

338. Endre Berner und Arnfinn Hjulstad: Katalytische Wirkung von Metalloberflächen bei Umesterungen.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Oslo.]

(Eingegangen am 5. September 1938.)

Vor einem Jahre haben wir über den Einfluß der Gefäßwände auf den Verlauf alkoholytischer Reaktionen kurz berichtet¹⁾. Wir fanden damals, daß der Umsatz zwischen einem Glykosid und Methanol und zwischen einem Ester und Methanol in Röhren aus säurefestem Stahl ungefähr doppelt so groß war wie in Glasröhren. Seitdem haben wir die Wirkung der Oberflächen von verschiedenen Metallen bei Umesterungen näher untersucht und teilen hier unsere bisherigen Ergebnisse mit. Daß die katalytische Wirkung von Metalloberflächen recht bedeutend ist, geht aus einem einfachen Beispiel hervor: Durch 5-stdg. Erhitzen von 60 ccm einer in einem Glasrohr eingeschmolzenen Lösung von 1 Mol. Bornylacetat in 100 Mol. Methanol auf 200° wurden 1.9% des Acetats umgeestert. Wenn aber in der Lösung ein Stück Neusilberblech von 6 × 15 cm oder 5 g Drehspäne derselben Legierung anwesend waren, betrug die Umesterung unter denselben Bedingungen 96.9 bzw. 98.7%, sie war also eine fast vollständige.

Zunächst haben wir die Wirkung verschiedener Metalle auf die Umesterung eines bestimmten Esters untersucht und dann die Umsetzung verschiedener Ester bei Gegenwart eines bestimmten Metalls. Weiter verfolgten wir den Einfluß von Temperatur, Zeit, Konzentration und Zusatz von Wasser. Die Ergebnisse sind unter II) zusammengestellt.

I) Beschreibung der Arbeitsweise.

Bei sämtlichen Umesterungen wurde als Alkohol Methanol verwendet, und zwar meistens auf 1 Mol. Ester 100 Mol. Methanol. Leider sind die ersten Versuche mit nicht ganz wasserfreiem Methanol ausgeführt worden. Wir destillierten nämlich zuerst das Methanol über Calciumoxyd, und, wie der eine von uns neulich festgestellt hat²⁾, wird Methanol hierdurch nicht wasserfrei, sondern nimmt sogar infolge von Reaktionen mit dem Calciumoxyd Wasser auf. Bei allen späteren Versuchen wurde dagegen ein Methanol verwendet, das nach N. Bjerrum und L. Zechmeister³⁾ mittels metallischen Magnesiums entwässert war und das spezif. Gewicht d_4^{20} 0.79124 besaß.

Für die Untersuchung wählten wir einige weniger flüchtige Acetate, da die analytische Feststellung des Umsatzes dadurch einfacher war. Der gebildete Essigsäuremethylester konnte mit der Hauptmenge des Methanols überdestilliert und durch Verseifung bestimmt werden. Eine Korrektur wegen der Flüchtigkeit des nicht umgeesterten Acetats ließ sich leicht empirisch ermitteln.

Folgende 6 Ester wurden untersucht: *d*-Bornyl-, Benzyl-, α -Phenäthyl-, β -Phenäthyl-, Benzhydryl- und Cyclohexylacetat. Von den vier ersten wurden gute Handelspräparate verwendet, während wir die beiden letzten selbst dargestellt haben. Sämtliche Ester wurden zur Reinigung in reinem Äther gelöst, mit verd. Sodalösung geschüttelt und nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers im Vak. fraktioniert. Zur Kontrolle der Reinigung wurden Brechungsindex und Verseifungszahl bestimmt.

¹⁾ B. 70, 2028 [1937].

²⁾ E. Berner, B. 71, 2015 [1938].

³⁾ B. 56, 894 [1923].

Die Konstanten sind:

d-Bornylacetat. Sdp.₈ 93°, $[\alpha]_D^{20} + 44.12^\circ$, n_D^{20} 1.4639.

1 g verbr. I 50.82, II 51.08 ccm n_{10} -NaOH, ber. 50.98 ccm.

Benzylacetat. Sdp.₁₄ 102°, n_D^{20} 1.5029.

1 g verbr. I 66.59, II 66.55 ccm n_{10} -NaOH, ber. 66.63 ccm.

α -Phenäthylacetat. Sdp.₁₀ 92.5°, n_D^{20} 1.4954.

