

Erfahrungen in der Veresterung mit Chlorsulfonsäure

Von Prof. Ing. Chem. Dr. JOSEPH ERDOS, Mexiko

Aus dem Forschungslaboratorium für organische Chemie der TH. Mexico, DF.

Chlorsulfonsäure hat sich als ausgezeichnetes Veresterungsmittel erwiesen, insbesondere auch in der Gasphase.
Erfahrungen und Arbeitsmethoden werden beschrieben.

In der Literatur zu den unzählbaren Substanzen, welche bei der Veresterung als Katalysator – oder Hydratisierungsmittel – gebraucht, oder zumindest empfohlen sind, haben wir merkwürdigerweise die Chlorsulfonsäure nicht gefunden. Mit meinem ehemaligen Mitarbeiter *B. Laszlo* haben wir sie schon 1937 speziell zur Fabrikation des Methylesters der Phenylchinolin-carbonsäure auch in industriellem Maßstabe gebraucht¹⁾ und ausgezeichnete Ausbeuten erhalten.

In Mexico habe ich mich mit meinen Assistenten *E. Gonzalez*, *G. Cavajal* und *E. Ureta* seit 1945 eingehend mit der Chlorsulfonsäure in der Esterifizierung beschäftigt. Die Säure wurde ja in den letzten Jahrzehnten leicht erhältlich (Sulfa-Fabrikation, DDT usw.) und in ihrer Behandlung tauchten keine besonderen Schwierigkeiten auf. (Natürlich muß man mit großer Vorsicht irgend eine Berührung mit Wasser vermeiden).

Nach unseren Erfahrungen arbeitete man im allgemeinen wie folgt:

Die zu veresterten Komponenten werden in entsprechendem Verhältnis gemischt – zweckmäßig in einem mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter versehenen Kolben. Bei der geeigneten Temperatur wird die Chlorsulfonsäure langsam (tropfenweise, oder in ganz dünnem Strahl) hinzugefügt. Der gebildete Ester wird nachher mit den bekannten Methoden (Destillation, Kristallisation, Verdünnung mit Wasser zur Abscheidung des unlöslichen Esters usw.) abgetrennt. In einigen Fällen empfiehlt sich vorhergehende Neutralisation z. B. mit Bicarbonat.

In den letzten Jahren haben wir auch die Esterifizierung in der Gasphase studiert²⁾. Auch in dieser Spezialausführung wurden gute Ausbeuten bei den einfachsten Versuchsbedingungen erreicht. Über mit Chlorsulfonsäure getränktem Bimsstein (oder anderes poröses und widerstandsfähiges Material) wurden unter gewöhnlichem Druck, bei Temperaturen von 50–250° C die Dämpfe der Komponenten einzeln oder schon vorher gemischt geleitet, und die Reaktionsprodukte in einem Kühler kondensiert. In einem einfachen Spezialapparat, aus rostfreiem Stahl verfertigt³⁾, wurden z. B. die Bedingungen der Äthylacetat-Bildung untersucht (Bild 1). Auch hier hat sich die Chlorsulfon-

säure als besonders brauchbar erwiesen. Um Material und Zeit zu sparen, wurde noch ein kleinerer Gasphase-Veresterungsapparat gebaut⁴⁾ und es gelang z. B. mit 1 Mol Chlorsulfonsäure bis 1000 Mol Alkohol zu esterifizieren.

Vor einem Jahre haben wir mit Fr. *C. Gomez*⁵⁾ Versuche begonnen, um die Brauchbarkeit der Chlorsulfonsäure bei der Acylierung von Polyoxy-Derivaten zu erforschen. Mit Inosit haben wir sehr befriedigende Resultate erhalten: das Hexaacetat entsteht z. B. auch bei Zimmertemperatur mit 0.03 Mol Katalysator für 1 Mol Inosit + 5 Mol Essigsäure-Anhydrid innerhalb 192 h in einer Ausbeute von 97%. Wir erhielten auch das bisher unbekannte Hexapropionat und Hexa-n-butyrat mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden Anhydriden. Im Prinzip kann man unter den oben genannten Bedingungen arbeiten.

