

# Beiträge zum Studium der Esterkondensation, beziehungsweise des Austausches funktioneller Gruppen unter dem Einfluß von Aluminiumäthylat

Von  
Rudolf Dworzak

(Aus dem analytischen Laboratorium der Universität in Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Die vor kurzer Zeit erschienene ausführliche Arbeit von H. Meerwein und R. Schmidt<sup>1</sup> veranlaßt mich, kurz über einige Untersuchungen zu berichten, die ich auf demselben Gebiete unternommen hatte. Es handelte sich mir um eine präparative Darstellungsmöglichkeit von Trichloräthylalkohol; die Umständlichkeit der früheren Darstellungsmethoden ist bekannt und so dachte ich daran, denselben vielleicht durch Verseifung des schon von Tischtschenko aus Chloral dargestellten Trichloressigsäuretrichloräthylesters,<sup>2</sup> wenn auch in maximal 50prozentiger Ausbeute, zu erhalten. Zu einem näheren Eingehen auf die Kondensation mit Aluminiumäthylat wurde ich auch angeregt durch am hiesigen Institute gemachte Erfahrungen über die Esterkondensation zweier Aldehydgruppen tragender Moleküle unter dem Einfluß metallorganischer Verbindungen in neutralem indifferentem Lösungsmittel, die auf noch frühere Zeit zurückreichen.<sup>3</sup>

In den im übrigen recht ausführlichen Arbeiten Tischtschenko's fehlen gerade bezüglich der Kondensation des Chlorals alle genaueren präparativen Angaben. Folgende Arbeitsweise erwies sich noch als die am besten geeignete:

50 g Chloral wurden in 100  $cm^3$  wasserfreiem Benzol gelöst und ungefähr 5 g destilliertes Aluminiumäthylat zugefügt. Das Aluminiumäthylat ist in Benzol nur wenig löslich. Bald setzt aber unter leichter Erwärmung und schwacher Braunfärbung die Reaktion ein, in deren Verlauf das Aluminiumäthylat nun sichtlich in Lösung geht. Nach 2 bis 3 Stunden scheint die Reaktion im wesentlichen beendet, doch wurde zu ihrer Vervollständigung noch zwei Tage bei Zimmertemperatur unter gutem Verschuß aufbewahrt.

---

<sup>1</sup> A. 444, 221 (1925).

<sup>2</sup> Tischtschenko und Grigorjew; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 38 482 bis 539 (C. 1906. II, 1554).

<sup>3</sup> A. Franke und M. Kohn M. 25, 865 ff. (1904).

Es resultiert eine klare, schwachbraune Lösung, die in Wasser eingegossen wird. Durch Extraktion mit Äther im Schacherl-Apparat wurde das ausgeschiedene Öl vom Wasser und Aluminiumhydroxyd getrennt, die Ätherlösung getrocknet und ihr Rückstand nach Verdampfen des Äthers im Vakuum fraktioniert; hiebei zeigten sich stets noch erhebliche Mengen von unverändertem Chloral. Die aus 50 g maximal erhaltene Menge an Trichloressigsäuretrichloräthylester betrug 13·8 g; sein  $Kp_{10}$  wurde gefunden zu 109°; Halogenbestimmung nach Liebig:

0·1898 g Substanz ergaben 0·5474 g Ag Cl;

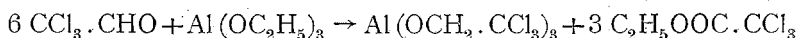
Daraus gef. Cl. 71·35%,

ber. für  $C_4H_2O_2Cl_6$ : 72·17%.

Daneben wurden stets auch beträchtliche Mengen des Äthylesters der Trichloressigsäure ( $Kp_{12} = 62^\circ$ ) gefunden. Mit der Möglichkeit seines Entstehens war nach den Angaben Tischtschenko's in anderen Fällen zu rechnen. Wurden geringere Mengen Aluminiumäthylat zur Kondensation verwendet, so sank zwar seine Menge, doch blieb dann mehr unverändertes Chloral, so daß sich die Ausbeuten an Trichloressigsäuretrichloräthylester auf diese Weise nicht verbessern ließen.

Es gelang, den so dargestellten Trichloressigsäuretrichloräthylester durch 24stündiges Stehen mit ungefähr 5 norm. wässriger Salzsäure, der etwas Alkohol zugesetzt war, zu verseifen. Die anfangs am Boden des Gefäßes befindliche Esterschicht war nach dieser Zeit verschwunden; nach vorsichtiger Neutralisation der überschüssigen Salzsäure durch Calciumkarbonat konnte — allerdings in schlechter Ausbeute — Trichloräthylalkohol isoliert werden.

