

Alkoholyse aromatischer Carbonsäureester**

Sylvia Gödl, Bernd Trathnigg* und Hans Junek

Institut für Organische Chemie,
Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 7. Juni 1984. Angenommen 20. Juni 1984)

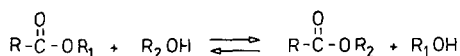
Alcoholysis of Aromatic Carboxylic Esters

The alcoholysis of various esters of aromatic carboxylic esters with octadecanol in the presence of lead stearate was investigated by chromatographic analysis of the reaction mixtures. The reactivity of the esters was found to be strongly affected by the substitution pattern of the aromatic nucleus as well as by the structure of the alkoxy group. Electron donating substituents in a suitable position lead to a remarkable increase in reactivity compared to the unsubstituted alkyl esters.

(*Keywords: Mono and polycarboxylic esters; Metal salt catalysis; Kinetics; Chromatographic analysis*)

Einleitung

Unter Alkoholyse versteht man die Umsetzung eines Esters mit einem Alkohol, wobei die Alkoholkomponente des Esters durch den neu hinzutretenden Alkohol ersetzt wird¹.



Diese Reaktion — oft nicht ganz korrekt als Umesterung bezeichnet — findet in der Polymerchemie vielfach Anwendung. Einerseits liefert sie aus Diolen und Dicarbonsäureestern lineare Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat², andererseits führt die Umsetzung von Alkoholen mit Carbonsäureestern höherer Funktionalität zu vernetzten Produkten, wovon man bei der thermischen Härtung von Lacken Gebrauch macht³.

** Herrn Prof. Dr. K. Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet.

Da die Alkoholyse in beiden Fällen innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs rasch ablaufen soll, müssen Katalysatoren zugesetzt werden. Grundsätzlich kommen hierfür Säuren⁴, Basen⁵ oder Metallsalze⁶, im letzten Fall hauptsächlich Schwermetallverbindungen⁷⁻⁹ in Betracht.

Den Einfluß des Esters auf die Alkoholysegeschwindigkeit untersuchte *H. Zimmermann*¹⁰, indem er verschiedene Benzoesäureester in Gegenwart von Metallsalzen mit Stearylalkohol umsetzte. Dabei stellte sich heraus, daß 2-Hydroxyethylbenzoat (**1**) besonders rasch reagiert. Offensichtlich kann der Katalysator sowohl mit dem Carbonylsauerstoff als auch mit der OH-Gruppe unter Ausbildung eines cyclischen Übergangskomplexes in Wechselwirkung treten und dadurch die Glykolabspaltung erleichtern. Entscheidend scheint hierbei die Stellung der Hydroxygruppe zu sein, da beim 4-Hydroxybutylbenzoat kein solcher Effekt auftritt. Die größere Reaktivität des Esters **1** gegenüber 2-Ethoxyethylbenzoat (**2**) erklärt *Zimmermann* mit der Bildung eines Alkoholates; diese Überlegungen stehen jedoch auf einer schmalen Basis, da aus einer breiten Palette von 2-Hydroxy- und 2-Alkoxyalkylestern nur jeweils ein Vertreter herangezogen wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher eine größere Anzahl von Estern der Alkoholyse mit Stearylalkohol unterworfen und der Einfluß ihrer Substituenten auf die Alkoholysegeschwindigkeit untersucht, wobei folgende Fragen geklärt werden sollten:

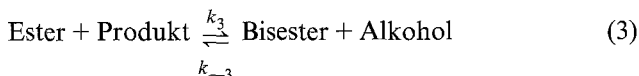
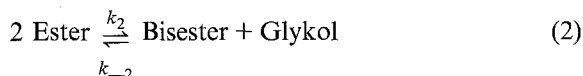
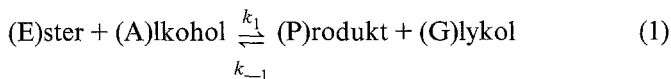
a) Reagieren 2-Hydroxylester generell schneller als 2-Alkoxyalkylester?

b) Welchen Einfluß haben Substituenten auf die Alkoholysegeschwindigkeit?

c) Können Hydroxy- und Alkoxygruppen durch andere Donatorgruppen ersetzt werden?

d) Schließlich sollte auch untersucht werden, inwieweit die an Benzoesäureestern gewonnenen Erkenntnisse auf Ester aromatischer Polycarbonsäuren — unter Berücksichtigung ihrer Substitutionsmuster — übertragbar sind.