Über die Vorteile laut unserer bis heute erhaltenen Resultate mit der Chlorsulfonsäure als Esterifizierungsmittel können wir zusammenfassend Folgendes sagen:

1) Die Ausbeuten sind in der großen Mehrzahl der Fälle höher als bei anderen bekannten Methoden (Beispiel 2 und 4). Wir möchten an dieser Stelle auch bemerken, daß im allgemeinen ein relativ kleiner Alkohol-Überschuß nötig ist, vor allem, wenn in der Dampfphase gearbeitet wird.

2) Die Menge des benötigten Katalysators ist in einer großen Zahl der untersuchten Reaktionen auffallend klein, d. h. die Anwendung der Chlorsulfonsäure bietet bedeutende wirtschaftliche Vorteile auch gegenüber der ebenfalls billigen Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure, welche zumeist in bedeutend größerer Konzentration anzuwenden sind.

3) Die Versuchsbedingungen gestalten sich im allgemeinen höchst einfach. Die Temperatur ist relativ niedrig, der Ablauf der Reaktion rasch. Wir können auch in der Dampfphase vorteilhaft bei Atmosphärendruck arbeiten. Alle Manipulationen sind ohne Schwierigkeiten durchführbar.

4) Die Chlorsulfonsäure kann in einer großen Zahl der verschiedenen Säuren und Alkohole angewendet werden, ohne störende Nebenreaktionen hervorzurufen. Wenn eine relativ große Menge anzuwenden ist (Phenylchinolin-carbonsäure), muß der Zufluß allerdings äußerst langsam sein (5–7 h). Die Temperatur bei der Zugabe soll im allgemeinen etwa 30° nicht übersteigen.

5) Auch bei der Veresterung der Polyoxy-Derivate mit Säure-anhydriden haben wir einen einfachen Weg gefunden, um Chlorsulfonsäure benutzen zu können.

In Tabelle 1 (s. S. 330) sind unsere bisherigen Resultate zusammengestellt.

Als charakteristische Beispiele seien einige Vorschriften weiter unten eingehend wiedergegeben:

1) Phenylchinolinecarbonsäure-methylester^{1,6)}.

In einem Rundkolben von 1 l Inhalt mit Rückflußkühler, Thermometer und Scheidetrichter versehen, werden 160 g (5 Mol) Methylalkohol und 49.8 g 0.2 Mol) Phenylchinolin-carbonsäure eingewogen. Durch den Scheidetrichter werden tropfenweise 49 g (0.42 Mol) Chlorsulfonsäure hinzugegeben, die Temperatur soll 30° C nicht übersteigen (6–7 h). Dann wird 2 h im Ölbad zum Sieden erhitzt, der Überschuß des Alkohols abdestilliert (etwa 150 cm³) und der Rückstand langsam in 150 cm³ 30 proz. NaOH, mit etwa 150 g Eis versetzt, gegossen. Die Temperatur soll 20° C nicht übersteigen. Bei der gleichen Temperatur wird mit 20 proz. Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure neutralisiert, der ausgeschiedene Ester abgesaugt und bei ca. 30° getrocknet; nachher wird pulvriert. Es wird mit 20 proz. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, bis die Waschwasser mit Säure keinen Niederschlag mehr geben, und nachher mit Wasser, bis das Filtrat weder Chlor, noch Sulfat-Reaktionen zeigt. Der so gereinigte Ester wird bei 40° getrocknet, in 250 cm³ Methylalkohol gelöst, 1.5 g Aktivkohle werden hinzugegeben und eine Stunde wird am Rückfluß gekocht. Es wird heiß filtriert, die Kohle mit Methylalkohol

¹⁾ J. Erdos, An. Esc. Nac. Cien. Biol. (Mexico, D. F.) 4, 387 [1947].