Da sich auf diese Weise keine beträchtlichen Ausbeuten an Trichloräthylalkohol gewinnen ließen, beabsichtigte ich nun, durch Zugabe von viel Aluminiumäthylat einerseits eine möglichst vollständige Umsetzung des Chlorals herbeizuführen, andererseits ebendadurch die aus den vorstehenden Versuchen scheinbar zu folgender Umesterung möglichst vollständig zu machen, also im Idealfalle folgender summarischen Gleichung nahezukommen:



und so den Trichloräthylalkohol direkt zu gewinnen.

Bei einer Kondensation, ausgeführt mit 9 g Aluminiumäthylat auf 50 g Chloral (ungefähr 1  $Al(OC_2H_5)_3$  auf 6  $CCl_3 \cdot CHO$ ), ergab sich noch eine ziemlich schlechte Ausbeute an Trichloräthylalkohol. Als ich die doppelte Menge (18 g) Aluminiumäthylat auf 50 g Chloral einwirken ließ, wurde kein unverändertes Chloral mehr zurückgewonnen und es gelang bereits, 16·5 g Trichloräthylalkohol (= zirka 33% des angewandten Chlorals) zu erhalten. Die Nebenprodukte der Reaktion, namentlich eine viel zu geringe Menge an

Äthyl- und Trichloräthylester der Trichloressigsäure und der durch seinen Geruch erkennbare Acetaldehyd sowie der bei der Destillation gefundene Paraldehyd, zeigten aber, daß die Erhöhung der Ausbeute nicht nur auf eine Vervollständigung der Esterkondensation zurückzuführen war, sondern auch auf eine Reaktion, die letzten Endes einem Austausch der funktionellen Gruppen zwischen Chloral und dem im Aluminiumäthylat vorhandenen Äthylalkohol gleichkam. Die mir unterdessen bekannt gewordenen Arbeiten von A. Verley<sup>1</sup> über Einwirkung von Aluminiumäthylat bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkohol auf einige andere Aldehyde und auch Ketone, ließen sofort die Analogie mit obigem Versuchsergebnis, bei dem dieselbe Wirkung durch den Überschuß an Aluminiumäthylat im indifferenten Lösungsmittel erreicht wird, erkennen. Die nunmehr erschienene Arbeit von Meerwein und Schmidt (l. c.) erübrigt, auf weitere experimentelle Versuche im Falle des Chlorals einzugehen.

Was nun die theoretischen Grundlagen des ganzen Komplexes von Reaktionen, die bei Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf Aldehyde eintreten, betrifft, so hat bereits Verley (l. c.) in schematischer Weise die Vorgänge beim »Funktionsaustausch« skizziert; dieselbe Erklärung wird auch von Meerwein gegeben. Was den Mechanismus der Esterkondensation nach Tischtschenko anlangt, die, wie aus allen Versuchen hervorgeht, in nahem Zusammenhang mit obiger Reaktion stehen muß, macht nur Verley einige Annahmen, die wohl bereits die Möglichkeit des Zusammenhanges zwischen »Funktionsaustausch« und »Esterkondensation« durch gemeinsame Zwischenprodukte erkennen lassen, aber noch ein unvollkommenes Bild davon geben. Auf Grund aller nun vorliegenden experimentellen Ergebnisse erscheint mir die Annahme eines Reaktionsmechanismus, wie er im folgenden in allgemeiner Form symbolisiert ist und den Zusammenhang zwischen »Funktionsaustausch« und allen daneben möglichen »Esterkondensationen« deutlich erkennen läßt, zweckmäßig. (Vgl. Beilage!)

Aus Aldehyd und Alkoholat bildet sich durch Aufrichten des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe ein Anlagerungsprodukt.<sup>2</sup> In diesem scheint die das Metallatom tragende Gruppe in ihrer Bindung labil und in dem aus dem Formelbilde ersichtlichen Sinne wanderungsfähig, so daß man zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Additionsverbindungen (I und II) kommt. Dieselben führen ihrerseits wieder von I zu den Ausgangsmaterialien zurück, von II zu dem neu entstehenden Alkohol, beziehungsweise seinem Alkoholat und dem neu zu bildenden

<sup>1</sup> Bull. (4) 37, 537 bis 542 (1925) und Bull. (4) 37, 871 bis 874.

<sup>2</sup> Gründe für die Berechtigung der Annahme eines solchen führen Verley und Meerwein an. Bei den hier beschriebenen Versuchen sei auf das während der Reaktion erfolgende Verschwinden des anfangs in Benzol wenig löslichen Aluminiumäthylats verwiesen.

