

Über die katalytische Spaltung von Orthoestern an Aluminiumoxyd

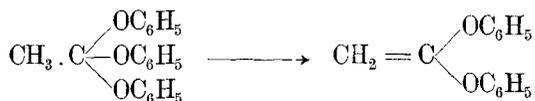
Von

FRITZ SIGMUND und SIEGMUND HERSCHDÖRFER

Aus dem Analytischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Im Anschluß an die in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Untersuchungen über die katalytische Alkoholabsplaltung aus Azetalen schien es uns von Interesse, auch das Verhalten von Orthoestern im Kontakt mit reinem Aluminiumoxyd zu studieren. Über den Zerfall von Orthoestern liegen bereits einige Angaben vor. BIGINELLI¹ hat bei der Synthese des Ortho-Essigsäuretriphenylesters das daraus gebildete Ketenazetal erhalten.



REITTER und WEINDEL² erhielten beim Versuche, den Halborthomalonester darzustellen, an seiner Stelle ebenfalls ein Ketenazetal.

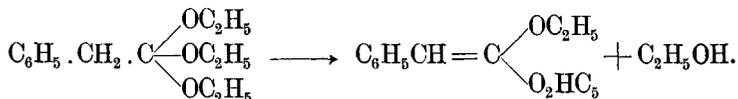


Schließlich liegen Mitteilungen STAUDINGERS³ über Versuche vor, ähnliche Resultate bei Ortho-Phenylessigsäureäthylester, Ortho-Essigsäureäthylester und Ortho-Propionsäureäthylester, u. zw. auf katalytischem Wege durch Überleiten der Dämpfe über Ni-Bimsstein bei 250—300°, sowie auch durch Einwirkung von P₂O₅ zu erhalten. Aus dem Ortho-Phenylessigsäureäthylester erhielt STAUDINGER das erwartete Ketenazetal

¹ Gazz. chim. 21, S. 261.

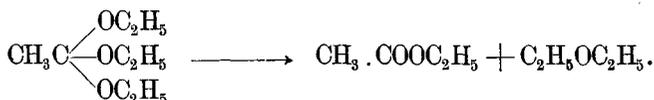
² Ber. D. ch. G. 40, S. 3358.

³ Chem. Centr. 94, 1925, (I) S. 417; Helv. chim. Acta (V), S. 645.



In den anderen Fällen trat anstatt der Alkoholabspaltung Ätherabspaltung unter Bildung des Säureesters ein.

Wir untersuchten nun vorerst die Einwirkung unseres aktiven Katalysators auf Ortho-Essigsäureäthylester und Ortho-Propionsäureäthylester und fanden die Angaben STAUDINGERS⁸ bestätigt. Diese beiden Orthoester wurden sowohl bei 250° als auch bei 180° quantitativ in dem von ihm angegebenen Sinne zersetzt.



Neu war hingegen der Umstand, daß diese Spaltung schon bei 90° und auch bei 75° eintrat, also 70 bzw. 85° unterhalb des Siedepunktes der Substanz. Bei Zimmertemperatur konnte im Kontakt mit Aluminiumoxyd eine Zersetzung nicht festgestellt werden.

Als weiteres Beispiel sollte der Ortho-Propionsäuredibenzyläthylester dienen, bei dessen Spaltung ein ähnliches Ergebnis wie bei Ortho-Essigsäuretriphenylester, nämlich Spaltung in Ketenazetal und Alkohol möglich schien. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Körper schon bei der Destillation im anderen Sinne, nämlich in Propionsäureäthylester und Dibenzyläther zerfällt.

Es sollte nun noch der Ortho-Essigsäurediisobutyläthylester auf sein Verhalten bei der katalytischen Spaltung untersucht werden. Hier trat bei der Synthese die interessante Erscheinung auf, daß der Orthoester sich unter Umesterung zum größten Teil in den Ortho-Essigsäuretriisobutylester verwandelte. Es lag somit ein Gemisch von zwei im Siedepunkte nur wenig verschiedenen Orthoestern vor, aus dem nur zu Analysenzwecken geringe Mengen reinen Ortho-Essigsäuretriisobutylesters gewonnen werden konnten.

