

Wolfgang Haaf

Die Synthese sekundärer Carbonsäuren nach der Ameisensäure-Methode

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Eingegangen am 30. September 1965)

Die Umsetzung unverzweigter Olefine oder Alkohole nach der Ameisensäure-Methode verlief bisher wegen der niedrigen Kohlenoxid-Konzentration von ca. 10^{-3} Mol/l fast ausschließlich unter Umlagerung zu tertiären Carbonsäuren. Durch Verringerung der Rührintensität läßt sich eine Übersättigung mit ca. 10^{-1} Mol CO/l erreichen. Bei dieser um zwei Zehnerpotenzen höheren CO-Konzentration führt die Ameisensäure-Methode bei unverzweigten Olefinen oder Alkoholen zur bevorzugten Bildung sekundärer Carbonsäuren.

Bei unverzweigten Olefinen und Alkoholen verläuft die säurekatalysierte Anlagerung von Kohlenoxid und Wasser zu Carbonsäuren je nach den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger weitgehend unter Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts.

Das zuerst entstehende sekundäre Alkyl-Kation kann entweder direkt mit Kohlenoxid zu sekundären Carbonsäuren weiterreagieren, oder aber erst nach Umlagerung in ein — im allgemeinen stabileres — tertiäres Kation, aus dem tertiäre Säuren entstehen. Das Ausmaß dieser Umlagerungen und damit der Bildung tertiärer Säuren ist außer von der Stabilität des zuerst entstandenen Kations noch abhängig von der Temperatur, die die Umlagerung begünstigt, sowie vom Druck, der die CO-Konzentration im Reaktionsmedium und damit die Abfanggeschwindigkeit bestimmt¹⁾.

Besonders weitgehende Umlagerung, also Bildung tertiärer Carbonsäuren, wurde bisher bei der als Ameisensäure-Methode bezeichneten Variante der Carboxylierungsreaktion beobachtet²⁾. Hierbei wird unter kräftigem Rühren Olefin bzw. Alkohol gleichzeitig mit Ameisensäure, die dabei zu Kohlenoxid dehydratisiert wird, in konzentrierte Schwefelsäure getropft. Die Kohlenoxidkonzentration in der Schwefelsäure erreicht bei dieser Arbeitsweise den Sättigungswert von etwa 10^{-3} Mol CO/l³⁾. Darüber hinaus entwickeltes Kohlenoxid entweicht unter Schäumen der stark gerührten Schwefelsäure.

Obwohl die Synthese bei einer 1 at CO-Druck entsprechenden CO-Konzentration abläuft, sind die dabei erzielten Ausbeuten höher als bei vergleichbaren Versuchen mit gasförmig eingerührtem Kohlenoxid. Dies ist auf die ständige Aufrechterhaltung der Sättigungskonzentration an Kohlenoxid in der Schwefelsäure zurückzuführen, während bei Versuchen mit gasförmigem Kohlenoxid das Verhältnis von Auflösungs- zu Verbrauchsgeschwindigkeit des Kohlenoxids konzentrationsbestimmend ist.

¹⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. **36**, 321 (1955), C. **1956**, 8483.

²⁾ H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958).

³⁾ A. Christoff, Z. physik. Chem. **55**, 622 (1906); Löslichkeit von CO in 96-proz. Schwefelsäure bei 20° und 760 Torr $21.6 \text{ Nml CO/l} = \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Mol CO/l}$.

Die relativ geringe CO-Konzentration von 10^{-3} Mol/l kann erheblich erhöht werden, wenn man das Entweichen des über die zur Sättigung benötigte Menge hinaus entwickelten Kohlenoxids unterdrückt. Das gelingt durch eine drastische Verringerung der Rührgeschwindigkeit. Bei etwa 20 U/Min., entsprechend einer Umfangsgeschwindigkeit des Rührers von 5 cm/sec., wird die zutropfende Ameisensäure-Alkohol-Mischung gerade noch in der Schwefelsäure verteilt, ohne daß das Flüssigkeitsgefüge zu stark gestört und die Übersättigung damit aufgehoben wird. Messungen ergaben, daß sich die CO-Konzentration durch diese Übersättigung auf etwa $1.2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l, also um ca. zwei Zehnerpotenzen, steigern läßt. Unter diesen Bedingungen entsteht aus unverzweigten Ausgangsstoffen ein erheblich höherer Anteil an sekundären Carbonsäuren (siehe Tab. 1).

Tab. 1. Einfluß der Rührgeschwindigkeit bei der Ameisensäure-Methode zur Synthese von Carbonsäuren
Versuchstemperatur 5°, Zutropfzeit ca. 1.3 Std., Nachreaktion 2 Std.