Aldehyd (im obigen Fall Acetaldehyd). Die Lage des Gleichgewichtes scheint im allgemeinen so zu sein, daß sie jene Seite der Reaktion begünstigt, die zu dem Alkohol mit größerem Molekulargewicht führt. Außerdem scheinen aber die erwähnten Anlagerungsverbindungen ihrerseits im Gleichgewicht zu stehen mit Verbindungen, die durch Abspaltung eines Moleküls Alkoholat aus 2 Molekülen Anlagerungsverbindung (zwei gleichen oder zwei verschiedenen) entstehen und ihrerseits wieder nach Wanderung der das Metallatom tragenden Gruppe, die völlig analog der eben erwähnten in den einfachen Anlagerungsprodukten (I und II) ist, und nach Abspaltung des zweiten Moleküls Alkoholat zu sämtlichen vier möglichen Esterkombinationen führen.<sup>1</sup> An nicht unmittelbar zu beweisenden Annahmen wurde also außer der früher bereits begründeten Bildung von Anlagerungsverbindungen überhaupt nur die einer einzigen Art von Wanderung der OMe-Gruppe gegen ein H-Atom zur Erklärung sämtlicher Erscheinungen benutzt.

Zwischen allen obenerwähnten Körpern bestehen demnach Gleichgewichtszustände, deren Einstellung durch eine gleichsam katalytische Wirkung des Alkoholats ausgelöst wird. In dieser Annahme lassen sich alle Versuchsergebnisse deuten, so namentlich: ist wenig Alkoholat (und auch kein Alkoholüberschuß) angewendet, so kann die offenbar schon infolge ihrer Einfachheit (monomolekular) viel rascher ablaufende »Austauschreaktion« nur in höchst beschränktem Maße ablaufen. Wofern die übrigen Versuchsbedingungen günstig gewählt werden, wird also die vielleicht langsam eintretende »Esterkondensation« des angewandten Aldehyds trotzdem die Hauptrolle spielen; es ist der Fall der Kondensation nach Tischtschenko. Bei Vorhandensein von viel überschüssigem Aluminiumäthylat oder überschüssigem Äthylalkohol wird sich zunächst das Gleichgewicht zwischen den Körpern I und II und ihren Spaltprodukten einstellen; da der Acetaldehyd aber sehr rasch den Weg der Esterkondensation nimmt, wird er stets aus dem Gleichgewicht ausscheiden und damit auch die Reaktion des Funktionsaustausches in einem Sinne zum Abrollen bringen.

Daß ein Gleichgewichtszustand auch zwischen den Zwischenprodukten der Esterkondensation und den einfachen Anlagerungsverbindungen I und II besteht, scheint mir z. B. daraus hervorzugehen, daß die Bildung von Essigester aus Acetaldehyd, welche von den Esterkondensationen am raschesten und glattesten zu verlaufen scheint, doch auch nicht vollständig eintritt; es bleibt stets auch unveränderter Acetaldehyd.

Was die Bemerkung Meerwein's<sup>2</sup>, daß die Magnesiumhalogenalkoholate keine Esterkondensation bewirken können, betrifft, so ist sie wohl nicht ganz allgemein gültig; denn die früher

<sup>1</sup> In manchen Fällen ließen sich alle vier Ester identifizieren; vgl. die angeführten Arbeiten von Tischtschenko und Verley.

<sup>2</sup> A. 444, 228 (1925).

erwähnte Beobachtung der Bildung von Oxypivalinsäureester des Propan-2, 2-dimethyl-1, 3-diols aus Formisobutyraldol<sup>1</sup> ist, wofern man nicht eine kondensierende Wirkung des Magnesiumisopropyljodids selbst annehmen will, offenbar durch das aus der Einwirkung eines Teiles desselben auf die Hydroxylgruppe des Aldols entstehende Magnesiumhalogenalkoholat zurückzuführen, das also in diesem Falle typische Esterkondensation bewirkt.

Im vorstehenden glaube ich auf einfache und einheitliche Art den Zusammenhang zwischen »Funktionsaustausch« und »Esterkondensation« unter dem Einfluß von Aluminiumalkoholaten etc. dargestellt zu haben. Bedenkt man, daß in dem früher gegebenen Reaktionsbild auch die entstehenden Ester untereinander sich in einem gewissen Gleichgewicht einstellen werden, daß außerdem noch einzelne Bestandteile selbsttätig (z. B. Aldolkondensation, Polymerisation der Aldehyde) oder absichtlich (Abdestillieren während der Reaktion) aus dem Gleichgewichte entfernt werden können, so erscheint die Mannigfaltigkeit der nur scheinbar voneinander unabhängigen Reaktionen, die durch Wahl der Versuchsbedingungen erreicht werden und je nach denselben zu ganz verschiedenen Zielen führen kann, begreiflich.

Ich beabsichtige, einige Folgerungen, welche sich aus der Annahme des von mir angeführten Reaktionsschemas ergeben würden, experimentell zu überprüfen.

---

<sup>1</sup> A. Franke und M. Kohn M. 25, 865 ff. (1904).

