Es hat sich nämlich die merkwürdige Eigentümlichkeit bei der Darstellung von Halogenderivaten des Acetessigesters gezeigt,¹ daß Chlor und Brom sich hinsichtlich des Ortes, an dem sie Substitution bewirken, verschieden verhalten. Der durch direkte Chlorierung erhaltene Ester ist seinen Reaktionen nach: $\text{CH}_3\text{—CO—CHCl—COOC}_2\text{H}_5$. Er gibt noch Kupfersalze, das Dichlorsubstitutionsprodukt jedoch nicht mehr. Dagegen führt direkte Bromierung sofort zum γ -Monobromacetessigester.

Haller und Held² wollen zwar durch direkte Chlorierung des Acetessigesters ein freilich untrennbares Gemisch des β - und γ -Monochlorproduktes erhalten haben, daß sie zu ihrer Synthese der Zitronensäure verwendeten, Hantzsch³ hat dies aber, wohl mit Recht, bestritten.

Die erste unzweifelhafte Darstellung des γ -Chloracetessigesters ist Lespieau⁴ gelungen. Er erhielt durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Epichlorhydrin einen Körper von der Formel $\text{CH}_2\text{Cl—CHOH—CH}_2\text{—CNH}_2$, den er mit Nitril bezeichnet. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung dieses »Nitrils« erhielt er den entsprechenden

¹ Liebig's Annalen, 186, 232; 213, 137; Berl. Ber., 11, 2177; 12, 1298; 23, 2339; 25, 728.

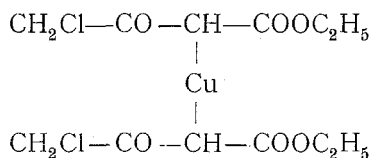
² Annales de chimie et phys., (1891), 146.

³ Liebig's Annalen, 278, 61.

⁴ Comptes rendus, 127, 965.

Äthylester $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$. Unterwirft man diesen Ester¹ der vorsichtigen Einwirkung von Chromsäuregemisch, so erhält man den γ -Chloracetessigester.

Der neue Weg zur Synthese des γ -Chloracetessigesters über den Monochloressigsäureester ist daher weit bequemer und auch vorteilhafter, weil die erzielten Ausbeuten recht gute sind. Durch Abscheidung des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes von der Formel



und Zersetzung desselben mit Schwefelsäure wird der γ -Monochloracetessigester rein erhalten.

Es wurde auch versucht, den γ -Monochloracetessigester mit Aminen in Reaktion zu bringen. Es entstehen hierbei feste Reaktionsprodukte, denen der Charakter von Phenylglycinestern zukommt, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen und behalten wir uns weitere Mitteilungen vor.

B. Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Kupfersalzes des Monochloracetessigesters.

120 g Monochloressigester werden mit 10 g Aluminiumamalgam versetzt und am Rückflußkühler sehr schwach erwärmt; sobald Gasbläschen auftreten, ist die Flamme zu entfernen. Die Reaktion wird alsdann im Verlaufe weniger Minuten äußerst stürmisch, wobei starke Selbsterhitzung, Entweichen von Chlorwasserstoff und starkes Schäumen eintritt. Um Substanzverluste zu vermeiden, ist es zweckmäßig, sich eines langen Kühlers zu bedienen, in den man am oberen Ende einen mit einem Uhrglas bedeckten Trichter einhängt. Sobald die heftige Einwirkung zu Ende ist, wobei die Flüssigkeit sich braungelb färbt, erwärmt man noch eine Stunde gelinde am Rückflußkühler, bis kein Chlorwasserstoff mehr

¹ Comptes rendus, 138, 421.

entweicht. Die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht über 120° C. steigen.

Das erkaltete braune zähflüssige Reaktionsprodukt wird in mit verdünnter Schwefelsäure versetztes Wasser eingetragen, wobei sich der gebildete Ester durch seinen die Augen zu Tränen reizenden Geruch bemerkbar macht. Man äthert aus, wäscht wiederholt mit Wasser säure- und aluminiumfrei aus und bringt zum ätherischen Auszug fein gepulvertes Kupferacetat in einer etwas größeren Menge, als der Theorie entspricht. Beim kräftigen Schütteln färbt sich die gelbe Ätherlösung tief dunkelgrün; ist zu wenig Äther vorhanden, so fällt sogleich ein Teil des gebildeten Kupfersalzes in grasgrünen Kristallen aus. Der Äther wird nun abdestilliert und der Kolbeninhalt durch längere Zeit auf 8 bis 10° abgekühlt. Die Kupferverbindung fällt dann als ein Kristallbrei aus, der abgesaugt, über Schwefelsäure getrocknet und aus siedendem Benzol, in welchem Kupferacetat unlöslich ist, umkristallisiert wird. Man erhält so schöne, grüne, verfilzte Nadeln, die abgesaugt, auf dem Wasserbade vom anhängenden Benzol befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das so gewonnene Material ist bereits analysenrein. Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 163° (korr.) und nicht, wie Lespieau angibt, bei 168°.

Die Ausbeute betrug 40 g, was zirka 32% der Theorie entspricht.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Materials ergab nachstehende Werte:

- I. 0·2757 g Substanz gaben 0·3743 g Kohlensäure und 0·1030 g Wasser.
- II. 0·3769 g Substanz gaben 0·2803 g Silberchlorid.
- III. 0·3288 g Substanz gaben 0·0668 g Kupfersulfür.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6Cl_2Cu$
	I.	II.	III.	
C	37·03	—	—	36·87
H	4·15	—	—	4·09
Cl.....	—	18·38	—	18·18
Cu	—	—	16·23	16·31

2. Darstellung des γ -Monochloracetessigesters aus seiner Kupferverbindung.

Eine ätherische Lösung des Kupfersalzes wird am Rückflußkühler so lange mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) erwärmt, bis die ätherische Schicht farblos geworden ist. Man trennt die Ätherschicht von der Säure, wäscht mit Wasser säurefrei aus, trocknet den Ätherauszug mit Chlorcalcium und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Da mit der zur Verfügung stehenden Wasserstrahlluftpumpe das zur unzersetzten Destillation des Esters nötige Vakuum von 11 *mm* (nach Lespieau) nicht erreicht werden konnte, mußte die Analyse unterbleiben, doch ist die Identität mit dem in Frage stehenden Körper durch das Kupfersalz unzweifelhaft bewiesen.
