

Über den Verlauf der Veresterung mit Mischanhydriden und Anhydridgemischen II

Von

ALEXANDER ROLLETT und FRANZ SCHOLZ

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1931)

In Fortsetzung der ersten Arbeit¹ über die Veresterungserscheinungen bei Mischanhydriden, in welcher die grundlegenden Versuche sowie ihre Verschiebung durch Zusätze von Natriumazetat und Natriumbenzoat behandelt sind, wurde der Einfluß von Temperatur und Zeit untersucht sowie gleichzeitig auf die möglichste Beseitigung bzw. Konstanthaltung des unvermeidlichen Fehlers, der durch Mitreißen von Benzoesäureester mit Alkoholdampf entsteht, auf welchen bereits in der ersten Arbeit hingewiesen wurde, hingearbeitet.

Zu diesen letzten Versuchen wurde Benzoesäureester mit der ungefähr 80fachen Menge Alkohol in derselben Apparatur wie bei den Hauptversuchen² einmal im Wasserbade rasch, das andere Mal am Wasserbade langsam mit einer Destillationsgeschwindigkeit von etwa 8—10 Tropfen in 10 Sekunden bis zur Beendigung des Übergehens erhitzt. Es ergab sich, daß bei rascher Destillation bis zu 34%, bei langsamer nur 5% der Einwaage in das Destillat übergingen. Diese Werte wurden durch Verseifen und Rücktitration des Kolbenrückstandes erhalten.

In gleicher Weise wurde auch die Destillation des Essigesters durchgeführt. Es fanden sich bei langsamer Destillation (8—10 Tropfen in 10 Sekunden) im ersten Drittel des Destillats rund 62%, im zweiten 35%, im letzten 2·5% der angewandten Estermenge.

Wenn sich auch die Verhältnisse von binären Systemen nicht ohne weiteres auf ternäre übertragen lassen, so ergibt doch

¹ Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 47, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 140, 1931, S. 47.

² 50-cm³-Kolben mit Knierohr und Thermometer. (Die Verwendung von Destillierkolonnen schien wegen der quantitativen Gewinnung des Essigesters nicht ratsam.)

die Vermutung, daß bei Abdestillieren von zwei Drittel bis drei Viertel des Flüssigkeitsvolumens die größte Annäherung an die richtigen Werte gefunden werden dürfte, was durch den Versuch auch bestätigt wurde.

Es wurden hiezu ungefähr äquimolekulare Mengen Benzoesäureäthylester und Essigsäureäthylester in der 80fachen Menge des angewandten Benzoesäureesters in Alkohol gelöst und unter Einhaltung der vorerwähnten Destillationsgeschwindigkeit zwei Drittel des gesamten Flüssigkeitsvolumens abdestilliert. Im Destillate wurden 99·2% der Einwaage an Essigester, im Rückstande 101·2% der an Benzoesäureester gefunden. Bei Verwendung eines Mischungsverhältnisses von Benzoesäureester zu Essigester wie 2 : 1 Mol und der dem obigen Ansätze entsprechenden Alkoholmenge sowie der gleichen Destillationsgeschwindigkeit, bei welcher jedoch nur etwas über die Hälfte des Gesamtvolumens übergetrieben wurde, fanden sich nur rund 93%, also zu wenig an Essigester im Destillate vor.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Abdestillieren von zwei Drittel bis drei Viertel der Flüssigkeitsmenge unter den angeführten Versuchsbedingungen die größte Wahrscheinlichkeit zur Erlangung richtiger Trennungsergebnisse zu erwarten ist.

Destillationsversuche.

1. 2·5270 g Benzoesäureäthylester (entsprechend 16·85 cm^3 $n/1$ NaOH), 200 cm^3 Alkohol im Wasserbade rasch destilliert. Im Destillate fanden sich für 5·80 cm^3 $n/1$ NaOH Benzoesäureester, somit 34·4% der Einwaage.

2. 2·9955 g Benzoesäureester (19·97 cm^3 $n/NaOH$), 200 cm^3 Alkohol mit der Geschwindigkeit von 8—10 Tropfen in 10 Sekunden am Wasserbade destilliert. Im Destillat konnten nur für 0·97 cm^3 $n/1$ NaOH Benzoesäureester gefunden werden, entsprechend 4·9% der Einwaage.

3. 3·4200 g Essigsäureäthylester, 300 cm^3 Alkohol langsam destilliert. In den ersten 100 cm^3 finden sich 2·126 g (24·03 cm^3 $n/1$ NaOH), somit 61·9%, im zweiten Drittel 1·2145 g (13·70 cm^3 $n/1$ NaOH), also 35·3%, im Rückstande 0·0775 g (0·88 cm^3 $n/1$ NaOH), daraus 2·3% des verwendeten Essigesters. Verlust 0·5%.

