

# Die Esterifikation arylierter Essigsäuren

Objekttyp: **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.

### 3. Die Esterifikation arylierter Essigsäuren.

---

Im Anschluß an seine klassischen Studien über den Einfluß der Konstitution der einwertigen Alkohole auf den Esterifikationsverlauf <sup>1)</sup> hat Menschutkin die gleichen Untersuchungen auf die verschieden konstituierten einbasischen Fettsäuren übertragen. An den Alkoholen hatte er gezeigt, daß sowohl die Anfangsgeschwindigkeit als auch die Esterifikationsgrenze von den primären zu den sekundären abnehmen und ihre kleinsten Werte bei den tertiären Alkoholen erreichen. Aehnliche Resultate erhielt er bei den Esterifikationsbestimmungen mit den verschiedenen Säuren <sup>2)</sup>. Primäre einbasische Säuren zeigen die größte absolute und relative Anfangsgeschwindigkeit, jedoch die tiefste Esterifikationsgrenze; tertiäre Säuren sind charakterisiert durch die geringste Geschwindigkeit, aber die höchste Esterifikationsgrenze; die sekundären Säuren nehmen in ihrem Verhalten die Mitte zwischen den primären und tertiären ein <sup>3)</sup>. Menschutkin versteht unter der absoluten Anfangsgeschwindigkeit die Menge Säure (in Prozent der gesamten angewandten Menge), welche am Ende der ersten Stunde der Reaktion zwischen molekularen Quantitäten Alkohol und Säure bei 155° esterifiziert wird; relative Anfangsgeschwindigkeit nennt er dieselbe Ester-

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879). Ann. de Chim. et de Phys. [5] **23**, 14 (1881).

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 2168 (1879). Ann. de Chim. et de Phys. [5] **23**, 58, 64 (1881). Journ. f. prakt. Chem. **25**, 193 (1882). Zusammenstellung siehe Chem. Centralbl. **1882**, 156.

<sup>3)</sup> Die Grenzwerte werden von der chemischen Natur nur wenig beeinflusst.

menge, jedoch bezogen auf die Menge des als Grenzwert entstehenden Esters.

Die folgende Tabelle 15 gibt seine Resultate für primäre, sekundäre und tertiäre Säuren mit Isobutylalkohol bei 155°.

Tabelle 15.

Säuren	Anfangsgeschwindigkeit		Grenzwert.
	absolute	relative	
<i>1. Primäre</i>			
Ameisensäure . . . . .	61.69	96.04	64.23
Essigsäure . . . . .	44.36	65.38	67.38
Propionsäure . . . . .	41.18	59.94	68.70
Buttersäure . . . . .	33.25	47.82	69.52
Capronsäure . . . . .	33.08	47.38	69.81
Caprylsäure . . . . .	30.86	43.26	70.87
<i>2. Sekundäre</i>			
Isobuttersäure . . . . .	29.03	41.76	69.51
Methyläthyllessigsäure . .	21.50	29.16	73.73
<i>3. Tertiäre</i>			
Trimethyllessigsäure . . .	8.28	11.39	72.65
Dimethyläthyllessigsäure .	3.45	4.65	74.15

Diese Säuren sind zum Teil später nochmals eingehend von J. Sudborough und L. Lloyd<sup>1)</sup> auf ihre Esterifizierbarkeit unter abgeänderten Bedingungen untersucht worden<sup>2)</sup>. Sie ließen die Esterifizierung bei 14,5° unter Anwendung von äthylalkoholischer Normalsalzsäure als Katalysator vor sich gehen und bestimmten vor allem in dem Reaktionsverlauf die Esterifikationskonstante nach der Gleichung  $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$  (vergl. S. 18). Ihre Resultate sind jenen von Menschutkin erhaltenen analog; doch läßt sich durch die von ihnen bestimmte Esterifikationskonstante der Einfluß der Konstitution der Säure noch viel präziser erkennen. Sie fanden, daß die

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 75, 467 (1899). Vergl. Sudborough und Feilmann, Chem. Centralbl. 1898, I. 321.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Kistiakowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, 250 (1898).