Bei der Umsetzung eines Glykolesters mit einem Alkohol sind folgende Gleichgewichte in Betracht zu ziehen:



In Gegenwart eines genügend großen Alkoholüberschusses können sowohl die Bisesterbildung (Gl. 2 und 3) als auch die Rückreaktion in

Gl. (1) zurückgedrängt werden. Da für diese Untersuchungen nur der Einfluß der Struktur des Esters von Interesse war, wurden alle Versuche mit gleicher Alkohol- und Katalysatorkonzentration durchgeführt. Bei genügend großem Alkoholüberschuß kann $[A]_t = [A]_0$ gesetzt werden, was zu folgender vereinfachten Geschwindigkeitsgleichung führt:

$$-\frac{d[E]}{dt} = k' \cdot [E] \quad (4)$$

wobei k' die Konzentrationen des Alkohols und des Katalysators enthält. Integration ergibt

$$\ln \frac{[E]_0}{[E]_t} = k' \cdot t \quad (5)$$

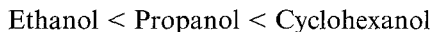
Bei Gültigkeit der vorhin gemachten Annahmen erhält man durch Auftragung von $\ln [E]_0 / [E]_t$ gegen t Geraden, deren Steigungen ein Maß für die Reaktivität der Ester darstellen.

Ergebnisse und Diskussion

a) 2-Hydroxyalkylester

Wenn die Alkoholyse dieser Ester über einen chelatartigen Übergangskomplex verläuft, sollte die Tendenz zur Bildung dieses Komplexes und damit die Alkoholysegeschwindigkeit von der Elektronendichte am Hydroxylsauerstoff abhängig sein.

Untersuchungen von *W. Gerrad* und *E. D. Macklen*¹¹ zeigten, daß die Basizität verschiedener Alkohole in der Reihe



zunimmt. Alkylsubstituenten am C-2-Atom des Esters **1** könnten daher durch Erhöhung der Elektronendichte eine Steigerung der Alkoholysegeschwindigkeit bewirken. Bei der Alkoholyse von 2-Hydroxyethylbenzoat (**1**)¹², 2-Hydroxypropylbenzoat (**3**)¹³ und 2-Hydroxy-2-methylpropylbenzoat (**4**)¹³ wurde der erwartete Effekt tatsächlich in der Reihenfolge **1** < **3** < **4** gefunden; das Ausmaß der Geschwindigkeitszunahme ist jedoch als überraschend zu bezeichnen (Abb. 1).

In Abb. 2 ist der Reaktionsverlauf von 2-Hydroxycyclohexylbenzoat (**5**)¹⁴ dargestellt. Hier fiel die Geschwindigkeitserhöhung nicht in dem Maße aus, wie sie aufgrund der Elektronendichte zu erwarten wäre. Die Reaktivität scheint daher auch von anderen Faktoren (u. U. sterische Einflüsse) bestimmt zu werden.