²⁾ E. Ureta, Dissert. TH. Mexico, D. F.

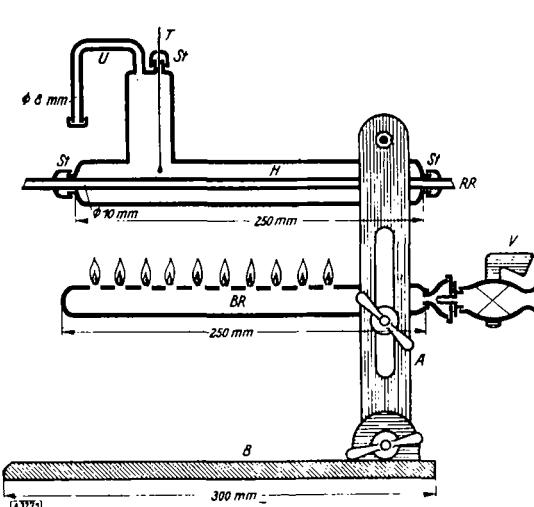
³⁾ J. Erdos, Mikrochem. Mikrochimica Acta. 33, 362 [1948].

⁴⁾ J. Erdos, ebenda 35, 286 [1950].

⁵⁾ C. Gomez, Dissert. TH. Mexico, D. F.

⁶⁾ J. Erdos, E. R. Gonzalez, Ciencia (Mexico) 8, 175 [1947].

Bild 1
Auf einer Basisplatte (B) ist ein beweglicher Arm (A) befestigt, welcher einerseits den in den Arm verschlebbaren Brenner (BR), andererseits das aus rostfreiem Stahl verfertigte Heizrohr (H) hält. Im Heizrohr wird mit 2 Stopfbuchsen (St) das eigentliche Reaktionsrohr (RR) – aus Quarz, Porzellan, Glas, Platin, rostfreiem Stahl, innendurchm. 1–6 mm – und ein Thermometer oder Pyrometer (T) befestigt. Als Heißflüssigkeit dient Glyzerin oder Öl; (U) Überlaufrohr. Für höhere Temperaturen wird Sand benutzt.



Säure	Mol	Alkohol	Mol	Mol HClSO ₃	Reaktionszeit (h)	Temp. °C**	Ausbeute %	Literatur	Rückfluß h	Ausbeute %
Essig- „*)	1	Äthyl-	3,5	0,02	2	siedend	82,5	7)	2	71,1
Propion-	1	„	3,5	0,02	2	siedend	91,0	2)	4	83,8
Butter-	1	„	3,5	0,05	1/2	„	78,0	7)	6	98,0
Stearin-	1	„	3,5	0,02	2	„	89,0	8)	8	98,0
Öl-	1	„	3,5	0,02	2	„	69,0	7)	10	98,0
Benzoe-	1	„	3,5	0,02	2	„	61,0	7)	12	98,0
Milch-	1	„	3,5	0,02	2	„	82,0	7)		
Oxal-	1	„	7,0	0,04	2	„	84,0	7)		
Wein-	1	„	7,0	0,04	2	„	15,0	7)		
Fumar-	1	„	3,5	0,05—0,4	4	84—85	50,0—70,0	11)		
Bernstein-	1	„	3,5	0,005—0,1	4	„	50,0—64,0	11)		
Campher (synth.)-	1	„	7,0	0,04	2	siedend	62,0	10)		
Phthal-anhydrid	1	Methyl-	3,0	0,15	6	„	98,0	8)		
Essig-	1	i-Amyl-	3,5	0,02	2	„	78,0	7)		
Phenyl-chinolin-carbon-	1	Methyl-	25,0	2,1	2	75—78	88,0	6)		
„	1	Äthyl-	25,0	2,1	2	siedend	92,0	6)		
Essig-anhydrid	5	Inositol	1,0	0,03	192	Zimmer-	97,0	5)		
“	7	„	1,0	0,06	3	122	98,0	5)		
Propion-anhydrid	6	„	1,0	0,30	192	Zimmer-	95,0	5)		
“	6	„	1,0	0,06	1	122	82,0	5)		
Butter-anhydrid	6	„	1,0	0,065	1	150—155	76,0	5)		