1 g verbr. I 58.44, II 58.70 ccm n_{10} -NaOH, ber. 60.94 ccm.

β -Phenäthylacetat. Sdp.₉ 100°, n_D^{20} 1.5008.

1 g verbr. I 59.17, II 59.33 ccm n_{10} -NaOH, ber. 60.94 ccm.

Benzhydriylacetat. Schmp. 42°, Sdp._{0.4} 128—129°, n_D^{20} 1.5590.

1 g verbr. I 43.84, II 43.94 ccm n_{10} -NaOH, ber. 44.23 ccm.

Cyclohexylacetat. Sdp.₁₃ 63°, n_D^{20} 1.4406.

1 g verbr. I 69.33, II 69.26 ccm n_{10} -NaOH, ber. 70.37 ccm.

Die meisten Umesterungsversuche wurden in Röhren aus Duranglas ausgeführt, die nach Reinigung mit Seife $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stde. mit fließendem Wasser gespült worden waren. Die in den ersten Versuchen verwendeten Röhren aus Durobax erwiesen sich wegen des Alkaligehaltes als weniger geeignet. Selbst nach 10-stdg. Dampfbehandlung von Durobax-Röhren reagierte das Kondenswasser alkalisch auf Phenolphthalein, während bei Duran-Röhren eine alkalische Reaktion beim Dämpfen überhaupt nicht nachgewiesen werden konnte. Die Metalle wurden meist in Form von Blechstücken von bestimmter Oberfläche verwendet. Die Metallstücke waren in der Regel in der Längsachse spiralartig etwas gedreht, um ein Anliegen der Metallfläche an die Glaswand zu verhindern. Bei größeren Oberflächen mußte natürlich das Blech in verschiedener Weise gerollt oder gebogen werden, um ins Rohr zu passen. Unmittelbar vor dem Gebrauch wurden die Stücke mit feinem Schmirgel geputzt und dann mit Watte und Methanol gut gewaschen. Als Beispiel sei die Durchführung eines Versuches mit Bornylacetat, Methanol und Neusilber wiedergegeben:

Ein Glasrohr, in dem sich ein Stück Neusilberblech von 0.75×15 cm befand, wurde etwas ausgezogen um die spätere Zuschmelzung zu erleichtern. Dann wurde trockne Luft durchgeleitet und 2.94 g *d*-Bornylacetat und 60 ccm Methanol (1 Mol. Ester auf 100 Mol. Methanol) zugesetzt. Nach Verdrängen der Luft durch trocknen Stickstoff wurde das Rohr zugeschmolzen und nach Abkühlung zusammen mit etwas Methanol in ein dicht verschließbares Stahlrohr gebracht. Dadurch konnte ein Zerspringen der nicht sehr starkwandigen Duranröhren vermieden werden. In einem auf $\pm 1^\circ$ regulierbaren elektrischen Schießofen wurde 5 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Rohr lag etwas schräg, damit das Blechstück ganz in die Flüssigkeit eintauchte. Es wurden immer zwei Röhren gleichzeitig erhitzt.

Nach Abkühlen und Öffnen des Rohres wurden 40 ccm des Inhalts mit 20 ccm Methanol verdünnt und die Lösung langsam aus einem Kolben mit eingeschlifffemem Kühler destilliert. Als Vorlage diente ein justierter Meßzylinder von 50 ccm, in dem sich 5 ccm Methanol befanden. Der Vorstoß reichte bis zum Boden des Cylinders, so daß die beim Erwärmen des Kolbens entweichende Luft, die merkbare Mengen Dampf von dem leicht flüchtigen Methylacetat enthielt, durch Methanol streichen mußte. Kontrollversuche zeigten, daß unter diesen Bedingungen eine eingewogene Menge Methylacetat quantitativ in der Vorlage wiedergefunden werden konnte. 20 ccm des Destillats (50 ccm) wurden mit 15 ccm n_{10} -alkohol. KOH und 15 ccm Wasser versetzt, 1 Stde. auf dem Dampfbade erhitzt und mit n_{10} -HCl zurücktitriert. Zwei Parallelversuche verbrauchten I 11.45 und II 11.43 ccm

$n/5$ -KOH, oder, umgerechnet auf das ganze Destillat, $11.44 \times 2.5 = 28.60$ ccm $n/5$ -KOH. Im Destillationsrückstand wurde in derselben Weise die Estermenge durch Verseifung ermittelt. Verbraucht: 18.90 ccm $n/5$ -KOH. Die Umesterung betrug folglich $100 \times 28.60 : (28.60 + 18.90) = 60.2\%$.