Konstante rasch abnimmt, wenn die Methylwasserstoffatome der Essigsäure nach einander durch Alkyle substituiert werden. Bei einem Vergleich dieser Konstanten mit den Affinitätskonstanten der entsprechenden Säuren ließen sich keine einfachen Beziehungen nachweisen (Tab. 16).

Tabelle 16.

Formel	Esterifikationskonstante	Affinitätskonstante
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	3. 661	0. 00180
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$	3. 049	0. 00134
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ > CH—COOH}$	1. 0196	0. 00144
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ > C—COOH}$	0. 0909	0. 000978

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, konnten Sudborough und Lloyd im Gegensatz zu den Befunden von Lichty, welcher ohne Katalysator arbeitete, auch bei zunehmender Zahl von Halogenatomen in der Essigsäure eine Abnahme der Esterifikationskonstanten nachweisen. Den gleichen hemmenden Einfluß üben Alkyle und Halogene neben einander aus, wie sich an der  $\alpha$ -Bromisobuttersäure und der  $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure ermitteln ließ. Ferner haben Sudborough und Lloyd<sup>1)</sup> an substituierten Acrylsäuren nachgewiesen, daß die  $\alpha$ -substituierten Derivate derselben schwieriger zu esterifizieren sind als die  $\beta$ -substituierten. Wiederum begegnete Sudborough, Bone und Sprankling<sup>2)</sup> bei den methylsubstituierten Bernsteinsäuren eine Beeinflussung der Esterifikationsgeschwindigkeit durch Substituenten an dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Auch in zahlreichen andern Fällen<sup>3)</sup> ist diese Erscheinung der Esterifikationsverzögerung durch Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom nachgewiesen worden.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **73**, 81 (1898).

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. **85**, 534 (1904).

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung siehe in Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena, 1904, S. 380 ff.

Spärlichere Untersuchungen liegen über Säuren vor, welche an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom Aryle tragen. Es kommen vor allem in Betracht die arylierten Essigsäuren. Menschutkin<sup>1)</sup> fand bei der Veresterung der Phenylelessigsäure mit Isobutylalkohol eine größere Anfangsgeschwindigkeit (48,82) und ebenso eine höhere Esterifikationsgrenze (73,87) als für die Essigsäure (vergl. Tab. 15). — Heyl und V. Meyer<sup>2)</sup> nennen die Diphenylelessigsäure, Diphenylbromessigsäure und Benzilsäure leicht esterifizierbar; hingegen wird nach ihnen die Triphenylelessigsäure langsam verestert. Bei einem Vergleich der Esterifizierbarkeit der Triphenylelessigsäure und Triphenylacrylsäure gab ihnen die erstere mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte behandelt 3,45 % Ester, die letztere 22,3 %<sup>3)</sup>. Beim Arbeiten in der Wärme erhielten sie nach 3 Stunden

von der Tryphenylelessigsäure 20 % Ester,  
 „ „ Tryphenylacrylsäure 96 % „<sup>4)</sup>.

Es würde sich daraus ergeben, daß drei Phenylgruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom einen bedeutenden verzögernden Einfluß auf die Esterifizierung der Säure ausüben. Allein die für diese Versuche gewählte Arbeitsweise läßt keinen präziseren Vergleich zwischen den Einflüssen von ein, zwei oder drei Phenylgruppen in der Essigsäure zu. Einen solchen Vergleich anzustellen gestattete Sudborough und Lloyd<sup>5)</sup> die Bestimmung der Esterifikationskonstanten. Sie fanden unter den gleichen Bedingungen wie bei den Untersuchungen mit den alkylierten Essigsäuren, also in äthylalkoholischer Lösung, für die Konstanten folgende Werte:

Essigsäure	3,661
Phenylelessigsäure	2,068
Diphenylelessigsäure	0,05586.

Es ist demnach den in die Essigsäure als Substituenten ein-

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 162 (1880).

