

80. Anton Kailan und Hermine Horny: Der Einfluß von schwerem Wasser auf die Veresterungs-Geschwindigkeit der Benzoesäure in äthylalkoholischer Salzsäure.

(Eingegangen am 31. Dezember 1935.)

Wasser verkleinert bekanntlich die Geschwindigkeit der durch starke Säuren beschleunigten Ester-Bildung von organischen Säuren in Alkoholen sehr stark. Um zu sehen, ob diesbezüglich ein Unterschied zwischen „schwerem“ und „gewöhnlichem“ Wasser besteht, wurden die nachstehenden Parallelversuche angestellt¹⁾. Das schwere Wasser wurde von der Norsk Hydro-Elektrisk Kvælstof A.-G. bezogen und enthielt bei den Versuchen der Tabelle 1 bzw. 3 99.4 bzw. 99.2% D₂O. Der verwendete Alkohol wurde durch Kochen mit Lauge und mehrtägiges Stehenlassen mit frisch gefälltem Silberoxyd vom Aldehyd befreit, mit 400 g Kalk je Liter 7 Stdn. gekocht²⁾, das Destillat mit 7 g Calciumspänen je Liter über Nacht stehen gelassen und abdestilliert. Es zeigte nach dem Auspumpen der Luft bei 25°, bezogen auf den luft-leeren Raum, die Dichte 0.78515 Gramm je Milli-liter. Dieser Wert stimmt in den Grenzen der Meßgenauigkeit mit den Werten 0.78513 bzw. 0.78514 überein, die der eine von uns³⁾ bzw. Osborne und McKelvy⁴⁾ für das spezifische Gewicht des luft-freien 100-proz. Äthylalkohols bei 25° gefunden haben. Außerdem wurde der Alkohol noch auf Wasser-Freiheit durch Messung der Veresterungs-Geschwindigkeit von 0.1011 Molen Benzoesäure je Liter mit $c = 0.1443$ Molen Chlorwasserstoff je Liter als Katalysator geprüft. Für 25°, Stunden und Briggsche Logarithmen wurde die monomolekulare Geschwindigkeits-Konstante 0.00921 gefunden, entsprechend $k/c = 0.0638$. Das im Mittel bei der Reaktion vorhandene Wasser betrug $w_m = w_0 + 0.028$ Mole je Liter, wenn w_0 zu Versuchs-Beginn zugegen waren. Aus den beiden mit dem oben erwähnten Alkohol vom spez. Gewicht 0.78513 ausgeführten, in dieser Zeitschrift⁵⁾ mitgeteilten Veresterungs-Versuchen mit Benzoesäure bei 25° findet man nach der von H. Goldschmidt angegebenen⁶⁾ Formel $k_0 = k(w + 0.15)/0.15$, für das für $w = 0$ geltende k_0 für $c = 1$ 0.0722. Damit ergibt sich für das jetzt gefundene $k/c = 0.0638$, $w_m = 0.020$ und $w_0 = -0.008$, so daß also der hier verwendete Alkohol jedenfalls wasser-frei gewesen ist. Sein Wasser-Gehalt zu Versuchs-Beginn war somit nur auf das zugesetzte schwere bzw. gewöhnliche Wasser zurückzuführen.

Die Versuchs-Anordnung war im allgemeinen die in der Arbeit des einen von uns über die Veresterungs-Geschwindigkeit der Benzoesäure⁷⁾ beschriebene, nur wurden, um Verdunstung während der langen Reaktionsdauer zu vermeiden, nachdem das in mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Jenaer Kolben von 22 ccm hergestellte Reaktionsgemisch sich im Thermostaten auf 25° erwärmt hatte, je 3.977 ccm in vier Jenaer Glasröhrchen eingeschmolzen. Nach den angegebenen Zeiten t , die in Stunden vom Zusatz

1) Sie sind von Frau Horny ausgeführt worden.

2) Monatsh. Chem. **28**, 925 [1907].

3) B. **44**, 2881 [1911].

4) Bull. Bur. Stand. **9**, 332, 367, 409, 474, Wash. 1913. Für mit Luft gesättigten Äthylalkohol und 25° wird 0.78506 angegeben.

5) 1. c.

6) Ztschr. Elektrochem. **15**, 9 [1909].

