

Einleitung

Objektyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles.
Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in
Freiburg. Chemie**

Band (Jahr): **3 (1907-1913)**

Heft 2: **Ueber Veresterung, Esterverseifung u. Salzbildung bei arylierten
Essigsäuren und einigen Abkömmlingen derselben**

PDF erstellt am: **23.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Einleitung.

In seinen umfangreichen Arbeiten über die Leitfähigkeit organischer Säuren hat Ostwald nachgewiesen, daß der saure Charakter der Essigsäure stark gesteigert wird, wenn man ihre Methylwasserstoffatome nach einander durch Chlor ersetzt. So fand Ostwald, daß die Affinitätskonstante der Essigsäure 0,00180¹⁾ beträgt, daß dieselbe bei der Monochloressigsäure auf 0.155²⁾ steigt, bei der Dichloressigsäure auf 5,14³⁾ und schließlich bei der Trichloressigsäure auf 121⁴⁾, so daß sich die Konstanten der Essigsäure und Trichloressigsäure verhalten wie 1,5 : 1 000 000.

Diese halogenierten Essigsäuren sind nicht nur auf ihre Leitfähigkeit, sondern wiederholt auch auf ihre Esterifizierungsgeschwindigkeit untersucht worden, und es schien aus den Arbeiten von Lichty⁵⁾, der die Esterifikationsbestimmungen mit einem Gemisch von Alkohol und Säure ohne Katalysator ausführte, sich die Gesetzmäßigkeit zu ergeben, daß mit zunehmender Zahl der Chloratome die Esterifikationsgeschwindigkeit gleichfalls stark wachse. Die Befunde standen im Einklang mit einer von Conrad und Bruckner⁶⁾ vermuteten Regel, als ob die Esterifikationsgeschwindigkeit (wie auch die Geschwindigkeit der Verseifung) ein- und mehrbasischer Säuren der Fettreihe in gleichem Sinne steige und falle wie die Affinitätskonstanten dieser Säuren. Allein diese scheinbare Gesetzmäßigkeit erwies sich mit zunehmendem experimentellem

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 174 (1889); ²⁾ ebenda S. 176; ³⁾ ebenda S. 177; ⁴⁾ ebenda S. 177.

⁵⁾ Americ. Chem. Journ. **17**, 27 (1895); **18**, 590 (1896).

⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 290 (1891).

Material durch die Tatsachen keineswegs immer bestätigt ¹⁾, und speziell an den genannten halogensubstituierten Essigsäuren wurde gerade im Gegensatz zu dem Befunde von Lichty durch Sudborough und Lloyd ²⁾ der Nachweis geliefert, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit mit wachsendem Chlorgehalt abnimmt, falls die Esterifizierung mittels alkoholischer Chlorwasserstoffsäure als Katalysator durchgeführt wird, und zwar fanden sie

für die Essigsäure	die Konstante	3,661,
„ „ Monochloressigsäure	„ „	2,432,
„ „ Dichloressigsäure	„ „	0,0640,
„ „ Trichloressigsäure	„ „	0,0372.

Sudborough und Lloyd machen hier auf die abweichenden Resultate bei der Esterifikation durch Autokatalyse und Katalyse aufmerksam und halten dafür, daß im ersteren Falle, also bei der Esterifikation ohne Katalysator, die Stärke der Säure eine Rolle spiele, während im zweiten Falle, bei Anwendung eines Katalysators, ihre Konstitution von Bedeutung sei.

Ersetzt man in der Essigsäure ein Methylwasserstoffatom durch eine Phenylgruppe, so ist zu erwarten, daß die entstehende arylierte Essigsäure ähnlich der Monochloressigsäure eine Steigerung ihres sauren Charakters erkennen lasse. Tatsächlich kommt der Phenylelessigsäure nach den Messungen Ostwalds ³⁾ eine höhere Affinitätskonstante zu, als der Essigsäure, nämlich 0,00556. Die Essigsäure ist also durch den Eintritt der Phenylgruppe im Verhältnis von 1 : 3,1 stärker geworden.

Man könnte sich deshalb zu dem Schlusse berechtigt glauben, daß durch weitere Einführung von Phenylgruppen die sauren Eigenschaften sich noch mehr steigern würden. Leider sind nun die Affinitätskonstanten für die Diphenyl- und Triphenylelessigsäure nicht bekannt. Allein die Richtigkeit

¹⁾ Vergl. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem, (Ref.) **21**, 149.

²⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 270 (1889).

einer solchen Annahme scheint sich zu bestätigen, wenn man die Glycolsäure, Mandelsäure und Benzilsäure zum Vergleich heranzieht, deren Affinitätskonstanten bestimmt sind und in der Tat mit zunehmenden Phenylgruppen am α -Kohlenstoffatom ebenfalls größere Werte aufweisen:

Glycolsäure	$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{COOH}$	$K = 0.0152^1)$
Mandelsäure	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	$K = 0.0417^2)$
Benzilsäure	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$	$K = 0.092^3)$

Es müßten demnach der Triphenylelessigsäure stärker saure Eigenschaften zukommen als der Essigsäure und den andern phenylierten Essigsäuren. Dies widerspricht aber anscheinend den Angaben der Literatur. So nennen sie Elbs und Tölle⁴⁾ eine „so schwache Säure, daß nach dem gewöhnlichen Verfahren ihre Salze gar nicht gewonnen werden können“; beim Eindunsten ihrer verdünnten ammoniakalischen Lösung gibt sie alles Ammoniak ab; beim Abdampfen einer Lösung in alkoholischer Kalilauge an der Luft bleibt die freie Säure neben Kaliumkarbonat zurück. Aber auch noch in anderer Hinsicht nimmt diese Säure eine eigentümliche Sonderstellung ein. So fanden Heyl und V. Meyer⁵⁾, daß sie bei dreistündigem Kochen in methylalkoholischer Salzsäure sich nur zu 20 Prozent verestern lasse, und sie führten die geringe Esterifizierbarkeit darauf zurück, daß die drei an das α -Kohlenstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome des Benzolkerns tertiär seien.

Seit einigen Jahren ist nun die Triphenylelessigsäure⁶⁾ leichter zugänglich geworden, und auch für eine Reihe anderer

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 183 (1889); ²⁾ ebenda S. 272.

³⁾ ebenda **5**, 422 (1890).

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 622 (1885).

⁵⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2789 (1895).

⁶⁾ Bistrzycki u. Herbst, ebenda **36**, 145 (1903); J. Schmidlin, ebenda **39**, 634 (1906); **41**, 441 (1908); Bistrzycki u. Mauron ebenda **40**, 4063 (1907); vergl. auch Tschitschibabin, ebenda **40**, 3969 (1907).

rein aromatischer tertiärer Säuren¹⁾ sind bequeme Darstellungsmethoden gefunden worden. Es ließ sich erwarten, daß auch bei diesen letztern Säuren die auffallend geringe Neigung zur Esterifikation und zur Salzbildung sich wiederholen werde. Tatsächlich fanden Bistrzycki und Nowakowski²⁾, daß die p-Oxytriphenylessigsäure ebenfalls eine nur geringe Azidität besitzt, daß sie sich mit Sodalösung nicht titrieren lasse und auch die festen neutralen Kalium-, Natrium- und Bariumsalze sich nicht fassen ließen; ferner wollte ihnen die Esterifikation der Säure nach dem Verfahren von E. Fischer und Speier³⁾ nicht gelingen; wiederum gestaltete sich die Verseifung des Methylesters einer andern tertiären Säure, der p-Methoxytriphenylessigsäure ungemein schwierig. Von der m-Kresyldiphenylessigsäure konnten sie kein beständiges Silbersalz erhalten; ein Kupfersalz der o-Kresyldiphenylessigsäure zeigte nicht den normalen Kupfergehalt. — Geipert⁴⁾ konstatierte an der 4-Oxy-2,5-dimethyl-triphenylessigsäure wiederum eine sehr geringe Azidität; etwas stärker fand er diese an der p-Thymolyl-diphenylessigsäure; hingegen war letztere Säure vermittels Alkohol und Salzsäuregas ebensowenig esterifizierbar wie die p-Oxytriphenylessigsäure und zwar weder in der Kälte, noch auch in der Wärme.

H. v. Liebig⁵⁾ nennt die von ihm untersuchte 3.5-Dioxytriphenylessigsäure im Gegensatz zur Triphenylessigsäure eine sehr starke Säure; jedoch auch sie bietet der Esterifikation Schwierigkeiten und ebenso der Verseifung ihrer Ester.

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901); Bistrzycki und Wehrbein, ebenda **34**, 3079 (1901); Geipert, ebenda **37**, 664 (1904); v. Liebig, ebenda **36**, 3046, 3051 (1903), Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 146 (1905); Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 65 (1906); Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4060 (1907); Bistrzycki u. Blaser, ebenda **41**, 692 (1908); Tarczynski, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1904; v. Liebig, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1645 (1908).

²⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

³⁾ ebenda **28**, 1150, 3252 (1895).

⁴⁾ ebenda **37**, 667, (1904).

⁵⁾ ebenda **37**, 4037 (1904); Journ. f. prakt. Chem. N. F. **72**, 106 (1905).

Neben diesem merkwürdigen Verhalten ist aber an den tertiären aromatischen Säuren und zwar zuerst an der p-Oxy-triphenylessigsäure durch Bistrzycki und Herbst¹⁾ noch eine sehr interessante Reaktion beobachtet worden. Beim Auflösen dieser Säuren in konz. Schwefelsäure spalten sie nämlich meist schon bei Zimmertemperatur oder dann beim Erwärmen quantitativ Kohlenmonoxyd ab und gehen dabei in die betreffenden Carbinole über^{2) 3)}. Wenn diese Abspaltung von Kohlenmonoxyd sich wohl auch bei nicht tertiären Säuren nachweisen läßt, so ist sie in diesem Falle doch nicht so vollständig, und es ist von Interesse, einen Vergleich der genannten Reaktion an der Phenyl-, Diphenyl- und Triphenylessigsäure anzustellen. Es gab

die Phenylessigsäure	2,93 %	CO =	14,2 %	der theoret. Menge
„ Diphenylessigsäure	8,61 %	„ =	65,2 %	„ „ „ ⁴⁾
„ Triphenylessigsäure	9,83 %	„ =	100,0 %	„ „ „ ⁵⁾