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2782, 2792 (1895); <sup>3)</sup> ebenda S. 2788;

<sup>4)</sup> ebenda S. 2799.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).

tretenden Phenylgruppen eine viel stärkere Beeinflussung der Reaktion im verzögernden Sinne zuzuschreiben als den Alkylresten. — Im Folgenden werden auch diese Säuren nochmals einer Untersuchung auf die Esterifikationsgeschwindigkeit unterzogen. Es scheint dies wünschenswert, da den von Sudborough und Lloyd erhaltenen Zahlen, die mit nicht über Calcium entwässertem Alkohol bestimmt waren, kaum ein endgültiger Wert zukommen dürfte, wie sehr sie auch für einen Vergleich von Bedeutung sind.

Als in teilweiseem Zusammenhange mit den folgenden Esterifikationsbestimmungen stehend sei noch eine Untersuchung von Kailan <sup>1)</sup> erwähnt. Sie betrifft die Veresterung der Mandelsäure,  $C_6H_5-CH(OH)-COOH$  und der Benzoylameisensäure  $C_6H_5-CO-COOH$  und bringt den interessanten Nachweis, daß die Hydroxylgruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom nur schwach, der Carbonylsauerstoff dagegen stark verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit wirkt.

---

Die Bestimmung der Esterifikationskonstante wurde bei allen untersuchten Säuren auf die gleiche Weise vorgenommen, wie sie Seite 18 für die Phenyllessigsäure besprochen wurde, also bei  $25^\circ$  und stets mit einem methylalkoholischen Gemisch von  $\frac{1}{10}$  normaler Säure und  $\frac{1}{10}$  normaler Chlorwasserstoffsäure als Katalysator. Die Titration der unveränderten Säure erfolgte mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge und Phenolphthaleïn als Indikator. Nicht alle der untersuchten Säuren lassen sich gleich gut auf die angegebene Weise titrieren. Aus diesem Grunde wurde in dieser Hinsicht mit ihnen ein Vorversuch angestellt und die hiebei erhaltenen Resultate für die Bestimmung der Esterifikationskonstante in Rechnung gezogen.

Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge brauchten  $\frac{1}{10}$  normale methylalkoholische Lösungen der folgenden Säuren statt der theoretischen Menge (20 ccm):

---

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. **28**, 1187 (1907).



0,2720 g Phenylelessigsäure	20,0 ccm
0,4240 g Diphenylelessigsäure	20,0 „
0,5760 g Triphenylelessigsäure	{ 20,1 „
	{ 20,05 „
0,3000 g p-Tolylessigsäure	20,05 „
0,4520 g Phenyl-p-tolylessigsäure	20,0 „
0,6040 g Diphenyl-p-tolylessigsäure	20,0 „
0,3040 g p-Oxyphenylelessigsäure	20,2 „
0,5560 g p-Oxydiphenylelessigsäure	20,1 „
0,6080 g p-Oxytriphenylelessigsäure	20,15 „
0,6660 g m-Methoxy-p-oxytriphenylelessigsäure	20,3-20,5 ccm

Bei den Säuren mit Phenolcharakter ist der Übergang in Rot nicht mit der gleichen Schärfe ausgeprägt wie bei den andern Säuren. Aus diesem Grunde verbrauchten sie auch immer etwas mehr Alkali als die theoretische Menge. Nur sehr undeutlich ist der Neutralisationspunkt bei der m-Methoxy-p-Oxytriphenylelessigsäure zu erkennen. Die Triphenylelessigsäure und die Diphenyl-p-tolylessigsäure wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Methylalkohol in der Wärme titriert. Trotz ihrer geringen Azidität läßt sich bei ihnen noch eine leidliche Titration bewerkstelligen.

Nach diesen Vorversuchen wurde nun zur Bestimmung der Esterifikationskonstanten geschritten. In den folgenden Tabellen 17 und 18 finden sich zunächst die Resultate mit der Essigsäure.

Tabelle 17.

Essigsäure.