Zum Durchleiten mußte das Gemisch verwendet werden. Auch in diesem Falle trat die Spaltung im oben angegebenen Sinne ein, wobei sowohl Äthylisobutyläther als auch Diisobutyläther abgespalten wurden.

Auch bei einem Versuche, die Spaltung dieses Orthoestergemisches durch Anwendung des weniger aktiven Tonkatalysators bei 200° womöglich im anderen Sinne zu leiten, wurden die gleichen Produkte wie bei reinem Aluminiumoxyd erhalten.

Es hat demnach den Anschein, daß die Richtung, in der die Spaltung der Orthoester verläuft — ob in Ketenazetal und Alkohol oder in Säureester und Äther —, im Bereiche von etwa 200° sowohl von der Temperatur, als auch von der Oberflächenaktivität des Katalysators weitgehend unabhängig ist. Sie scheint vielmehr durch konstitutionelle Einflüsse bestimmt zu sein, deren Erkenntnis eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleibt.

Experimenteller Teil.

Ortho-Propionsäuretriäthylester



Die Darstellung des Orthoesters erfolgte im Sinne der Vorschrift CLAISEN⁴ durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf trockenes Propionimidoätherchlorhydrat⁴. Das Salz gewinnt man in nahezu 100% Ausbeute nach REITTER und HESS⁵ durch Einleiten von 1 Mol trockenem HCl-Gas in ein Gemisch von 1 Mol absolutem Alkohol und 1 Mol Propionsäurenitril; das Trocknen des Salzes im Vakuum und die Entfernung der letzten Anteile überschüssiger Salzsäure dauerte einige Wochen. Das erforderliche Propionsäurenitril konnte nach AUGER⁶ durch Destillation von Kaliumäthylsulfat im Gemisch mit wässriger Kaliumcyanidlösung dargestellt und nach Rektifizierung über P₂O₅⁷ in 70—75% Ausbeute erhalten werden (Kp. 98°)⁸.

Die Mischung von Propionimidoätherchlorhydrat und zirka 5 Mol absoluten Äthylalkohol wird unter möglichst oftmaligem Umschütteln etwa 14 Tage lang stehen gelassen. Dann wird

⁴ Ber. D. ch. G. 31, S. 1010.

⁵ Ber. D. ch. G. 40, S. 3020.

⁶ Compt. rend. 145, S. 1289.

⁷ HANRIOT und BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3) 1, S. 171.

⁸ Kaliumäthylsulfat, das käuflich nicht zu erhalten war, wurde der nötigen großen Menge wegen im Fabriksraum des Technologischen Institutes der Universität nach BEILSTEIN I., S. 325, bzw. CLAESSON J. pr. (2) 19, S. 246, hergestellt. Herrn Univ.-Prof. Dr. J. POLLAK und Herrn Dr. JUSA danken wir auch an dieser Stelle herzlichst dafür.

reichlich Äther zugesetzt, vom Chlorammonium abfiltriert und das Filtrat mit wenig Eiswasser zur Entfernung des überschüssigen Alkohols ausgeschüttelt. Es empfiehlt sich, das Wasser in kleinen Mengen mit je einem Tropfen Ammoniak zuzusetzen und zu beobachten, ob die wässrige Schichte nach dem Umschütteln zugenommen hat. Auf diese Weise kann man den überschüssigen Alkohol entfernen, ohne unnötig viel Wasser zuzugeben und etwa den Orthoester zu zersetzen.

Die ätherische Schichte wurde über Pottasche getrocknet und fraktioniert. Ausbeute an Ortho-Propionester vom Kp. 159 bis 160°: 62% der Theorie.