Alkohol	Molverhältnis *)	% Ausb. an Carbonsäure () = Ausb. bei schnellem Rühren
Pentanol-(2)	0.5 : 1 : 8	30 (79) 2-Methyl-butan-carbonsäure-(2) 36 (1) Pentan-carbonsäure-(3) 26 (1) Pentan-carbonsäure-(2)
Heptanol-(2)	0.5 : 1.5 : 8	17 (29) 2-Methyl-hexan-carbonsäure-(2) 28 (48) 3-Methyl-hexan-carbonsäure-(3) 9 (3) Heptan-carbonsäure-(4) 23 (1) Heptan-carbonsäure-(3) 8 (1) Heptan-carbonsäure-(2)
Cyclohexanol	0.5 : 1.5 : 8	14 (61) 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) 75 (8) Cyclohexancarbonsäure
Cyclododecanol	0.2 : 0.5 : 3.2	— (2) nicht identifiziert — (1) nicht identifiziert 3 (30) 1-Hexyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) 6 (6) nicht identifiziert 43 (31) 1-Methyl-cycloundecan-carbonsäure-(1) 35 (2) Cyclododecancarbonsäure

*) Alkohol/Ameisensäure/99-proz. Schwefelsäure.

Während z. B. die Umsetzung von Cyclohexanol bei kräftigem Rühren 61% tertiäre 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) neben nur 8% der sekundären Cyclohexancarbonsäure ergibt, werden bei extrem langsamem Rühren unter sonst völlig gleichen Reaktionsbedingungen nur 14% der tertiären Säure neben 75% Cyclohexancarbonsäure erhalten. Ähnlich hohe Ausbeuten an Cyclohexancarbonsäure werden mit Kohlenoxid unter Druck nur im Bereich um 150 at erreicht, bei dem die CO-Konzentration in der Schwefelsäure ebenfalls etwa $1.2 \cdot 10^{-1}$ Mol/l beträgt*).

Der Einfluß der Rührgeschwindigkeit ist in allen untersuchten Fällen zu beobachten. Bei Cyclododecanol tritt, wie auch schon *Genas* und *Rull*⁴⁾ bei der Carboxylierung von Cyclododecan mit Kohlenoxid unter Druck beobachteten, neben der direkten Carboxylierung zu Cyclododecancarbonsäure eine Ringverengung zum

*) Eigene Messung: 1.1×10^{-1} Mol CO/l 96-proz. Schwefelsäure bei 2°, 130 at.

4) *M. Genas* und *T. Rull*, Bull. Soc. chim. France 1962, 1837.

methylsubstituierten C₁₁- und hexylsubstituierten C₆-Ring ein. Bei langsamer Rührgeschwindigkeit, also relativ hoher CO-Konzentration, bilden sich praktisch nur Cyclododecan- und Methyl-cycloundecancarbonsäure; bei schnellem Rühren tritt neben der Methyl-cycloundecancarbonsäure fast nur n-Hexyl-cyclohexancarbonsäure auf; der unverzweigte 12-Ring ist praktisch verschwunden.

Die Ausnutzung der Übersättigung gelingt bei der Umsetzung sekundärer Alkohole leicht, da diese in der Schwefelsäure nur langsam Alkyl-Kationen bilden. Dagegen tritt bei Olefinen, die mit Schwefelsäure sofort zu Alkyl-Kationen reagieren, bei langsamem Rühren an der Eintropfstelle eine hohe Alkyl-Kationen-Konzentration auf, die zu örtlicher Verarmung an Kohlenoxid und damit zu Polymerisation und Ausbeuteverlusten führt. Diese Schwierigkeit bei der Umsetzung von Olefinen läßt sich durch Übersichtung der Schwefelsäure mit einem inerten Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, umgehen (Tab. 2). Das Olefin wird auf die CCl₄-Schicht aufgetropft und verteilt sich in dieser, bevor es mit der Schwefelsäure in Kontakt kommt. Hierdurch wird eine zu hohe örtliche Konzentration in der Schwefelsäure vermieden.

Tab. 2. Carbonsäuren aus Olefinen nach der Ameisensäure-Methode bei langsamem Rühren
Molverhältnis Olefin/Ameisensäure/98-proz. Schwefelsäure = 0.5 : 1.5 : 8;
Nachreaktion 2 Stdn., 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff

Olefin	Reaktionsbedingungen Temp. Zutropfzeit	% Ausb. an Carbonsäure
Penten-(1)	5° 1.2 Stdn.	24 2-Methyl-butan-carbonsäure-(2) 32 Pentan-carbonsäure-(3) 23 Pentan-carbonsäure-(2)
Cyclohexen	5° 1.2 Stdn.	10 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) 78 Cyclohexancarbonsäure
Cyclododecen	0° 2 Stdn.	1 1-Hexyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) 39 1-Methyl-cycloundecan-carbonsäure-(1) 32 Cyclododecancarbonsäure

Außer Olefinen und Alkoholen lassen sich auch Ester sekundärer Alkohole, z. B. Cyclododecanylformiat, in relativ hoher Ausbeute zu sekundären Säuren umsetzen.