7) Monatsh. Chem. **27**, 543 [1906].

der alkoholischen Salzsäure gerechnet sind, wurden die Röhrchen dem Thermostaten entnommen, aufgeschnitten, ihr Inhalt mit Wasser in einen Kolben gespült und unter möglichstem Schutz vor der Luft-Kohlensäure^{7a)} mit 0.07042-n. Barytlauge und Phenolphthalein titriert. Weitere 3.977 ccm des Reaktionsgemisches wurden zur Kontrolle unmittelbar vor der Beschickung der Röhrchen titriert.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten noch a, c, w_0 die Anfangs-Konzentrationen der Benzoesäure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter, A, C den berechneten Laugen-Verbrauch in ccm für die in 3.977 ccm enthaltenen Säuren zu Versuchs-Beginn, A—X den Laugen-Verbrauch für die Benzoesäure zur Zeit t. Die Mittelwerte sind unter Berücksichtigung des Gewichtes $p = t^2(A-X)^2$ jeder Einzelbestimmung berechnet; x sind die während der Reaktion entstandenen Mole Ester bzw. Wasser je Liter.

Tabelle 1.

$w_0 = 1.578 \text{ D}_2\text{O} + 0.011 \text{ H}_2\text{O}$.
 $a = 0.0868$, $c = 0.1376$.
 $A = 4.96$, $C = 7.77$.

t	A—X	k.10 ⁶
0.1	4.90	—
959	1.90	429
1101	1.74	408
1269	1.52	401
1605	1.21	379

$k_m = 404 \cdot 10^{-6}$, $k_m/c = 293 \cdot 10^{-5}$,
 $k_m/k_0 = 0.0406$, $w_m = 1.618 (\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 2.

$w_0 = 1.589 \text{ H}_2\text{O}$.
 $a = 0.0994$, $c = 0.1376$.
 $A = 5.61$, $C = 7.77$.

t	A—X	k.10 ⁶
0.1	5.61	—
959	2.22	420
1101	2.04	399
1269	1.83	383
1605	1.34	387

$k_m = 396 \cdot 10^{-6}$, $k_m/c = 288 \cdot 10^{-5}$,
 $k_m/k_0 = 0.0399$, $w_m = 1.622 \text{ H}_2\text{O}$.

Tabelle 3.

$w_0 = 2.829 \text{ D}_2\text{O} + 0.025 \text{ H}_2\text{O}$.
 $a = 0.0995$, $c = 0.1764$.
 $A = 5.62$, $C = 9.96$.

t	A—X	k.10 ⁶
0.1	5.65	—
460	4.22	270
1180	2.74	264
1610	2.12	263
1960	1.80	252

$k_m = 260 \cdot 10^{-6}$, $k_m/c = 148 \cdot 10^{-5}$
 $k_m/k_0 = 0.0205$, $w_m = 2.883 (\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O})$.

Tabelle 4.

$w_0 = 2.841 \text{ H}_2\text{O}$.
 $a = 0.0994$, $c = 0.1764$.
 $A = 5.61$, $C = 9.96$.

t	A—X	k.10 ⁶
0.1	5.61	—
460	4.28	257
1177	2.87	247
1586	2.39	234
1962	2.02	227

$k_m = 237 \cdot 10^{-6}$, $k_m/c = 134 \cdot 10^{-5}$
 $k_m/k_0 = 0.0186$, $w_m = 2.868 \text{ H}_2\text{O}$.

Das Absinken der Konstanten wird, wie der eine von uns gezeigt hat⁸⁾, bei diesen hohen Wasser-Konzentrationen nicht nur durch die verzögernde Wirkung des bei der Reaktion entstandenen Wassers, sondern auch durch Verseifung bewirkt. Dagen kommt die Chloräthyl-Bildung bei diesen hohen Wasser- und verhältnismäßig hohen Benzoesäure-, aber kleinen Chlorwasserstoff-Konzentrationen praktisch noch nicht in Betracht.

Aus dem Vergleich der Versuchsreihen der Tabellen 1 und 2, sowie 3 und 4 erkennt man, daß durch schweres Wasser die Geschwindigkeit der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Benzoesäure weniger verkleinert wird als durch die gleiche Molenzahl von gewöhnlichem Wasser. Während aber der Unterschied der k_m/c bei $w_m = 1.6$ nur 2% beträgt, somit noch kaum die Versuchs-

^{7a)} vergl. A. Kailan u. L. Jungermann, Monatsh. Chem. **64**, 215 [1934].