4. 5·1534 g Benzoesäureäthylester (34·23 cm^3 $n/1$ NaOH), 3·9540 g Essigester (44·93 cm^3 $n/1$ NaOH) in 400 cm^3 Alkohol langsam destilliert. Kolbenrückstand zirka 140 cm^3 . Gefunden: Essigester im Destillat für 44·59 cm^3 $n/1$ NaOH, entsprechend

99.24% der Einwaage. Im Rückstande für 34.64 cm^3 $n/1$ NaOH Benzoesäureester, somit 101.2% der Einwaage.

5. 1.5860 g Benzoesäureester (10.57 cm^3 $n/1$ NaOH), 3.5432 g Essigester (40.26 cm^3 $n/1$ NaOH), 130 cm^3 Alkohol langsam, jedoch nur zur Hälfte abdestilliert. Gefunden: Essigester für 37.46 cm^3 $n/1$ NaOH gleich 93.1%, Benzoesäureester für 12.73 cm^3 $n/1$ NaOH, also 120.4% der Einwaage.

Die Veresterungsversuche selbst entsprechen der Serie B, Gruppe I (1 Mol Benzoylchlorid, 1 Mol Natriumazetat, 2 Mol Alkohol) der ersten Abhandlung, wurden jedoch bei Temperaturen von 100° , 70° und 50° sowie einer Versuchszeit von 6 Stunden durchgeführt, bei der tiefsten Temperatur außerdem durch solche mit $2\frac{1}{2}$ und 2 Stunden Dauer ergänzt. In der Versuchsanordnung gleichen sie im allgemeinen den dort verwendeten Methoden, auch wurde die Tabelle nach denselben Gesichtspunkten aufgestellt.

Die Erhitzung der Einschlußrohre auf 100° erfolgte im Wasserbadschließofen liegend, die auf 70° und 50° in einem zylinderförmigen Thermostaten stehend.

Versuche bei 100° .			
Nr.	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol
1	7.9330	4.6314	5.16
2	8.0434	4.6958	6.59
3	5.5443	3.2365	4.54
4	7.1675	4.1842	5.87
5	8.7399	5.1022	7.16

Vergleicht man diese Werte mit den früher für 190° gefundenen, so ergibt sich eine niederere Esterausbeute, die sich trotz der längeren Versuchszeit aus den tieferen Temperaturen erklärt und durch die Folgereaktion (Ester + Alkohol) bedingt ist. Die relativ höher liegende Durchschnittsausbeute an Benzoesäureester dürfte wohl wesentlich auf die bessere Trennung der beiden Ester bei der Destillation zurückzuführen sein. Eine Verschiebung der Werte tritt bei dieser Temperatur noch nicht ein.

Versuche bei 70° .			
Nr.	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol
6	7.0771	4.1314	5.80
7	7.0861	4.1367	5.81

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der 100° -Versuche zeigt sich hier ein starker Abfall des Benzoesäureesteranteiles, der fast auf die Hälfte herabsinkt. Hingegen bleibt die Gesamtausbeute nur um geringes hinter den Versuchen bei höheren Temperaturen zurück.

Serie B Gruppe I		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatur		Versuch Nr.	Säure- titration	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Differenz- säure	Differenz- ester	Gesamt- summe	Gesamt- differenz
Zeit	in cm^3 $n/1$ NaOH									
100°	6 St.	1	ber. 56·5 gef. 33·7	34·6	33·8	56·5 68·4	- 22·8	+ 11·9	113·0 102·0	- 10·9
		2	ber. 57·3 gef. 27·2	36·2	44·9	57·3 81·1	- 30·1	+ 23·9	114·5 108·3	- 6·2
		3	ber. 39·5 gef. 22·2	25·1	28·3	39·5 53·4	- 17·2	+ 13·9	79·0 75·6	- 3·3
		4	ber. 51·0 gef. 30·3	29·9	31·4	51·0 61·3	- 20·7	+ 10·3	102·0 91·6	- 10·4
		5	ber. 62·2 gef. 34·4	37·9	39·3	62·2 77·2	- 27·9	+ 15·0	124·4 111·6	- 12·8
70°	6 St.	6	ber. 50·4 gef. 38·6	15·3	46·8	50·4 62·1	- 11·8	+ 11·8	100·8 100·7	+ 0·1
		7	ber. 50·4 gef. 37·5	16·9	47·1	50·4 63·9	- 12·9	+ 13·5	100·8 101·4	+ 0·6
50°	6 St.	8	ber. 29·7 gef. 25·4	6·1	28·2	29·7 34·3	- 4·3	+ 4·6	59·4 59·7	+ 0·3
		9	ber. 49·4 gef. 39·9	13·2	46·8	49·4 60·0	- 9·4	+ 10·6	98·6 99·9	+ 1·3
		10	ber. 48·2 gef. 39·0	10·6	47·1	48·2 57·6	- 9·2	+ 9·5	96·3 96·7	+ 0·3
		11	ber. 47·5 gef. 37·3	14·8	45·5	47·5 60·3	- 10·2	+ 12·8	95·1 97·6	+ 2·6
		12	ber. 52·9 gef. 45·2	15·0	43·9	52·9 58·9	- 7·8	+ 5·9	105·9 104·1	- 1·8
		13	ber. 46·1 gef. 38·3	12·2	40·9	46·1 53·1	- 7·7	+ 7·0	92·1 91·4	- 0·7