Beschreibung der Versuche

Die normale Ausführung der Ameisensäure-Methode unter intensivem Rühren wurde bereits verschiedentlich beschrieben^{2,5,6}. Die Variante mit langsamem Rühren sei an zwei Beispielen erläutert:

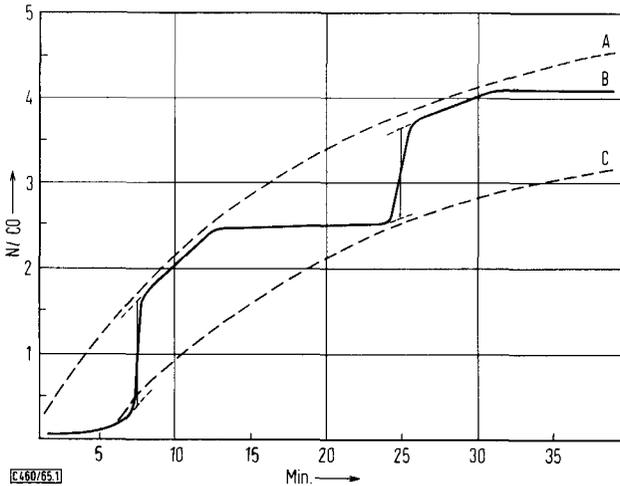
a) *Umsetzung eines sekundären Alkohols*: In einem 1-l-Vierhalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Gasableitungsrohr und einem langsam laufenden Flügelrührer (etwa 20 U/Min.) wurden 784 g (8.0 Mol) 99-proz. Schwefelsäure auf 5° abgekühlt. Dazu ließ man zunächst in ca. 5 Min. 17 g (ein Viertel der Gesamtmenge von 1.5 Mol) wasserfreier Ameisensäure und dann in 1–2 Stdn. bei 5° die Mischung aus 0.5 Mol Alkohol und der restlichen Ameisensäure (ca. 1.1 Mol) tropfen. Dabei trat nur schwache Gasentwicklung aus der Flüssigkeit ein. Es wurde noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur gerührt, wobei sich die Gasentwicklung

⁵) H. Koch und W. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **638**, 111 (1960).

⁶) H. Koch und W. Haaf, Chem. Ber. **94**, 1252 (1961).

verstärkte, anschließend durch Aufgießen auf 2 kg zerkleinertes Eis zersetzt, die Säuren in Hexan aufgenommen und über ihre Kalisalze isoliert. Eine Probe wurde mit Diazomethan in die Methylester übergeführt und gaschromatographisch*) analysiert. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit authent. Proben.

b) *Umsetzung eines unverzweigten Olefins*: In einem 1-l-Vierhalskolben mit Thermometer, langsam laufendem Flügelrührer und zwei Tropftrichtern wurden 784 g (8.0 Mol) 98-proz. Schwefelsäure mit 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff überschichtet und auf 5° gekühlt. Dann wurden zunächst in 5 Min. 17 g (ein Viertel der Gesamtmenge von 1.5 Mol) wasserfreier Ameisensäure und anschließend in 2 Stdn. gleichzeitig die restliche Ameisensäure (ca. 1.1 Mol) und 0.5 Mol Olefin zugetropft. Dabei wurde die Ameisensäure durch eine ausgezogene Spitze direkt in die Schwefelsäure geleitet, das Olefin dagegen auf die Tetrachlorkohlenstoffschicht getropft. Anschließend wurde wie üblich weiterverfahren.



CO-Entwicklung aus Ameisensäure/Schwefelsäure
(0.25 Mol/425 ccm 98.5-proz. Schwefelsäure, 5°)
bei schnellem (A), intermittierendem (B) und ohne Rühren (C)

Zur Bestimmung der Übersättigung an CO wurde der Verlauf der CO-Entwicklung einer Lösung von 11.5 g (0.25 Mol) wasserfreier Ameisensäure in 425 ccm (8.0 Mol) 98.5-proz. Schwefelsäure bei 5° und intermittierendem Rühren verfolgt (Abbild., Kurve B). Dazu wurde die Ameisensäure unter langsamem Rühren in zwei Min. in die Schwefelsäure getropft und die Mischung dann ohne Rühren stehengelassen. Nach 7 Min. wurde kräftig gerührt und damit die Übersättigung aufgehoben. Bei 24 Min. nahmen wir eine weitere Messung vor. Die graphische Auswertung ergab eine Übersättigung von $1.2 (\pm 0.1) \cdot 10^{-1}$ Mol CO// Schwefelsäure (Mittel von 5 Versuchen). Die Kurven A und C geben den zeitlichen Verlauf bei ständigem intensivem Rühren (A) bzw. ohne Rühren (C) wieder.

*) Herrn Dr. G. Schomburg danke ich für die unter seiner Leitung durchgeführten gaschromatographischen Analysen. In fast allen Fällen wurde eine 45-m-Kapillarsäule mit Polypropylenglykol als stationäre Phase verwandt. Die dabei angewandte Temp. richtet sich nach der C-Zahl der Ester.