Katalytische Spaltung.

Es wurden zunächst bei 250° 30.7 g Orthoester durchgeleitet (6 cm³ pro Stunde). Die Kondensatausbeute betrug 22.6 g (73.6%).

Bei der Destillation wurden drei Fraktionen abgetrennt, als Hauptmengen gingen ein niedrig siedender Anteil I und eine Fraktion III von 95—100° (überwiegend 97—100°) über. Fraktion I konnte in der Hauptmenge als Äthyläther erkannt werden, Fraktion III war Propionsäureäthylester.

Da nun bei 250° vollständige Zersetzung in diesem Sinne eingetreten ist, untersuchten wir den Reaktionsverlauf bei immer tieferen Temperaturen.

Es wurden zunächst bei 250° 30.7 g Orthoester durchgeleitet, die Kondensatausbeute betrug 19.5 g.

Destillation.

- I. 32—50°, Hauptmenge 34—38°: 5.5 g;
- II. 50—94°: 2.5 g;
- III. 94—102°: 11.0 g.

Weiters wurden bei 90° 14.7 g Orthoester durchgeleitet. Das Kondensat wog 11.4 g.

Destillation.

- I. 35—65°: 3.1 g;
- II. 65°, rasches Steigen auf 87—98°: 7.1 g.

Schließlich wurden bei 75° 11.4 g Orthoester durchgeleitet. Die Kondensatausbeute betrug 5.4 g. Bei der Destillation wurden wie früher Äthyläther und Propionsäureäthylester erhalten.

Es war somit schon 85° unterhalb des Siedepunktes der Substanz vollkommene Zersetzung in demselben Sinne eingetreten.

Wir haben noch untersucht, ob die Spaltung auch bei Zimmertemperatur eintritt. In einem Kölbchen wurden 14·2 *g* Ortho-Ester mit 1·6 *g* Aluminiumoxyd zwei Monate lang stehen gelassen. Es konnte keine Zersetzung festgestellt werden.

Die vereinigten höheren Fraktionen aller Versuche wurden sorgfältig destilliert und eine reine, esterartig riechende Substanz gewonnen, vom Kp. 98—99°.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

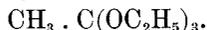
0·2612 *g* Substanz gaben in 13·23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·930°, entsprechend $M = 108·2$

0·2637 *g* Substanz gaben in 13·23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·933°, entsprechend $M = 108·9$.

Ber. für Propionsäureäthylester $C_5H_{10}O_2$: $M = 102·1$.

Die Substanz gab nach der Spaltung durch KOH die Jodoformreaktion; sie kann daher im Zusammenhang mit Mol-Gewicht und Siedepunkt als Propionsäureäthylester bezeichnet werden, der durch Ätherabspaltung aus dem Ortho-Ester entstanden ist.

Ortho-Essigsäuretriäthylester



Das zur Synthese notwendige Methylzyanid wurde nach den Angaben AUERS⁹ aus 140 *g* KCN, 200 *g* H₂O und 250 *g* Dimethylsulfat bereitet. Die Ausbeute an CH₃·CN vom Kp. 82° betrug 90% der Theorie.

Die weitere Synthese wurde analog der Darstellung des Ortho-Propionesters durchgeführt und ergab eine Ausbeute von 46% der Theorie an reinem Ortho-Essigsäuretriäthylester vom Kp. 145—146°.

Katalytische Spaltung.

Es wurden bei 250° 17·5 *g* Ortho-Ester durchgeleitet (6 *cm*³ pro Stunde). Die Kondensatausbeute betrug 11·2 *g*.

Destillation.

I. 34—70°: 7 *g*;

II. 70—85°: 3·4 *g*;

III. Rückstand: 0·4 *g*.

⁹ Compt. rend. 145, S. 1289.