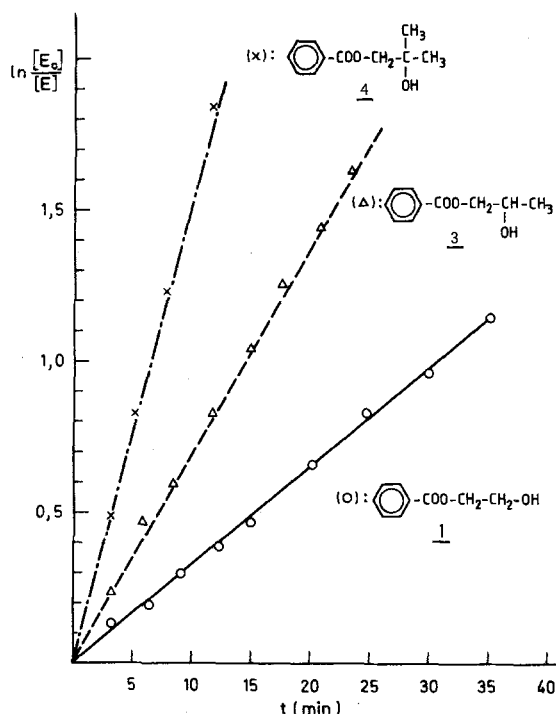


Abb. 1. Alkoholyse von 2-Hydroxyethylbenzoat (—), 2-Hydroxypropylbenzoat (---) und 2-Hydroxy-2-methylpropylbenzoat (- · - · -) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Pb(II)-Stearat/Mol Ester

b) Alkoxyethylester

Da die Basizität eines Ethers ebenfalls von seinen Alkylgruppen abhängig ist¹¹, müßte bei Alkoxyethylestern in analoger Weise die Alkoholysegeschwindigkeit durch Variation der Alkoxygruppe zu beeinflussen sein. Die Richtigkeit dieser Überlegung wurde am Beispiel folgender Ester überprüft:

- 2-Ethoxyethylbenzoat (2)¹⁵
- 2-Isopropoxyethylbenzoat (6)¹⁶
- 2-Ethoxyethoxyethylbenzoat (7)¹⁵

Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß Alkylgruppen am Sauerstoffatom ebenso die Alkoholysegeschwindigkeit beeinflussen wie ein Substituent am C-2-Atom. Bemerkenswerterweise wurde mit 7 ein Ester gefunden, der gleich schnell reagiert wie 1.

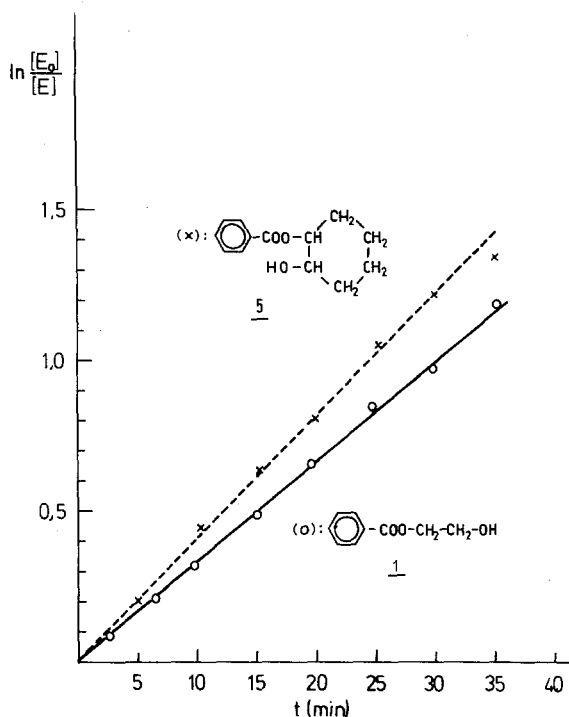


Abb. 2. Alkoholyse von 2-Hydroxyethylbenzoat (—) und 2-Hydroxycyclohexylbenzoat (---) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Pb(II)-Stearat pro Mol Ester

Um den Einfluß einer Substitution am C-1-Atom zu klären, wurde auch 1-Methyl-2-ethoxyethylbenzoat (**8**) vermessen, wobei — wie erwartet — **2** und **8** keine unterschiedlichen Alkoholysegeschwindigkeiten zeigten.

c) Weitere Ester

Da die Alkoholyse von Alkoxy- und Hydroxyalkylestern offensichtlich über einen Chelatkomplex verläuft, stellt sich die Frage, ob die Funktion der Hydroxy- bzw. Alkoxy-Gruppen nicht von anderen Donatorgruppen wie z. B. Amino- oder Oxogruppen übernommen werden kann. Tatsächlich wurde beim 2-Oxopropylbenzoat (**9**)¹⁷ dieselbe Reaktionsgeschwindigkeit gefunden wie beim Ester **1**, während *N*-Diethylaminoethylbenzoat (**10**)¹⁸ merklich langsamer — etwa so schnell wie **2** — reagiert (Abb. 4).