Minuten	t	a-x	% verestert	K
1	0.017	14.85	25.75	7.758
2	0.033	11.40	43.00	7.324
4	0.067	6.38	68.10	7.443
6	0.100	3.39	83.05	7.708
8	0.133	2.23	88.85	7.146
10	0.167	1.37	93.15	6.986
13	0.217	0.65	96.75	6.868

Tabelle 18.

Essigsäure.

Minuten	t	a—x	% verestert	K
1	0.017	15.10	24.50	7.323
2	0.033	11.50	42.50	7.210
3	0.050	8.75	56.25	7.180
4	0.067	6.55	67.25	7.272
5	0.083	4.92	75.40	7.277
6	0.100	3.95	80.25	7.044
7	0.117	3.00	85.00	7.062
8	0.133	2.25	88.75	7.116
9	0.150	1.82	90.90	6.910
10	0.167	1.42	92.90	6.892
11	0.183	1.00	95.00	7.096
12	0.200	0.80	96.00	6.990
13	0.217	0.58	97.10	7.097
14	0.233	0.50	97.50	6.874
15	0.250	0.43	97.85	6.670

Wegen der außerordentlichen Geschwindigkeit der Veresterung wurden die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Veresterungsproben kleiner als bei der Phenylessigsäure gewählt; die Zeit t ist jedoch ebenfalls in Stunden ausgedrückt. Bei dem raschen Arbeiten, welches die Veresterung dieser Säure erheischt, sind die Schwankungen in der Konstante unvermeidlich. Auch hier läßt sich, wie schon bei der Phenylessigsäure angegeben wurde (Seite 21) und zwar noch viel deutlicher, das Abfallen der Konstanten erkennen.

Als Vergleichsresultate für die Phenylessigsäure wählen wir jene in Tabelle 7 (S. 29) gegebenen. Während bei der Essigsäure mit der hohen Anfangskonstante 7,758 (Tab. 17) nach etwas mehr als zwei Minuten schon 50 % verestert sind, wird bei der Phenylessigsäure mit der Anfangskonstante 3,566 dieser Wert erst nach etwa 5 Minuten erreicht. Bei der Diphenylessigsäure (Tab. 19 und 20) sinkt die Konstante auf 0,202 und die 50 Prozent sind also erst nach 1½ Stunden verestert; bei der Triphenylessigsäure (Tab. 21) war nach 1000 Stunden dieser Wert bei weitem noch nicht erreicht.



Tabelle 19.

Diphenylessigsäure.			
t	a—x	% verestert	K
1.0	12.55	37.25	0.202
1.5	9.85	50.75	0.205
2.0	7.78	61.10	0.205
2.5	6.20	69.00	0.203
3.0	4.95	75.25	0.202
3.5	4.05	79.75	0.198
4.0	3.30	83.50	0.196

Tabelle 20.

Diphenylessigsäure.			
t	a—x	% verestert	K
0.5	15.90	20.5	0.199
1.0	12.32	38.4	0.210
1.5	9.65	51.75	0.211
2.0	7.62	91.90	0.209

Tabelle 21.

Triphenylessigsäure.			
t	a—x	% verestert	K
25	19.43 (19.40)	2.85	0.000503
50	19.25 (19.20)	3.75	0.000332
100	19.15 (19.00)	4.25	0.000188
200	19.05 (18.60)	4.75	0.000106
400	18.65 (17.60)	6.75	0.000076
600	(16.80)		
800	(16.)50		
1000	(15.90)		

Die letztere Säure ist einem exakten Vergleich nicht leicht zugänglich. Sie zeigt eine so geringe Löslichkeit in Methylalkohol, daß es unmöglich ist, von ihr die gewünschte  $\frac{1}{10}$  Normallösung herzustellen. Die Bestimmungen wurden deshalb in  $\frac{1}{20}$  normalen Lösungen vorgenommen, und ebenso war auch die Salzsäure als Katalysator  $\frac{1}{20}$  normal. Wenn

man die Konstanten für einen Vergleich mit den andern Säuren gebrauchen will, so wären sie demnach nach dem Proportionalitätsgesetz zu verdoppeln. Allein wie Tab. 21 zeigt, kann den sehr stark fallenden Zahlen keine große Exaktheit beigemessen werden. Zwar wurde versucht, die Bestimmung dadurch von einer Fehlerquelle zu befreien, daß die während der langen Experimentdauer sich bildende Menge von Methylchlorid in Rechnung gezogen wurde. Aus diesem Grunde wurde in einem besondern Versuche die Methylchloridbildung in  $\frac{1}{10}$  normaler methyalkoholischer Chlorwasserstoffsäure verfolgt (Tab. 22).