Auch hier wurde der Reaktionsverlauf bei einer tieferen Temperatur überprüft. Es wurden 153 g Orthoester bei 80—90° durchgeleitet, die Kondensatausbeute war 9 g.

Destillation.

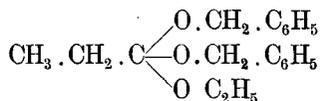
- I. 40—70°;
- II. 70—90°: 4.4 g;
- III. Rückstand: 0.3 g.

Die Substanz ist also schon bei 50° unterhalb des Siedepunktes durch den Aluminiumoxydkatalysator vollständig zer-
setzt worden.

Der von 70—90° übergehende Anteil der Kondensate wurde fraktioniert und die Fraktion 72—76° zur Molekulargewichtsbestimmung benützt.

- 0.5298 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 2.195°, entsprechend $M = 93$
- 0.4222 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.826°, entsprechend $M = 89.1$.
- Ber. für Essigsäureäthylester: $M = 88.1$.

Versuch zur Darstellung des Ortho-Propionsäuredibenzyläthylesters.



184 g Propionimidoätherchlorhydrat wurden mit 540 g Benzylalkohol vermengt, sechs Wochen lang stehen gelassen und nach Abfiltrieren des Chlorammoniums der überschüssige Benzylalkohol abdestilliert. Bei der darauffolgenden Destillation des Rückstandes wurde eine Fraktion isoliert, die bei 296° konstant überging.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

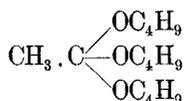
- 0.2665 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.525°, entsprechend $M = 195.7$
- 0.3208 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.625°, entsprechend $M = 197.9$.
- Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$: $M = 198.11$.

Verbrennung.

0.1630 g	Substanz	gaben	0.1031 g	H ₂ O,	entsprechend	7.08% H
0.1630 g	„	„	0.5048 g	CO ₂ ,	„	84.46% C.
	Ber. für		(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ O :	H	7.12,	C 84.8%.

Die Substanz kann daher als Dibenzyläther¹⁰ identifiziert erscheinen, welcher aus dem zuerst gebildeten Ortho-Propionsäure-dibenzyläthylester schon bei dessen bloßer Destillation entstanden ist. Der hiebei gleichfalls gebildete Propionsäureäthylester, das zweite Spaltprodukt des Orthoesters, war schon beim Abdestillieren des Benzylalkohols entfernt worden.

Ortho-Essigsäurediisobutylester.



154.5 g Azetimidoäthylätherchlorhydrat und 370 g absoluter Isobutylalkohol wurden vermischt und sechs Wochen lang stehen gelassen. Dann wurde Äther zugesetzt, um das Ammonchlorid restlos auszufällen, vom NH₄Cl und eventuell nicht umgesetzten Salz abfiltriert, Äther und überschüssiger Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es wurde vorerst eine im Vakuum von 96—105° siedende Fraktion gefunden. Durch wiederholte Destillation unter Normaldruck ließen sich daraus schließlich zwei Fraktionen, I. Kp. 207—208° und II. Kp. 217°, trennen, wovon II. der Menge nach überwiegend war.

I.

Molekulargewichtsbestimmung der Fraktion 207—208°.

0.2707 g	Substanz	gaben	in	13.23 g	Benzol	eine Gefrierpunktserniedrigung
						von 0.482°, entsprechend $M = 216.5$
0.4921 g	Substanz	gaben	in	13.23 g	Benzol	eine Gefrierpunktserniedrigung
						von 0.862°, entsprechend $M = 220$.

Ber. für Ortho-Essigsäurediisobutyläthylester C₁₂H₂₆O₃ : $M = 218.21$.

Verbrennung der Fraktion 207—208°.

0.1275 g	Substanz	gaben	0.1381 g	H ₂ O,	entsprechend	12.12% H
0.1275 g	„	„	0.3158 g	CO ₂ ,	„	67.55% C
0.1588 g	„	„	0.1711 g	H ₂ O,	„	12.06% H
0.1588 g	„	„	0.3941 g	CO ₂	„	67.68% C.
	Ber. für		C ₁₂ H ₂₆ O ₃ :	H	12.01,	C 66.0%.