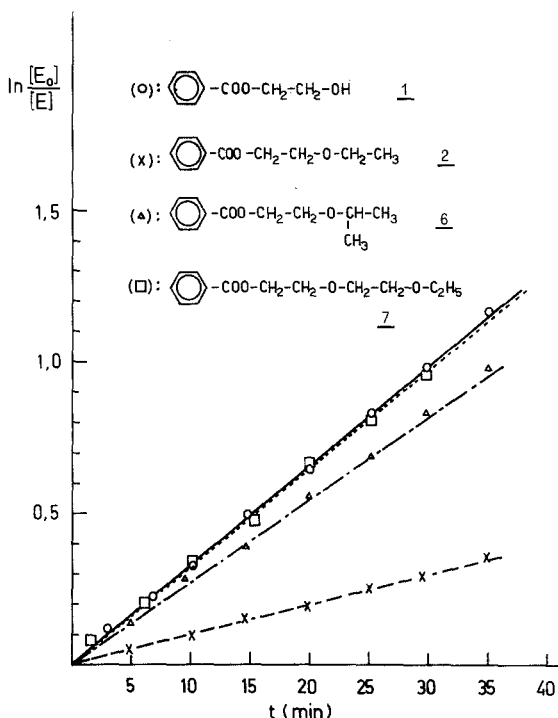


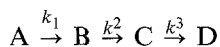
Abb. 3. Alkoholyse von 2-Hydroxyethylbenzoat (—), 2-Ethoxyethylbenzoat (---), 2-Isopropoxyethylbenzoat (- · - · -) und 2-Ethoxyethoxyethylbenzoat (···) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Pb(II)-Stearat/Mol Ester

Das zum Vergleich herangezogene 1,1-Dimethyl-3-oxobutylbenzoat (**11**)¹⁹ reagiert im gleichen Zeitraum praktisch überhaupt nicht, da sich hier die Donatorgruppe nicht im richtigen Abstand zur Estergruppe befindet.

d) Polycarbonsäureester

Es wurde untersucht, inwieweit die bis jetzt beschriebenen Ergebnisse auf Ester aromatischer Polycarbonsäuren übertragbar sind. Die Alkoholyse dieser Ester ist eine Folgereaktion; unter den gewählten Bedingungen können die Rückreaktionen vernachlässigt werden.

Aus dem Ausgangsester A bildet sich zunächst der Monostearylester B, der in weiterer Folge zum Bisstearylester C und Trisstearylester D reagiert:



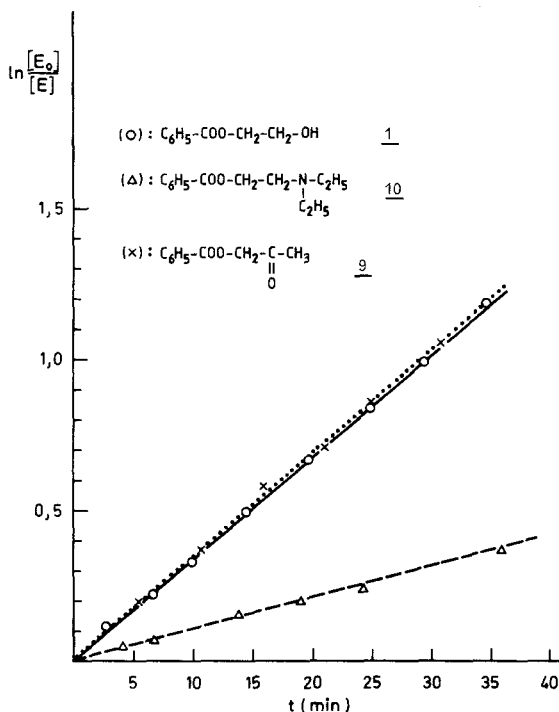


Abb. 4. Alkoholyse von 2-Hydroxyethylbenzoat (—), N-Diethylaminoethylbenzoat (---) und 2-Oxopropylbenzoat (···) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Pb(II)-Stearat/Mol Ester

wobei die Zwischenprodukte ein Maximum durchlaufen. Durch chromatographische Analyse der Reaktionsgemische können die Konzentrationen der Verbindungen A bis D mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Untersuchung von Bis-ethoxyethylterephthalat (**12**)²⁰ ergab, daß die Alkoholyse dieses Esters nach den Regeln einer Folgereaktion 1. Ordnung²¹ verläuft (Abb. 5). Bemerkenswert ist die unterschiedliche Reaktivität der beiden Estergruppen; k_1 verhält sich zu k_2 wie 2 zu 1.

Ein anderes Verhalten zeigte Phthalsäure-bis-ethoxyethylester (**13**)²². Wie aus Abb. 6 ersichtlich ist, bildet sich schon der Monostearylester langsamer als beim Terephthalat. Der Bisester hingegen entsteht so langsam, daß er im Zeitraum der Messung überhaupt nicht beobachtet werden konnte, was auch die Messung von Ethoxyethyl-stearylphthalat (**14**) bestätigte. Ein Vergleich verschiedener Phthalsäureester (Abb. 7)

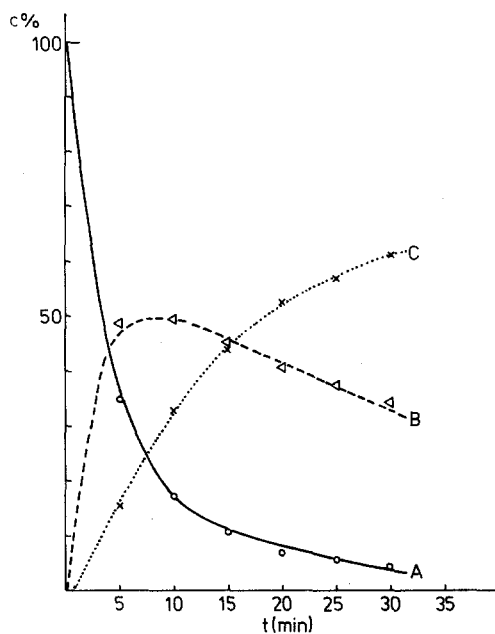


Abb. 5. Alkoholyse von Bis-ethoxyethylterephthalat (**12**) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von Pb(II)-Stearat als Katalysator (A, B, C: siehe allgem. Teil d)

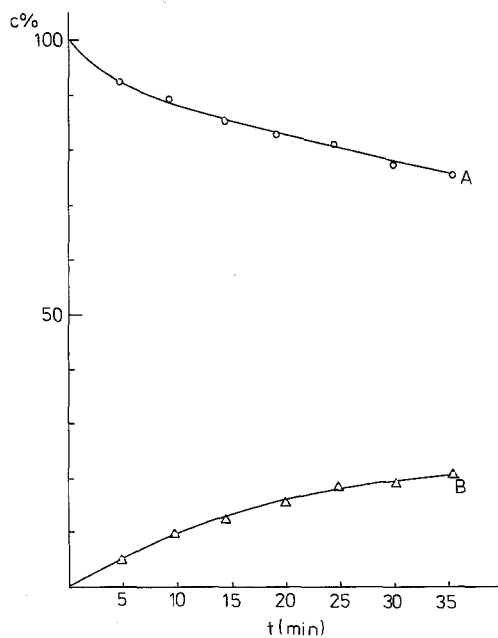


Abb. 6. Alkoholyse von Bis-ethoxyethylphthalat (**13**) mit Octadecanol bei 160 °C in Gegenwart von Pb(II)-Stearat als Katalysator (A, B: siehe allgem. Teil d)