Tabelle 1

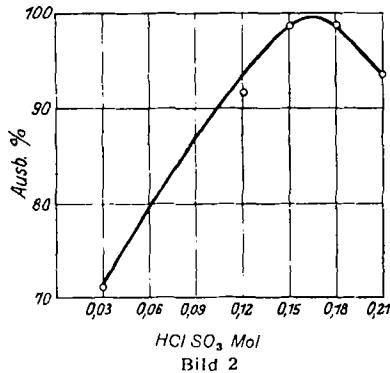
*) In der Dampfphase

**) Bei den Siedetemp. ist die Lage Mexicos (2300 m ü. d. M., entspr. ≈ 550 mm Hg) zu berücksichtigen.

ausgewaschen und aus den vereinigten alkoholischen Lösungen das Lösungsmittel abdestilliert. In Eis abgekühlt erhalten wir ausgeprägte Kristalle, welche aus Methylalkohol umkristallisiert den Ester vom Fp 59° in einer Ausbeute von 87,6 % ergeben.

2) Dimethylphthalat^{9).}

74 g Phthalsäure-anhydrid (0,5 Mol) und 121 cm³ Methylalkohol (3 Mol) werden mit Chlorsulfinsäure, wie oben beschrieben, unter Rückfluß erhitzt (zweckmäßig 5—6 h), der Überschuß des Alkohols bei ungefähr 68° abdestilliert (etwa 40 cm³) und der Rückstand abgekühlt. Es wird mit Bicarbonat neutralisiert, dreimal mit Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat entwässert und destilliert. Kp. 263° (550 mm Quecksilberdruck). — Bild 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Ausbeute* und Katalysator, Tabelle 2 den Einfluß der Reaktionszeit auf die Ausbeute.



⁷⁾ E. R. Gonzalez, ebenda 8, 176 [1947].
⁸⁾ J. Erdos u. E. R. Gonzalez, ebenda 9, 224 [1949].

⁹⁾ J. Erdos u. G. S. Carvajal, An. Esc. Nac. Cien. Biol. V, 113 [1948].
¹⁰⁾ J. Erdos, Bull. Soc. Chim. France 5, 16, 150 [1949].

¹¹⁾ J. Erdos, im Druck.

4) Äthylacetat^{2).}

Im oben beschriebenen Apparat³⁾ (Bild 1) wird ein Gemisch von 0,5 Mol Essigsäure und 1 Mol Äthylalkohol in Dampfform mit einer Geschwindigkeit zwischen 2,5—20 cm³ Essigsäure pro Minute bei wechselnder Temperatur über mit 0,015 Mol Chlorsulfinsäure beschickten Birnstein geleitet. Das Destillat wird bei 0° mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Bicarbonat neutralisiert. Um den Alkohol-Überschuß zu entfernen, wird die Lösung dreimal mit gesättigter Calciumchlorid-Lösung gewaschen, nachher getrocknet und in einem kleinen Rektifizierapparat destilliert. Bei 250° C wurden bis über 95 % Ausbeute erhalten.

5) Hexaacetylinosit^{4).}

Es werden 50 g Inosit und 200 g Essigsäureanhydrid mit ca. 0,5 cm³ Chlorsulfinsäure langsam versetzt und 3 h im Ölbad auf 122° erhitzt. Es wird erkaltet gelassen; in ca. 24 h kristallisiert der Ester. Er wird im Vacuum abgesogen, mit Eiswasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Aus ca. 110 Teilen Äthylalkohol umkristallisiert, neuerlich bei 110° getrocknet, erhalten wir das Hexaacetat. Fp. 211—213°, Ausbeute ca. 118 g.