Voraussetzung für diese Berechnung ist, daß bei der Destillation kein Bornylacetat mit dem Methylacetat übergegangen ist. Dies trifft nicht ganz zu; wie aber der folgende Versuch zeigt, ist der Fehler klein; die Korrektur läßt sich einfach ermitteln: Eine Lösung von 1.862 g Bornylacetat in 60 ccm Methanol wurde in demselben Apparat wie oben destilliert und die Estermenge in 50 ccm Destillat durch Verseifung bestimmt. Bei 2 verschiedenen Destillationen gef. 0.30 und 0.24 ccm $n/5$ -KOH. Die 1.862 g Bornylacetat verbrauchten 47.50 ccm $n/5$ -KOH. Der überdestillierte Bruchteil $0.27/47.50 = 0.0057$ sei mit f bezeichnet. Die Berechnung der Korrektur gestaltet sich folgendermaßen:

$$\begin{array}{rcl} \text{Gesamte Estermenge umgerechnet in ccm } n/5\text{-KOH} & = & a \\ \text{Ester im Destillat} & \text{'' '' '' ''} & = b. \end{array}$$

Wird die gesuchte Menge Methylacetat mit x und die nicht umgeesterte Menge Bornylacetat mit y bezeichnet, so hat man, unter Berücksichtigung des erwähnten Faktors f :

$$x + y = a \text{ und } x + f \cdot y = b, \text{ woraus } x = \frac{b - f \times a}{1 - f}.$$

Durch Einsetzen der Werte aus dem vorliegenden Versuch erhält man $x = 28.50$ ccm $n/5$ -KOH, was einer Umesterung von 60.0% entspricht, während ohne Korrektur 60.2% gefunden wurden. Die Änderung ist also sehr klein, wird aber größer, wenn der Umsatz klein ist. Bei einer Umesterung von 5% beträgt sie rund 0.5%.

II) Ergebnisse.

Versuchsreihe 1: Benzylacetat mit verschiedenen Metallen.

50 ccm Lösung. Molbruch $1/101$ (1 Mol. Ester auf 100 Mol. Methanol). Das Methanol war über Kalk destilliert worden und daher etwas wasserhaltig. Oberfläche der Metallstücke 200 qcm. Röhren aus Durobax-Glas. Erhitzung 5 Stdn. auf 215°.

Metall	Umesterung in %	Metall	Umesterung in %
Ohne	25.8	Messing	98.5
Platin	39.5	Säurefester Stahl	97.5
Kupfer	41.8	Weiches Eisen	98.1
Nickel	79.3	Gußeisen	98.0
Neusilber	98.6	Gewöhnlicher Stahl	99.0

Wie man sieht, rufen die letztgenannten 6 Metalle fast vollständige Umsetzung hervor. Die weiteren Versuche wurden daher bei niedriger Temperatur und meistens mit kleineren Metallstücken ausgeführt.

Versuchsreihe 2: Benzylacetat, Neusilber, verschiedene Temperaturen.

Versuchsbedingungen wie bei voranstehender Reihe.

	Umesterung in % bei:		
	200°	180°	150°
Mit Neusilber (200 qcm)	98.8	97.2	87.4
Ohne Katalysator	26.3	—	21.2

Versuchsreihe 3: *d*-Bornylacetat, Neusilberblech von verschied. Größen.

60 ccm Lösung. Methanol über Kalk destilliert. Röhren aus Durobax-Glas.

Metall	Oberfläche in qcm	Molbruch	Zeit und Temperatur	Umesterung in %
Ohne	—	$\frac{1}{101}$	5 Stdn. 200°	1.2
Neusilber	5.6	„	„	13.5
„	11.2	„	„	28.3
„	22.5	„	„	55.8
„	45	„	„	66.6
Rostfreier Stahl	22.5	„	„	9.0
„	45	„	„	29.1
Nickel	22.5	„	„	5.1
„	45	„	„	8.0
Ohne	—	$\frac{1}{21}$	„	1.4
Neusilber	22.5	„	„	54.0
„	45	„	„	69.6

Die folgenden Versuche sind mit einem mittels metallischen Magnesiums entwässerten Methanol ausgeführt. Da selbst die kleinsten Mengen Wasser stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit einwirken, sind die Versuche von verschiedenen Reihen nicht miteinander vergleichbar.