Tabelle 22.

Methylchloridbildung.

Stunden	Titriert mit $\frac{N}{10}$ NaOH	Zu $\text{CH}_3\text{Cl}$ umgesetzt.
0	10.0	0
25	9.97	0.03
50	9.95	0.05
100	9.85	0.15
200	9.55	0.45
300	9.35	0.65
400	8.95	1.05

Die Werte für das gebildete Methylchlorid sind mit je 10 ccm einer  $\frac{1}{10}$  normalen Salzsäure erhalten worden; sie wurden direkt auch für die Korrektur der mit 20 ccm  $\frac{1}{20}$  normaler Salzsäure ausgeführten Bestimmungen in Tab. 21 benutzt.

Will man die Werte in Tab. 21 trotz der ihnen anhaftenden Unsicherheit für einen wenigstens approximativen Vergleich benutzen, so läßt sich folgendes sagen: Durch Eintritt einer Phenylgruppe in die Essigsäure ist die Esterifikationskonstante (7,758) um etwa die Hälfte verkleinert worden (3,566); die zweite Phenylgruppe vermag die ursprüngliche Konstante auf den 38. Teil zu erniedrigen (0,202); einen noch unvergleichlich größeren Einfluß übt die dritte Phenylgruppe aus, d. h. jetzt wird die Konstante etwa 7 700 bis 50 000 mal kleiner. Es verhalten sich die Konstanten der Essigsäure,

Phenyllessigsäure, Diphenyllessigsäure und Triphenyllessigsäure zu einander wie

$$1 : \frac{1}{2,17} : \frac{1}{38,2} : \frac{1}{7700} \left( \text{bis } \frac{1}{50000} \right)$$

Graphisch sind die Resultate der Tabellen 18–21 in Fig. 2 wiedergegeben.

Diese Resultate machen uns nochmals auf die Esterifikationsbestimmungen aufmerksam, welche Heyl und V. Meyer mit der Triphenyllessigsäure angestellt hatten. Wie schon erwähnt, hatten sie bei dreistündigem Einleiten von Salzsäuregas in die siedende methylalkoholische Lösung der Säure 20 % Ester erhalten. Dieser Betrag wurde von ihnen in der Weise festgestellt<sup>1)</sup>, daß sie aus dem mit Äther aufgenommenen Reaktionsgemisch die Säure mittels verdünnter Natronlauge entfernten und den Ester nach dem Trocknen zur Wägung brachten. Gegen diese Art der Esterbestimmung könnte geltend gemacht werden, daß sich vielleicht der gebildete Ester durch Behandeln mit Natronlauge leicht verseifen lasse; dann müßten die Zahlen von Heyl und V. Meyer zu wenig Ester angeben. Allein wie in dem Kapitel über die Verseifung der Ester dargetan werden soll, erweist sich der Triphenyllessigsäuremethylester sehr beständig gegen verseifende Mittel. Gewichtiger jedoch scheint folgendes Bedenken. Wie schon Elbs und Tölle<sup>2)</sup> und neuerdings Schmidlin und Hodgson<sup>3)</sup> erwähnen, sind die Alkalisalze der Triphenyllessigsäure sehr unbeständig und leicht hydrolytisch spaltbar. Es könnte deshalb die Vermutung nahe liegen, daß infolge der Behandlung des Säure- und Estergemisches mit Natronlauge die von Heyl und V. Meyer gefundene Estermenge zum Teil aus freier Triphenyllessigsäure bestand und deshalb die von ihnen angegebene Zahl von 20 % Ester zu hoch gegriffen sei.