Eingegangen am 11. Dezember 1950 [A 327]

Versammlungsberichte

Physikalisches Kolloquium Marburg-L.

am 25. Juni 1951

W. WALCHER, Marburg-L.: Die Radioaktivität des Neutrons.

Nach der Isobarenregel (Mattauach) kann ein Isobarenpaar, das sich in der Kernladungszahl um eine Einheit unterscheidet, nicht stabil sein. Ist die Masse des Atoms mit der Ladungszahl Z größer als diejenige des Atoms mit der Ladungszahl Z + 1, so tritt ein β-Zerfall auf. Das einfachste Beispiel dieser Art ist das Isobarenpaar Neutron-Proton; hier haben Neutron bzw. Proton die Kernladungszahlen Null bzw. Eins. Sowohl aus massenspektrographischen Dublettmessungen ($H_2^+ - D^+$) als auch aus den Wärmetönungen von Kernreaktionen folgt für die Massendifferenz Neutron (Elektron im Kern) — Wasserstoffatom (Elektron außerhalb des Kerns) der positive Wert: $n - H^+ = (8,58 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \text{ M.E. } \Delta 0,798 \pm 0,007 \text{ MeV}$. Demnach ist zu erwarten, daß das Neutron unter Emission negativer Elektronen in ein Proton übergeht; die Maximalenergie der bei diesem Zerfall emittierten Elektronen, also die obere Grenze des β-Spektrums, sollte 0,798 MeV betragen. Für die zu erwartende Halbwertszeit liefert die β-Zerfallstheorie unter Zugrundelegung der Ergebnisse an anderen Isobarenpaaren mit ähnlicher Struktur der Atomkerne den Wert $T_{1/2} \approx 15 \text{ min}$. Mit Hilfe dieses Wertes kann man leicht abschätzen, daß nur dann ein Nachweis der Zerfallsprodukte

gelingen kann, wenn „Neutronenstrahlen“ mit Neutronendichten von mindestens 100 Neutronen/cm² zur Verfügung stehen.

In USA bzw. Kanada haben in den letzten Jahren Snell und Mitarb. (Oak Ridge) und Robson (Chalk River)¹⁾ unter Heranziehung der großen Kernreaktoren den Nachweis für den radioaktiven Zerfall des Neutrons erbracht und Werte für die Halbwertszeit zwischen 8 und 30 min messen können. Snell baut zu diesem Zweck hinter der Bleiabschirmung des Reaktors eine Vakuumkammer auf, in welcher der aus dem Reaktor kommende Strahl thermischer Neutronen (3 em Ø, Neutronenstromdichte etwa 10^7 Neutronen/cm² · sec) eine zylinderförmige Elektrode axial durchsetzt. Diese Elektrode ist längs der Mantellinie aufgeschnitten und auseinandergelegt, der Öffnung gegenüber steht eine Kohleelektrode und hinter dieser die erste Prallplatte eines Elektronenvervielfachers. Zwischen Zylinderelektrode und Kohleelektrode liegt eine Spannung von 8 kV, welche die beim Zerfall des Neutrons entstehenden langsamsten Protonen auf den Vervielfacher beschleunigt, so daß sie dort gezählt werden können. In entgegengesetzter Richtung sind hinter einem Schlitz des Zylinders zwei Zählrohre angebracht, welche die Zerfallselektronen registrieren.

Die Protonen entstehen beim Zerfall mit kleiner Geschwindigkeit (Energie maximal 430 eV) und werden durch eine Spannung von 8 kV

¹⁾ Physic. Rev. 78, 310 [1950] u. 78, 311 [1950]; Chem. Abstr. 81, 297 [1951].