

Kinetische Untersuchungen der Essigsäureanhydrid—Methanol-Reaktion mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie

Von

Hermann Schmid*, H. Sofer und B. Mayerböck**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1967)

Die Veresterung des Essigsäureanhydrids (I) mit Methanol (II) ohne zusätzliches Lösungsmittel wurde bei 20 und 30° C mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie kinetisch untersucht. Aus der durch elektronische Integration bestimmten Intensitätszunahme des Ester-Methoxy-Protonensignals wurden die Konzentrationen im Verlauf der Reaktion bestimmt. Das Geschwindigkeitsgesetz: $RG = k \cdot [(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]$ wird bei den Konzentrationsverhältnissen $[\text{I}]:[\text{II}] = 1:1$ bis $1:6,7$ erfüllt; $k = 7,17 \cdot 10^{-5}$ (20° C) bzw. $15,30 \cdot 10^{-5}$ (30° C) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; $\Delta S^* = -42 \text{ Cl}$. Diese Befunde führten uns zu dem Schlusse, daß I und II zunächst unter Bildung von protoniertem Essigsäuremethylester und Acetat-Anion reagieren, und daß dieser protonierte Ester rasch das Proton abspaltet.

Kinetics of the esterification of acetic anhydride (I) with methanol (II) without any solvent were investigated by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy. Increasing of the methoxy-proton-signal intensity of the ester was evaluated by electronic integration and thus the kinetic run was determined. The law: $\text{rate} = k \cdot [\text{I}] \cdot [\text{II}]$ is satisfied by the experimental data from the concentration range $[\text{I}]:[\text{II}] = 1:1$ up to $1:6,7$; $k = 7,17 \cdot 10^{-5}$ (20° C), and $15,30 \cdot 10^{-5}$ (30° C) $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$; $\Delta S^* = -42 \text{ Cl}$. From these results we concluded that first I and II react, forming protonized methyl acetate and acetate-anion, and that this protonized ester rapidly delivers the proton.

* Dem lieben Kollegen Herrn Prof. Dr. Leopold Schmid zum 70. Geburtstag herzlichst gewidmet.

** Referat bei der Vortragstagung des Vereins Österreichischer Chemiker in Wien am 6. Oktober 1967.

Über die Anwendung der magnetischen Kernresonanz für die chemische Kinetik schreibt *Strehlow* 1962¹, daß diese „sicher sehr leistungsfähige Methode noch nicht häufig angewendet worden ist“, er gibt als Beispiel die Isomerisierung von 5-Äthylaminotetrazol in 1-Äthyl-5-aminotetrazol an^{1, 2}; in der Arbeit von *Meiboom*³ werden die Untersuchungen an Isotopenaustauschreaktionen referiert, besonders Wasserstoff—Deuterium.

In unserer Arbeit wurden Untersuchungen über die Kinetik der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol mittels magnetischer Kernresonanz angestellt. Diese Reaktion wird durch die stöchiometrische Gleichung



beschrieben. Die Protonenspektren der beteiligten reinen Verbindungen sind in Abb. 1 dargestellt.

Bekanntlich ist die Anzahl der Protonen der Fläche unter dem Protonenresonanzsignal proportional. Deshalb sind die Signale **D** und **E** in Methylacetat gleich groß, während die CH_3 -Signale in Methanol und Essigsäure dreimal so groß wie die OH-Signale sind.

Die an C gebundenen CH_3 -Gruppen ändern ihre Konzentration nicht, sie kommen in Essigsäureanhydrid, in Methylacetat und in Essigsäure vor. Das Essigsäureanhydrid stellt ein Acetyl zur Bildung von Essigsäure und das andere zur Bildung von Methylacetat zur Verfügung. Die CH_3 -C-Signale liegen sehr nahe beisammen.

Das CH_3 -Signal von Methanol wird kleiner, denn ein Teil des Methanols reagiert zu Methylacetat, umgekehrt ist dieses CH_3O -Signal des Methylacetats zunächst gleich null und wächst um den gleichen Betrag, um den das Methanol- CH_3 -Signal abnimmt. Im folgenden wird dieses wachsende Methylacetat-Signal **E** („Estersignal“) genannt. Die OH-Signale von Methanol und Essigsäure fallen zusammen, weil sich die Protonen rasch austauschen; dies ist auch der Grund dafür, daß dieses OH-Signal nicht scharf, sondern verbreitert auftritt.

Ein typisches Kernresonanzspektrum am Anfang und im Verlauf der Reaktion zeigt Abb. 2. Deutlich zu erkennen ist das Anwachsen des Estersignals **E** bei 3,62 ppm.

Zur Bestimmung der Konzentrationen können folgende 4 Wege beschritten werden:

1. Vergleich der Intensität von **E** mit der Intensität des OH-Signals. (Die Konzentration der OH-Gruppen ändert sich nicht im Verlauf der Reaktion, das OH-Signal dient quasi als innerer Standard.)

¹ *H. Strehlow*, Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1962, S. 102.

² *A. G. Whittaker, D. W. Moore, J. N. Shoolery* und *R. Jones*, J. Chem. Phys. **25**, 366 (1956).