Versuchsreihe 4: *d*-Bornylacetat, wasserfreies Methanol, Neusilber 60 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Röhren aus Duranglas.

Katalysator	Oberfläche	Zeit u. Temperatur	Umesterung in %
Neusilber	180 qcm	5 Stdn. 200°	96.9
„	5 g Drehspäne	„	98.7
Ohne		„	1.9
Methanol mit 1% Wasser		„	0.7

Versuchsreihe 5: Verschiedene Ester mit und ohne Neusilber.

50 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Größe der Metalloberfläche 22.5 qcm. Röhren aus Duran. Wasserfreies Methanol.

Ester	Zeit u. Temperatur	Umesterung in %	
		ohne Katalysator	mit Katalysator
Cyclohexylacetat	5 Stdn. 150°	2.0	16.8
α -Phenäthylacetat	„	2.2	38.0
<i>d</i> -Bornylacetat	„	3.5	37.3
Benzhydriylacetat	„	4.4	86.8
β -Phenäthylacetat	„	9.2	95.7
Benzylacetat	„	17.6	99.6

Die beiden letzten Ester primärer Alkohole werden deutlich rascher umgeestert als die ersten von sekundären Alkoholen abgeleiteten Ester. Benzhydriylacetat scheint eine Mittelstellung einzunehmen, wahrscheinlich wegen der aktivierenden Wirkung der Phenylgruppe.

Versuchsreihe 6: Einfluß der Größe der Metalloberflächen und des Zusatzes von Wasser.

50 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Röhren aus Duranglas.

Ester	Zeit und Temperatur	Methanol	Ohne Katalysator	Umesterung in %			
				5.6 qcm	11.3 qcm	22.5 qcm	45 qcm
Bornylacetat ...	5 Stdn. 150°	wasserfrei	3.5	27.5	31.7	37.3	41.3
Benzylacetat ...	5 Stdn. 100°	„	13.0	30.9	51.2	68.2	81.0
„ ...	„	mit 1 % Wasser	6.3	6.9	7.4	7.5	10.1

Die Umsetzung erfolgt nicht proportional der Größe der Metalloberfläche. Besonders auffallend ist das fast vollständige Ausbleiben der Katalysatorwirkung bei Anwesenheit von 1 % Wasser.

Versuchsreihe 7: Einfluß des Wassers bei Umesterungen ohne Katalysator.

50 ccm Lösung. Molbruch $\frac{1}{101}$. Röhren aus Duranglas.

Ester	Zeit u. Temperatur	Umesterung in %	
		Methanol wasserfrei	Methanol mit 1 % Wasser
Benzylacetat	5 Stdn. 100°	13.0	6.3
„	5 Stdn. 150°	23.0	11.2
Benzhydrilacetat	„	4.4	3.6

Die Untersuchung wurde von Det Videnskapelige Forskningsfond av 1919 und J. L. Nerliens Fond unterstützt.

339. Costin D. Nenitzescu, Dimitrie A. Isăcescu und Traian A. Volrap: Über die Isolierung einiger Säuren aus dem Erdöl.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 5. September 1938.)

Die Zerlegung des Naphthensäure-Gemisches in seine Bestandteile ist meistens an den aus dem Leuchtöl gewonnenen Säuren, dem gewöhnlichen technischen Produkt, versucht worden. Dieses ist aber ein recht schwer zu behandelndes Ausgangsmaterial, weil es aus Molekeln mit 9—12 Kohlenstoffatomen besteht, bei welchen zahlreiche Isomeriemöglichkeiten vorhanden sind.

Die Isolierung einer einheitlichen Säure aus diesem Gemisch ist bis heute noch nicht geglückt, wenn auch J. v. Braun¹⁾ durch den Abbau einheitlicher Fraktionen die wichtigsten Einzelheiten der Konstitutionen dieser Körper aufklären und sogar ein einheitliches C₈-Keton, das 3.3.4-Trimethyl-cyclopentanon isolieren konnte, wodurch das Vorhandensein der 3.3.4-Trimethyl-cyclopentyl-essigsäure sichergestellt war.

¹⁾ A. 490, 100 [1931]; B. 66, 1499 [1933].