⁸⁾ Monatsh. Chem. **27**, 599 [1906].

fehler-Grenze übersteigt, ist bei $w_m = 2.9$ das k_m/c der Versuchsreihen mit schwerem Wasser um 10%, ja wenn man mit der von dem einen von uns abgeleiteten Intrapulationsformel⁹⁾ auf die gleiche mittlere Wasser-Konzentration umrechnet, sogar um 11% größer als das der Versuchsreihen mit gewöhnlichem Wasser ($148 \cdot 10^{-5}$ gegen $134 \cdot 10^{-5}$ bzw. $133 \cdot 10^{-5}$). Nun tauschen sich bekanntlich die nicht an Kohlenstoff gebundenen leichten und schweren Wasserstoffatome rasch aus¹⁰⁾. Die Gesamtzahl der davon vorhandenen Gramm-Atome berechnet sich wie folgt: Vernachlässigen wir die geringen Mengen der beiden Säuren und des Esters, so finden wir, daß ein Alkohol, der bei 25° 1.618 bzw. 2.883 Mole gewöhnliches Wasser im Liter enthält, da er dann das spez. Gewicht 0.79610 bzw. 0.80396 zeigt, 96.33 bzw. 93.55 Gewichtsprocente Alkohol, das sind 16.65 bzw. 16.34 Mole im Liter bei 25° hat oder nach Abzug der im Mittel veresterten 0.03 Mole 16.62 bzw. 16.31, somit ebensoviele nicht an Kohlenstoff gebundene Gramm-Atome Wasserstoff. Dazu kommen bei Nr. 1 0.14 vom Chlorwasserstoff, 0.06 von der Benzoesäure, 3.24 vom Wasser, zusammen 20.06. Für Nr. 3 sind die entsprechenden Werte 0.18, 0.07, 5.77, zusammen 22.33. Davon sind 3.156 bzw. 5.658 Gramm-Atome schwerer Wasserstoff oder 15.7 bzw. 25.3%.

Nun verläuft nach Karl Schwarz¹¹⁾ bei 25° die durch 0.5-n. Salzsäure katalysierte Hydrolyse sowohl des Methylacetats als auch des Äthylacetats in Wasser, das 90% D₂O enthält, um 50% rascher als in gewöhnlichem. Gleiches gilt nach E. A. Moelwyn-Hughes und K. F. Bonhoeffer¹²⁾ von der durch starke Säuren katalysierten Inversions-Geschwindigkeit von Rohrzucker bei 30.7°. Ist die Beschleunigung bei der Ester-Bildung in äthylalkoholischer Salzsäure die gleiche, so ist bei Nr. 1 eine Vergrößerung der k -Werte um 7–8%, bei Nr. 3 um 12–13% zu erwarten, während 2 bzw. 11% gefunden worden sind. Es stimmt somit die Erhöhung bei der Versuchsreihe der Tabelle 3, die wegen des fast doppelt so hohen Gehaltes an schwerem Wasser natürlich die maßgebendere ist, recht gut mit der zu erwartenden überein.

Bei Anwesenheit von starken Säuren als Katalysatoren dürfte somit das Verhältnis der Veresterungsgeschwindigkeits-Konstanten von organischen Säuren in Alkoholen mit nur schweren und mit nur leichten nicht an Kohlen-

⁹⁾ Monatsh. Chem. **27**, 574 [1906]. Nach dieser Formel findet man für $c = 0.1376$ und $w_m = 1.618$ bzw. 1.622, wenn man, da bei ihrer Ableitung für luft-freien 100-proz. Äthylalkohol der von Mendelejeff angegebene Wert $d_4^{25} = 0.78522$ benutzt worden ist (B. **48**, 2882 [1911]), mit $w = 1.605$ bzw. 1.609 rechnet, $k = 410 \cdot 10^{-6}$ bzw. $408 \cdot 10^{-6}$, was mit den hier für schweres bzw. gewöhnliches Wasser gefundenen Werten $k_m = 404 \cdot 10^{-6}$ bzw. $396 \cdot 10^{-6}$ recht gut übereinstimmt, zumal die Formel nur bis $c = 0.15$ geprüft ist. Für $c = 0.1764$ und $w_m = 2.883$ bzw. 2.868 findet man $k_m = 210 \cdot 10^{-6}$ bzw. $212 \cdot 10^{-6}$ gegenüber den mit schwerem bzw. gewöhnlichem Wasser beobachteten Werten $260 \cdot 10^{-6}$ bzw. $237 \cdot 10^{-6}$. Daß auch mit letzterem Werte der aus der Formel berechnete nicht gut stimmt, erklärt sich daraus, daß diese nur bis $w = 2.25 + 0.013$ gilt und daher bei $w = 2.868$ schon recht stark extrapoliert ist.