<sup>1)</sup> Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 510 (1894).

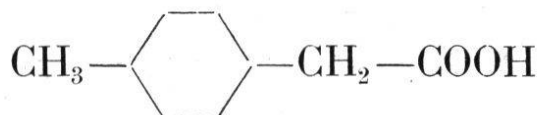
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. **32**, 622 (1885).

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 441 (1908).

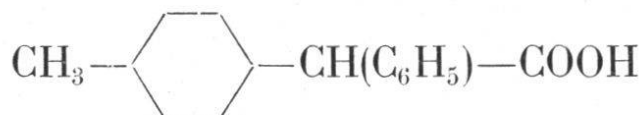
Ich stellte deshalb diesen Esterifikationsversuch unter den gleichen Bedingungen wie Heyl und V. Meyer an. In die methylalkoholische, mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 2,860 g Säure, die sich in einem Kölbchen mit eingeschlif- fenem Rückflußkühler befand, wurde während drei Stunden ein kräftiger Strom trockenen Salzsäuregases eingeleitet. Hier- auf wurde die Lösung in einer Platinsschale eingedampft, der Rückstand mit überschüssigem 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Ammoniakwasser auf- gekocht und filtriert. Auf dem Filter blieben 0,0780 g Ester vom Schmelzpunkt 181—182° (182°); aus dem Filtrat konnten 2,5740 g unveränderte Säure isoliert werden. Es waren also verestert 8,17<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Säure und zurückgewonnen 90,0<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Säure.

Es mußte nun noch dem Einwand begegnet werden, daß bei dem letzteren Versuche ein Teil des Esters von dem heißen wässerigen Ammoniak verseift werden könnte. Dem ist jedoch nicht so, wie ein besonders angestellter Versuch zeigte. 1,319 g reinen Esters wurden mit 30 ccm 10-prozentigem Am- moniakwasser während 30 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann filtriert. Auf dem Filter blieben 1,2917 g Ester, also 98<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der angewandten Menge. Im Filtrat konnte mit Salz- säure keine Triphenylessigsäure ausgefällt werden. Nimmt man an, daß die fehlenden 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Ester wirklich verseift worden sind und bringt sie bei dem beschriebenen Veresterungsversuch in Anrechnung, so würde folgen, daß bei demselben 10 Prozent Säure verestert worden sei, eine Zahl, welche um die Hälfte hinter der von Heyl und V. Meyer angegebenen zurück- bleibt.

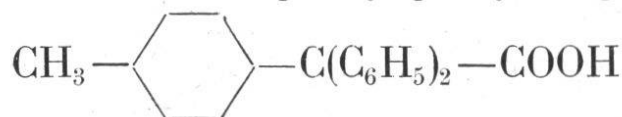
Es wurde nun weiter ermittelt, ob Substituenten in der Phenylgruppe bei den untersuchten Säuren noch einen wei- tern Einfluß auf die Esterifikation auszuüben vermögen. Sub- stituent sei zunächst eine Methylgruppe. Die untersuchten Säuren sind die p-Tolylessigsäure,



(Tab. 23), die Phenyl-p-tolylessigsäure,



(Tab. 24 und 25), und die Diphenyl-p-tolylessigsäure,



(Tab. 26). Bei der letzteren Säure musste wegen der langen Versuchsdauer wieder die Bildung von Methylchlorid nach Tab. 22 in Rechnung gezogen werden.

Tabelle 23.

p-Tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.1	8.42	57.9	3.752
0.2	3.60	82.0	3.724
0.3	1.55	92.25	3.690
0.4	0.70	96.50	3.640
0.5	0.31	98.45	3.619
0.6	0.15	99.25	3.562

Tabelle 24.

Phenyl-p-tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.50	22.50	0.221
1.0	12.40	38.00	0.209
1.5	9.60	52.00	0.212
2.0	7.65	61.75	0.209

Tabelle 25.