³ *S. Meiboom*, Ann. Rev. Phys. Chem. **14**, 343 (1963).

2. Vergleich der Intensität von **E** mit der Intensität des CH_3 -Signals von CH_3OH . Letzteres verringert sich absolut um den gleichen Betrag, um den **E** zunimmt, hingegen ist die relative Abnahme dieses CH_3 -Signals von Methanol gering, da CH_3OH bei unseren Versuchen meist im Überschuß war, d. h. als Lösungsmittel angesprochen werden konnte.

3. Vergleich von **E** und $\text{CH}_3\text{—C}$ -Signal. (Die Konzentration von $\text{CH}_3\text{—C}$ ändert sich nicht im Verlauf der Reaktion.)

4. Eine von *Bhar*⁴ beschrittene Methode: Die chemische Verschiebung δ des OH-Signals wächst von 4,81 bis etwa 5,50 ppm. Die Veränderung der

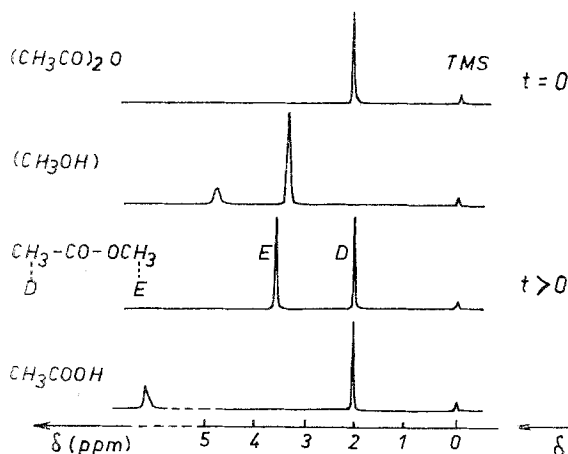


Abb. 1

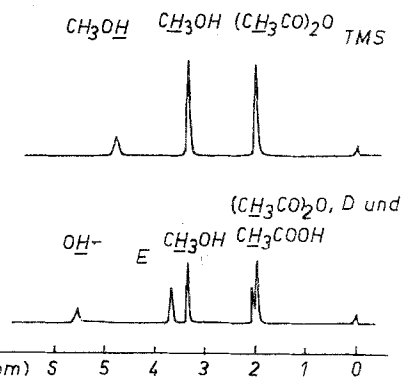


Abb. 2

chemischen Verschiebung ist jedoch, wie schon *Bhar* selbst bemerkt hat, nicht proportional zur Konzentration der gebildeten Essigsäure. Hingegen spricht *Bhar* nicht von der Heranziehung der Signalintensität zur Konzentrationsbestimmung. Offenbar stand ihm die elektronische Integrationsmethode nicht zur Verfügung.

Bei unseren Versuchen wurde die 1. Methode, Vergleich von **E** und OH-Signal angewendet. Denn das Vergleichen von **E** und CH_3 -Signal von Methanol (2. Methode) hat den Nachteil der überaus verschiedenen Größenordnungen (kleines **E** gegenüber sehr großem CH_3 -Signal von Methanol); andererseits ist gleichzeitiges Ausmessen von **E** und $\text{CH}_3\text{—C}$ -Signal (3. Methode) praktisch schwierig, weil das sehr intensive Methanol— CH_3 -Signal dazwischen liegt. Die Konzentrationsverfolgung mit Hilfe der Änderung der chemischen Verschiebung des OH-Signals (4. Methode nach *Bhar*) ist, wie oben erwähnt, problematisch und in der Praxis schwer reproduzierbar.

⁴ G. Lindström und B. N. Bhar, Arkiv fysik **10**, 489 (1956); B. N. Bhar und W. Forsling, Arkiv fysik **11**, 405 (1957); B. N. Bhar, l. c. **12**, 171 (1957).

Apparatives: Die Messungen wurden an einem Kernresonanzspektrometer des Typs RS 2 der Firma Associated Electrical Industries Ltd. durchgeführt. Die Senderfrequenz betrug 60 MHz. Das Gerät war mit einem thermostatisierbaren Probeneinsatz (Temperaturkonstanz auf ± 2 Grad) für Proberöhrchen von 4,5 mm Außendurchmesser ausgerüstet. Für die Integration der Protonenresonanzspektren konnte ein 10-Zoll-Schreiber mit angeschlossenen elektronischen Integrator eingesetzt werden. Für die Aufnahme des integrierten Protonenresonanzspektrums der Versuchslösung wurde das vorher thermostatisierte Proberöhrchen rasch in den Probeneinsatz des NMR-Spektrometers gesteckt. Die Aufnahmedauer des Spektrums wurde mit 200 sec für alle Versuche festgelegt. Die Reaktionszeit t (in min) wurde ermittelt, indem man den Zeitpunkt des Anschreibens des integrierten CH_3O -Protonensignals E festhielt.

Eine gewisse Unsicherheit bestand in der Ausmessung der integrierten Spektren. Besonders bei niedrigen E -Signalen lag in der Bestimmung der Intensität des E -Signals eine größere Unsicherheit.

Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten

Das Intensitätsverhältnis E/OH ist dreimal so groß wie der Quotient der Konzentration des Esters (x) zur Ausgangskonzentration des Methanols (a):

$$\frac{E}{\text{OH}} = 3 \cdot \frac{x}{a} = 3\alpha, \quad \alpha = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{\text{OH}}. \quad (2)$$

Aus dem Umsatzgrad α und a erhält man die Konzentration des gebildeten Esters x als

$$x = \alpha \cdot a. \quad (3)$$

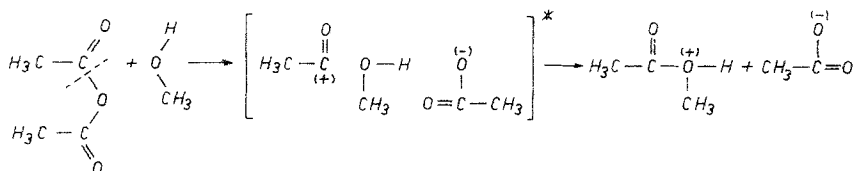
Tabelle 1

Molverhältnis $\text{CH}_3\text{OH} : (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$		$k \cdot 10^5$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$)	
20° C	1,0 : 1	7,25	
	1,67 : 1	7,36	
	3,33 : 1	7,29	
	5,01 : 1	6,82	
	6,67 : 1	7,14	
30° C	3,33 : 1	15,30	$\alpha = 2,13$
		20° C	30° C
	$k \cdot 10^5$	$7,17 \pm 0,14$	$15,30 \pm 0,30 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k \cdot 10^6$	$1,195 \pm 0,023$	$2,55 \pm 0,05 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$

Die Zahlenwerte wurden mit einer IBM 7040 berechnet.

Es wird das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 2. Ordnung

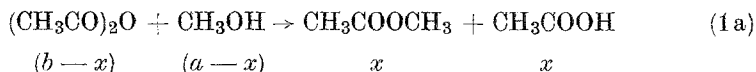
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (4)$$



A..... Protonakzeptor

Abb. 3

zur Auswertung der experimentellen Daten herangezogen. Es wird also angenommen, daß die Reaktion



Urreaktion ist und von erster Ordnung sowohl bezüglich Anhydrid als auch bezüglich Methanol verläuft.

Die so erhaltenen Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten stimmen für die verschiedenen Konzentrationsverhältnisse gut überein (Tab. 1), so daß Gl. (4) gültig ist.

Zur Information wurde auch ein Versuch bei 30° C durchgeführt, es resultierte ein Temperaturkoeffizient α von 2,13. Die thermodynamischen Aktivierungsgrößen errechnen sich zu: $E_a = 13,4 \pm 1,1$ kcal, $\Delta G^* = 25,09 \pm 0,026$ kcal (20° C) und $25,52 \pm 0,027$ kcal (30° C), $\Delta H^* = 12,7 \pm 1,1$ kcal und $\Delta S^* = -42 \pm 4$ Cl.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz kann nachstehender Reaktionsmechanismus gefolgert werden: Methanol und Essigsäureanhydrid reagieren nach Abb. 3 über einen kritischen Komplex zu protoniertem Ester und Acetat-Anion; der protonierte Ester gibt schließlich das Proton an das Acetat-Anion ab. Auf Grund der stark negativen Aktivierungs-

entropie wird geschlossen, daß der aktivierte Komplex aus Acetyl-Kation und Acetat-Anion besteht. Diese bewirken eine Orientierung des polaren Methanol-Moleküls in Richtung der Kraftlinien ihres elektrischen Feldes.

Diese Interpretation steht im Einklang mit dem Reaktionsmechanismus der Veresterung organischer Säuren nach *Datta*, *Day* und *Ingold*⁵, welche bei der säurekatalysierten Veresterung und bei der Säurehydrolyse von Estern den protonierten Ester als Zwischenstufe annehmen. Nach Untersuchungen von *Dedusenko* und *Brodskii*⁶ mit ¹⁸O-Äthanol bleibt bei der Bildung des Esters ebenfalls die Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindung des Äthanol erhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen sind also ein Beispiel dafür, daß die Messung der zeitlichen Änderung der Intensität magnetischer Kernresonanzsignale eine verlässliche Methode zur zeitlichen Verfolgung chemischer Reaktionen darstellt.

Wir danken dem Österreichischen Forschungsrat für die Bereitstellung der Kernresonanzapparatur, Herrn Ing. *Delago* für die Unterstützung bei der Aufnahme der Kernresonanzspektren und Herrn Prof. Dr. *Stetter*, daß er die elektronische Rechenanlage IBM 7040 für unsere Berechnungen zur Verfügung stellte.

⁵ *S. C. Datta*, *J. N. E. Day* und *C. K. Ingold*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 838.

⁶ *N. I. Dedusenko* und *A. J. Brodskii*, J. Gen. Chem. (UdSSR) **12**, 361 (1942); Chem. Abstr. **37**, 3418 (1943).