10	11	12	13			14		15		16		17	
Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Mol.-%, berechn. auf die theor. Summe			Mol.-%, ber. a. gef. Summe		Gew.-%, ber. a. gef. Summe		Mol.-% (korr.) n. gef. Summe		Gew.-% (korr.) n. gef. Summe	
			Benzoe- säureester	Essig- säureester	Ester- summe	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>											
5·19	2·98	8·17	61·0	59·4	120·4	50·6	49·4	63·5	36·5	43·7	56·4	56·8	43·2
5·43	3·86	9·29	63·3	78·4	141·7	44·7	55·3	58·5	41·5	41·5	58·5	54·7	45·3
3·77	2·49	6·26	63·6	71·8	135·4	47·0	53·0	60·2	39·8	44·3	55·7	57·6	42·4
4·49	2·94	7·43	58·7	61·5	120·1	50·0	51·2	60·4	39·6	41·7	58·3	55·0	45·0
5·69	3·46	9·15	60·9	63·1	124·0	49·1	50·9	62·2	37·8	42·1	57·9	55·4	44·6
Mittelwerte			61·5	66·8	128·3	48·3	52·0	61·0	39·0	42·6	57·4	55·9	44·1
2·30	4·12	6·42	30·4	93·0	123·4	24·6	75·4	35·8	64·2				
2·54	4·15	6·69	33·5	93·3	126·8	26·4	73·6	38·0	62·0				
Mittelwerte			31·9	93·2	125·1	25·5	74·5	36·9	63·1				
0·92	2·48	3·40	20·4	95·0	115·4	17·7	82·3	27·1	72·9				
1·98	4·12	6·10	33·6	94·8	128·4	21·9	78·1	32·5	67·5				
1·59	4·15	5·74	22·0	97·7	119·7	18·4	81·6	27·7	72·3				
2·22	4·01	6·23	31·1	95·8	126·8	24·5	75·5	35·6	64·4				
2·25	3·87	6·12	28·3	82·9	111·2	25·4	74·6	36·8	63·2	24·7	75·3	35·8	64·2
1·83	3·60	5·43	26·6	88·7	115·3	23·0	77·0	33·7	66·3	22·7	77·3	33·3	66·7

Versuche bei 50°.

Nr.	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol	Zeit
8	4·1741	2·4367	3·42	6 St.
9	6·9330	4·0473	5·68	6 St.
10	6·7674	3·9504	5·55	2½ St.
11	6·6788	3·8989	5·49	2½ St.
12	7·4385	4·3425	6·01	2 St.
13	6·4710	3·7775	5·23	2 St.

Wider Erwarten zeigt sich, daß bei der relativ niederen Temperatur nicht nur quantitative Umsetzung des Anhydrids eintritt, sondern auch darüber hinaus noch wesentliche Mengen Alkohol mit Säure reagieren, so daß bei nur zweistündiger Versuchsdauer immerhin im Mittel 13% über die reine Anhydridveresterung erhalten wurden. Das Verhältnis der beiden Ester zueinander leidet im Vergleiche zu den Versuchen bei 70° keine weitere Verschiebung. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer gibt sich nur in einer erhöhten Gesamtausbeute zu erkennen.

Die rasche Reaktion des Anhydrids bereits bei niederen Temperaturen gibt Aufschluß über manche bisher noch unerklärliche Differenzen bei gleich angestellten Versuchen, da bei langsam gesteigerter Erhitzung der Reaktionsmasse die Bildung von Essigester stark begünstigt wird.

Zusammenfassung.

Der Vergleich der Versuche bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß das Maximum der Ausbeute an Benzoesäureester bereits um 100° erreicht wird, dieser Wert jedoch bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur rasch abfällt, so daß bei annähernd gleichbleibender Gesamtausbeute bei 70° nur etwa die halbe Menge erhalten wird. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur auf 50° wirkt sich nur in der Gesamtausbeute aus, ohne daß sich das Verhältnis der beiden Ester zueinander noch wesentlich ändert.

Die Umsetzung des Anhydrids geht auch bei 50° in zwei Stunden quantitativ vor sich, gleichzeitig tritt auch bei dieser Temperatur noch eine wesentliche Veresterung zwischen Alkohol und der freiwerdenden Säure ein.

Zur Erzielung gleichmäßiger Ergebnisse ist es unerlässlich, daß die Erhitzung möglichst rasch auf die gewünschte Temperatur erfolgt.

Durch Destillationsversuche mit ausgewogenen Estermengen wurden die besten Bedingungen zur Trennung für die Bestimmung der Ester festgestellt.