¹⁰ BEILSTEIN VI., 434, Kp. 295—298° (korr.); LOWE, Ann. 241, S. 374.

Die gefundenen C-Werte sind zu hoch und deuten auf die Beimengung eines C-reicheren Stoffes (berechnet für Ortho-Essigsäuretriisobutylester: 12·28% H und 68·23% C).

II.

Molekulargewichtsbestimmung der Fraktion 217°.

0·2218 g Substanz gaben in 13·23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·340°, entsprechend $M = 251$

0·5072 g Substanz gaben in 13·23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·809°, entsprechend $M = 242$

0·3340 g Substanz gaben in 13·23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·527°, entsprechend $M = 244$.

Ber. für Ortho-Essigsäuretriisobutylester $C_{14}H_{30}O_2$: $M = 246·24$.

Verbrennung.

0·1216 g Substanz gaben 0·1331 g H_2O , entsprechend 12·25% H

0·1216 g „ „ 0·3045 g CO_2 , „ 68·29% C

0·1527 g „ „ 0·1678 g H_2O , „ 12·30% H

0·1527 g „ „ 0·3828 g CO_2 , „ 68·37% C.

Ber. für Ortho-Essigsäuretriisobutylester: H 12·28, C 68·23%.

Es muß also angenommen werden, daß zum größten Teile Umesterung des Ortho-Essigsäurediisobutyläthylesters in Ortho-Essigsäuretriisobutylester eingetreten ist, somit ein Gemenge der beiden Orthoester vorlag, aus dem auch durch wiederholte Destillation nur der reine Ortho-Essigsäuretriisobutylester in geringer Menge zu gewinnen war.

Zum Durchleiten wurde daher das Gemisch beider Orthoester verwendet.

Katalytische Spaltung.

Es wurden nun in zwei Versuchen 20 g und 23 g Ortho-Ester durchgeleitet. Die gesamte Kondensatausbeute betrug 26 g.

I. 86—100—106—110°;

II. 110—115°;

III. 115—125°.

Bei einem weiteren Versuche wurde eine etwas modifizierte Apparatur benützt. An Stelle des Quarzrohres wurde ein mit Tonscherben gefülltes Porzellanrohr verwendet. Die Heizung war elektrisch durch Cekasdraht. Auch hier trat die Spaltung in demselben Sinne ein:

Es wurden 13·7 g Orthoester bei 200° durchgeleitet. Die Kondensatausbeute war 11 g (80·3%). Es zeigte sich hier abermals, daß die Adsorption an Ton geringer als an reinem Aluminiumoxydkatalysator ist.

Destillation:

- I. 96—106 (konstant) —108°;
- II. 108—120°.

Die vereinigten Kondensate wurden nun abermals fraktioniert.

- I. 81°, rasches Steigen bis 90°, dann langsam 97—104°;
- II. 105—109° (Hauptmenge);
- III. 109—112°.

Molekulargewichtsbestimmung der Fraktion 110°
(gewonnen aus Fraktion 109—112°).

- 0.2343 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.797°, entsprechend $M = 113$
- 0.4830 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.617°, entsprechend $M = 115$.

Molekulargewichtsbestimmung der Fraktion 105—109°.

- 0.2147 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.792°, entsprechend $M = 105$.
- 0.4962 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.729°, entsprechend $M = 110$.
- Ber. für Essigsäureäthylester: $M = 88.06$.
- Ber. für Essigsäureisobutylester: $M = 116.10$.

Der ungünstige Umstand, daß die Siedepunkte der bei der Reaktion entstehenden Stoffe sehr nahe beieinander liegen, macht es unmöglich, eine weitere Trennung herbeizuführen.