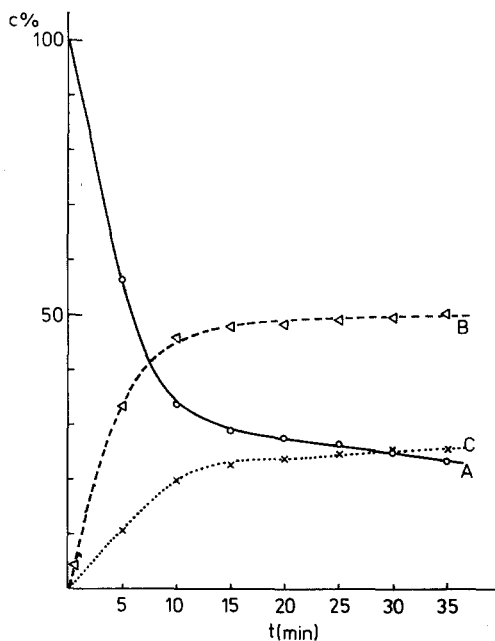


Abb. 8. Alkohololyse von Trimellithsäure-tris-ethoxyethylester (**16**) mit Octadecanol bei 160°C in Gegenwart von Pb(II)-Stearat als Katalysator (A, B, C: siehe allgem. Teil d)

b) Alkylsubstituenten am C-2-Atom bzw. am Sauerstoffatom beeinflussen die Alkohololysegeschwindigkeit beträchtlich.

c) Hydroxy- bzw. Alkoxygruppen können durch Oxogruppen ersetzt werden.

d) Bei Estern aromatischer Carbonsäuren beeinflusst das Substitutionsmuster die Alkohololysegeschwindigkeit in hohem Maße.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem *Tottoli*-Schmelzpunktparat bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Carlo Erba-Elementaranalysator Mod. 1106 durchgeführt. IR-Spektren (in KBr) wurden auf einem Perkin-Elmer 298 aufgenommen, ^1H -NMR-Spektren (mit TMS als innerem Standard) auf einem Varian EM 360, Massenspektren auf einem AEI MS 20 (bei 70 eV). Tetrahydrofuran (für die Chromatographie) wurde durch Destillation über Benzophenon-Kalium gereinigt.

2-Hydroxy-2-methylpropylbenzoat (4)

6,0 g (49 mmol) Benzoesäure und 0,3 g (2 mmol) Na-Benzoeat werden unter Feuchtigkeitsausschluß in ca. 40 ml Decalin suspendiert. Zu dieser Suspension tropft man unter Eiskühlung 4,6 g (64 mmol) 1,2-Epoxy-2-methylpropan. Danach wird das Reaktionsgemisch so lange unter Rückfluß erhitzt, bis es einen Siedepunkt von 150 °C erreicht hat und bei Raumtemperatur eine klare Lösung ergibt. Zu Reinigung wird das Gemisch mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen und fraktioniert destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 105 °C bei 2,10⁻² mbar; Ausbeute: 5,0 g (51%).

C₁₁H₁₄O₃ (194,2). Ber. C 68,02, H 5,70.

Gef. C 67,89, H 5,54.

IR (KBr): 3 450, 3 060, 2 970, 2 900, 1 720, 1 600, 1 270 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1,2 (s, 6 H), 3,3 (s, 1 H), 4,1 (s, 2 H), 7,8—8,1 (m, 5 H).