¹⁰⁾ Von den an Kohlenstoff gebundenen die enolisierbaren; vergl. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. Elektrochem. **40**, 469 [1934].

¹¹⁾ Wien. Akad. Anzeig. Nr. 11 vom 26. IV. 1934.

¹²⁾ Naturwiss. **22**, 174 [1934]; vergl. auch E. A. Moelwyn-Hughes, Ztschr. physikal. Chem. (B) **26**, 272 [1934]. Mit ganz reinem D₂O findet er bei 25° eine Erhöhung um 76%, bei 30.02° um 75%; danach wäre bei Tabelle 3 eine Erhöhung um 19–20% zu erwarten gewesen.

stoff gebundenen Wasserstoffatomen ungefähr das gleiche sein wie das der Verseifungs- oder der Inversionsgeschwindigkeits-Konstanten in schwerem und in gewöhnlichem Wasser.

Ersatz auch der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch schwere dürfte sich vor allem durch den medium- und viscositäts-ändernden Einfluß bemerkbar machen.

Kämen im vorliegenden Falle auch diese Wasserstoffatome für den Austausch in gleicher Weise in Betracht, so wären von den insgesamt vorhandenen 103.8 bzw. 104.5 Gramm-Atomen nur 3% bzw. 5.4% schwere, es wäre dann also nur eine Erhöhung um $1\frac{1}{2}\%$ bzw. 2.7% zu erwarten gewesen, während die bei der, wie bemerkt, maßgebenden Versuchsreihe der Tabelle 3 beobachtete viermal so groß gewesen ist.

Natürlich wäre das Verhältnis der Geschwindigkeits-Konstanten ein anderes, wenn alle, als wenn nur die nicht an Kohlenstoff gebundenen H- durch D-Atome ersetzt sind; daß es aber viermal so groß wäre, ist unwahrscheinlich.

Nach Heinrich Goldschmidt¹³⁾ beruht die Verkleinerung der Veresterungs-Geschwindigkeit durch Wasser-Zusatz auf der Hydrolyse der katalytisch wirkenden Alkohol-Wasserstoff-Komplex-Ionen nach der Gleichung: $C_2H_5OH \cdot H^+ + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5 \cdot OH + H_3O^+$.

Die geringere Verzögerung der Veresterung bei Zusatz von schwerem statt von gewöhnlichem Wasser könnte nun dadurch bewirkt werden, daß obiges Gleichgewicht mehr nach links verschoben wird, wenn eines oder mehrere der darin vorkommenden, nicht an C gebundenen H-Atome durch D-Atome ersetzt werden. Da aber, wie erwähnt, die Veresterungs-Geschwindigkeit durch diesen Ersatz ungefähr die gleiche Erhöhung erfahren dürfte wie die Verseifungs- oder Inversions-Geschwindigkeit in wässriger Lösung, ist es wahrscheinlicher, daß die Vergrößerung der Veresterungs-Geschwindigkeit wenigstens zum überwiegenden Teil auf einem für alle drei Reaktionen analogen, nicht aber auf einem nur für die Veresterung in Betracht kommenden Vorgang beruht.

Wien, Laborat. für chem. Technologie d. Universität.

81. J. K. Jurjew: Katalytische Umwandlungen von heterocyclischen Verbindungen, I. Mitteil.: Umwandlungen von Furan in Pyrrol und Thiophen.

[Aus d. Zelinsky-Laboratorium für organ. Chem. d. Staats-Universität Moskau.]
(Eingegangen am 27. November 1935.)

Viel Gemeinsames kann man in den Synthesen der einfachsten heterocyclischen Verbindungen mit Hilfe von Brenzschleimsäure feststellen: Beim Erwärmen der Säure selbst auf 270° entsteht Furan¹⁾; Pyrrol²⁾ wird bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes der Brenzschleimsäure erhalten, und Thiophen³⁾ wird durch Erwärmen der Brenzschleimsäure mit Bariumsulfid dargestellt.

¹³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **60**, 728 [1907].

¹⁾ Freundler, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 1159 [1897].

²⁾ Schwanert, A. **116**, 278 [1860].

³⁾ Paal u. Tafel, B. **18**, 457 [1885].