Neuerdings ist die gleiche Fähigkeit zur Abspaltung von Kohlenmonoxyd auch an den betreffenden Säurechloriden nachgewiesen worden⁶⁾, und zwar erfolgt sie, wie Bistrzycki und Landtwing am Triphenyl-acetylchlorid und Diphenyl-p-tolylacetylchlorid zeigten, durch einfaches Erhitzen quantitativ, während der bei dem Diphenylessigsäurechlorid erhaltene Betrag bedeutend hinter dem theoretisch berechneten zurücksteht. Recht bemerkenswert ist auch die von den gleichen

¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901).

²⁾ Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3558 ((1903); Bistrzycki u. Schick, ebenda **37**, 656 (1904); Bistrzycki und Gyr, ebenda **37**, 662 (1904); **38**, 839, (Anm. 2), 1822 (1905); Bistrzycki und v. Siemiradzki, ebenda **39**, 63, Anm. 3. (1906); Tarczynski, Inaug.-Dissert. S. 34.

³⁾ Auch tertiäre aliphatische Säuren, wie die Trimethylessigsäure, geben leicht Kohlenmonoxyd ab. (Vergl. Bistrzycki u. Mauron, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4370 (1907).

⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 64.

⁵⁾ ebenda, **38**, 839, Anm. 2; 1822 (1905).

⁶⁾ J. Schmidlin u. Hodgson, ebenda **41**, 443; Bistrzycki und Landtwing, ebenda **41**, 686 (1908).

Autoren, sowie von J. Schmidlin und Hodgson nachgewiesene Beständigkeit dieser Säurechloride und die Haftfestigkeit des Chlors beim Abspalten von Kohlenoxyd.

Welches ist nun der Grund dieses auffallenden Verhaltens der tertiären aromatischen Säuren bei der Esterifikation, bei der Verseifung der Ester, bei der Salzbildung, bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure? — Ist es die Raumerfüllung der drei großen Arylgruppen, welche einen besondern Einfluß auf die Karboxylgruppe ausübt, so daß sie z. B. die Esterifizierung, sowie die Verseifung zu erschweren vermag¹⁾ — vergleichbar der hemmenden Wirkung, wie sie Viktor Meyer bei den orthosubstituierten Benzoë Säuren wahrgenommen hat? — Oder ist es der tertiäre Charakter dieser Säuren, der sich dadurch kennzeichnet, daß das α -Kohlenstoffatom noch an drei weitere Kohlenstoffatome gebunden ist?

Um einer Antwort auf diese Frage näher zu kommen, hat Bistrzycki mit seinen Schülern²⁾ in einer Serie von interessanten Arbeiten nicht nur arylierte, sondern auch eine große Anzahl alphylierter und anderer Säuren auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht. Die erhaltenen Resultate scheinen die Antwort im Sinne der zweiten Annahme zu geben.

Herr Prof. Bistrzycki hatte die Güte, die in seinem Laboratorium zuerst hergestellten rein aromatischen tertiären Säuren mir freundlichst zur Untersuchung auf Esterifizierbarkeit, Verseifbarkeit der Ester und Salzbildung zu überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle mein bester Dank ausgesprochen sei.

Die vorliegende Arbeit stellt sich zur Aufgabe, einige

¹⁾ Vgl. Petrenko-Kritschenko, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3206 (1895); vergl. auch Brühl, ebenda **28**, 2981; V. Meyer **28**, 3195.

²⁾ v. Weber, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1905). Bistrzycki und v. Siemirapzki, Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 51 (1906); **41**, 1665 (1908); Bistrzycki und Mauron, ebenda **40**, 4062, 4370 (1907); Mauron, Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1907).

der genannten tertiären Säuren einem vergleichenden Studium mit andern substituierten und namentlich arylierten Essigsäuren bezüglich Esterifikation und Esterverseifung zu unterziehen und bis jetzt nicht oder nur schwer zugängliche Salze derselben herzustellen und zu untersuchen. Ein besonderes Kapitel wird in dieser Arbeit der Entwässerung des Methylalkohols gewidmet sein, welcher für die Esterifikationsversuche nötig war. Die Arbeit zerfällt demnach in folgende Teile ¹⁾:

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien.
2. Entwässerung des Methylalkohols.
3. Esterifikation arylierter Essigsäuren.
4. Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren.
5. Salze der Triphenylessigsäure und der Diphenyl-p-tolyl-essigsäure.

¹⁾ Eine ganz kurze Veröffentlichung des 2. und 3. Teiles erfolgte anlässlich der 90. Jahresversammlung der Schweiz. naturf. Gesellschaft in Freiburg 1907. Vergl. Archives des sciencesp physiques et naturelles (Genève). Octobre et novembre 1907, p. 51.