1-Methyl-2-ethoxyethylbenzoat (8)

10,0 g (96 mmol) 1-Ethoxy-2-propanol werden mit 20 ml trockenem Pyridin gemischt. Unter Rühren und Eiskühlung tropft man langsam 12,0 g (85 mmol) Benzoylchlorid zu, wobei Pyridinhydrochlorid ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird danach 2 h auf 60 °C erwärmt und 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Zur Entfernung des Pyridins wird unter Eiskühlung 6 n H₂SO₄ zugetropft, bis sich der Niederschlag auflöst. Es entstehen dabei 2 Phasen, von denen die obere abgetrennt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschließend mit Wasser gründlich gewaschen wird. Durch fraktionierte Destillation erhält man ein farbloses Produkt mit einem Siedepunkt von 130 °C bei 10 mbar. Ausbeute: 10,2 g (57%).

C₁₂H₁₆O₃ (208,3). Ber. C 69,21, H 7,74.

Gef. C 69,48, H 7,70.

IR (KBr): 2 980, 2 840, 1 715, 1 270, 1 110 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1,2—1,4 (m, 6 H), 3,5 (m, 4 H), 5,2 (m, 1 H), 7,4—8,0 (m, 5 H).

Bis-ethoxyethylterephthalat (12)

Diese Verbindung wurde bereits von B. H. Chase²⁰ aus Terephthalsäure-bisphenylester und Ethoxyethanol synthetisiert. Sie kann auch nach folgender Arbeitsvorschrift hergestellt werden: 16,0 g (78 mmol) Terephthaloylchlorid werden in Benzol gelöst und zu einer Mischung von 18,0 g (200 mmol) Ethoxyethanol und 40 ml Pyridin unter Eiskühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß gekocht, in H₂O gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Danach entfernt man das Benzol am Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand im Feinvakuum. Die so erhältliche Verbindung ist eine klare Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 182 °C bei 0,1 mbar. Ausbeute: 11,0 g (45%).

Phthalsäurestearylesterchlorid (17)

Zu 10,0 g (23 mmol) Phthalsäuremonostearylester in 100 ml trockenem Benzol werden 5,0 g (42 mmol) SOCl₂ zugetropft und 2 h auf 40 °C erwärmt. Dabei setzt Gasentwicklung ein und der Monoester geht in Lösung. Das überschüssige SOCl₂ wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Benzol gewaschen. Man erhält eine amorphe Festsubstanz mit einem Schmelzpunkt von 74 °C. Ausbeute: 8,0 g (74%).

IR (KBr): 2 920, 2 840, 1 810, 1 715, 1 300, 1 250 cm⁻¹.

Ethoxyethyl-stearyl-phthalat (14)

Zu einer Mischung von 30 ml trockenem Benzol, 15,0 g (160 mmol) Ethoxyethanol und 4 ml Pyridin werden 10,0 g (20 mmol) **17** in 20 ml Benzol unter Eiskühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird danach 2 h unter Rückfluß gekocht und 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert; der Rückstand wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen. Durch Anreiben und Kühlen bildet sich eine weiße amorphe Festsubstanz, welche aus wenig Aceton umkristallisiert wird.

Schmp.: 38 °C, Ausbeute: 4,6 g (41%).

C₃₀H₅₀O₅ (490,7). Ber. C 73,42, H 10,27.

Gef. C 73,72, H 10,51.

IR (KBr): 2910, 2850, 1720, 1280, 1120 cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): 1,0 (t, 6 H), 1,3 (m, 32 H), 3,6 (m, 4 H), 4,2 (t, 4 H), 7,3—7,8 (m, 4 H).

Trimellithsäure-tris-ethoxyethylester(16)

7,0 g (26 mmol) Trimellithsäuretrichlorid in 20 ml trockenem Benzol werden zu einer Mischung von 26,0 g (280 mmol) Ethoxyethanol und 40 ml Pyridin unter Eiskühlung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß gekocht, in H₂O gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die leichtflüchtigen Komponenten werden im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand wird im Kugelrohr destilliert. Kp = 172 °C bei 10⁻⁴ mbar, Ausbeute: 4,5 g (40%).

C₂₁H₃₀O₉ (426,5). Ber. C 59,14, H 7,09.

Gef. C 58,96, H 7,12.

IR (KBr): 2980, 2880, 1730, 1250, 1120 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO-d₆): 1,1 (t, 9 H), 3,6 (m, 12 H), 4,4 (t, 6 H), 7,8—8,3 (m, 3 H).

Die übrigen Ester wurden nach der im Text zitierten Literatur hergestellt.

Durchführung der Messungen

Zu 72,0 mmol Stearylalkohol (Merck-Schuchardt Art. 807680) und 5,0 mmol Pb(II)-Stearat (hergestellt aus PbCO₃ und Stearinsäure) pro Mol Estergruppe wurden bei einer Innentemperatur von 160 °C 7,2 mmol Benzoessäureester (3,6 mmol Phthalsäureester und Terephthalsäureester, 2,4 mmol Trimellithsäureester) rasch zugefügt und das Reaktionsgefäß kurz geschüttelt. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit des Esters wurden in Zeitabständen von 3—5 min Proben zu 0,1 g entnommen, in THF gelöst und ihre Zusammensetzung mittels Gelchromatographie an einem Säulensatz Microgel (PL) 50/100 Å mit photometrischer Detektion (270 nm) bestimmt. Die Auswertung erfolgte durch Summation der Peakhöhen.

Literatur

- ¹ Siehe z. B.: Morrison R. T., Boyd R. N., Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 741. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- ² Whinfield J. R., Dickson J. T., Imperial Chemical Industries Ltd., Brit. Patent 578 079 (1945); C.A. **41**, 1495 (1946).
- ³ Kooymans P. G., Wintraecken J. J., Seelen-Kruijsen J. M. E., Schreurs G. C. M., Shell Intern. Research Maatschappij B.V., EP 0012 463 (1979).

- ⁴ Cramer G., Chem. Ber. **31**, 2813 (1898).
- ⁵ Kremann R., Monatsh. Chem. **26**, 783 (1905).
- ⁶ Wilfong R. E., J. Polym. Sci. **54**, 385 (1961).
- ⁷ Zimmermann H., Faserforsch. u. Textiltechn. **13**, 481 (1962).
- ⁸ Lee M. D., Ho R. J., Hua Hsueh **1974**, 93; C.A. **84**, 73307 (1976).
- ⁹ Suzuki A., Nippon Kagaku Kaishi **1975**, 1968; C.A. **84**, 74675 (1976).
- ¹⁰ Zimmermann H., Schaaf E., J. prakt. Chemie **312**, 660 (1970).
- ¹¹ Gerrad W., Macklen E. D., Chem. Rev. **59**, 1105 (1961).
- ¹² Cretcher L. H., Pittenger W. H., J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2561 (1925).
- ¹³ Tesche R., Chem. Ber. **91**, 2074 (1958).
- ¹⁴ Sorokin M., Onosova L. A., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved, Khim., Khim. Tekhnol. **22**, 994 (1979); C.A. **92**, 40900 (1980).
- ¹⁵ Conn R., Collett A., Lazzell C., J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4370 (1932).
- ¹⁶ Shostakovskij M. F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1959**, 2011; C.A. **54**, 10938 (1960).
- ¹⁷ Smith C. N., Burnett D., J. Econ. Entomol. **42**, 439 (1949).
- ¹⁸ Jones L. W., Major T. R., J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1534 (1927).
- ¹⁹ Hansen G., J. Heterocycl. Chem. **7**, 911 (1970).
- ²⁰ Chase B. H., J. Chem. Soc. **1963**, 1334.
- ²¹ Frost A. A., Pearson R. G., Kinetics and Mechanism. New York: J. Wiley. 1953.
- ²² Hayashi S., Sawayama I., Motoyama T., Yukagaku **12**, 102 (1963); C.A. **59**, 5318 (1963).
- ²³ Distillers Co. LTD.; Brit. Patent 972 260 (1964); C.A. **61**, P 16 254 (1964).