Phenyl-p-tolylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.90	20.50	0.199
1.0	12.60	37.00	0.201
1.5	10.10	49.50	0.198
2.0	8.25	58.75	0.192
2.5	6.52	67.40	0.195
3.0	5.30	73.50	0.192
3.5	4.28	78.60	0.191
4.0	3.60	82.00	0.186

Tabelle 26.

Diphenyl-p-tolylessigsäure.				
t	a—x		% verestert	K
50	49.60	(19.55)	2.0	0.000175
100	49.35	(19.20)	3.25	0.000144
200	49.15	(18.70)	4.25	0.000094
400	47.97	(16.92)	10.15	0.000116
600		(15.45)		
1000		(13.50)		

Die Tolylessigsäure weist einen etwas höhern Wert der Esterifikationskonstante auf, als die Phenylelessigsäure, aber in der gleichen Größenordnung. Bei der Phenyl-p-tolylessigsäure wiederholen sich annähernd die Zahlen, welche bei der Diphenylelessigsäure gefunden wurden, und schließlich sind auch die Werte für die Diphenyl-p-tolylessigsäure von der gleichen Größenordnung wie bei der Triphenylelessigsäure. Durch Eintritt einer Methylgruppe als Substituent in den Kern ist also bei diesen arylierten Essigsäuren die Esterifikationsgeschwindigkeit nicht wesentlich beeinflusst worden. Diese Versuchsserie bestätigt außerdem die Befunde der Tab. 17—21, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit der Essigsäure durch Eintritt von Arylgruppen successive herabgedrückt wird und vor allem durch das dritte Aryl eine sehr starke Verzögerung erleidet. Graphisch würde sich beinahe das gleiche Bild ergeben wie in Fig. 2.

In einer weiteren Versuchsserie wurde als Substituent im Kern die Hydroxylgruppe gewählt. Die Versuche wurden angestellt an der p-Oxyphenylelessigsäure (Tab. 27 und 28), der p-Oxydiphenylelessigsäure (Tab. 29 und 30) und der p-Oxytriphenylelessigsäure (Tab. 31).



Tabelle 27.

p-Oxyphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.1	8.0	60.0	3.979
0.2	3.5	82.5	3.785
0.3	4.9	90.5	3.408
0.4	4.2	94.0	3.055
0.5	0.7	96.5	2.912
0.6	0.5	97.5	2.670
			Mittel 3.302

Tabelle 28.

p-Oxyphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.100	8.0	60.0	3.979
0.200	3.6	82.0	3.724
0.300	4.5	92.5	3.750
0.387	4.4	93.0	3.014
0.450	0.9	95.5	2.993
0.517	0.6	97.0	2.948
			Mittel 3.401

Tabelle 29.

p-Oxydiphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.8	21.0	0.205
1.0	12.6	37.0	0.201
1.5	10.4	49.5	0.198
2.0	8.2	59.0	0.194
3.0	5.7	71.5	0.182

Tabelle 30.

p-Oxydiphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.5	15.75	21.25	0.208
1.0	12.55	37.25	0.202
1.5	10.00	50.00	0.201
2.0	8.10	59.50	0.196
2.5	6.60	67.00	0.193
3.0	5.70	71.50	0.182
3.5	4.85	75.75	0.176
4.0	3.90	80.50	0.178

Tabelle 31.

p-Oxytriphenylessigsäure.

t	a—x	% verestert	K
100	18.50	7.5	0.000339
200	18.20	9.0	0.000315
400	18.10	9.5	0.000184

Die Anfangsgeschwindigkeit bei der Veresterung der p-Oxyphenylessigsäure ist merklich höher als bei der Phenylessigsäure. Was aber hier noch mehr auffällt, ist der ungewöhnlich starke Abfall der Konstanten, welcher in beiden angestellten Versuchen (Tab. 27 und 28) sich kundgibt. Trotz der hohen Anfangskonstante sinkt deshalb der Mittelwert unter jenen der Phenylessigsäure (Tab. 7). Es wurde schon erwähnt (S. 21), daß H. Goldschmidt dieses Sinken der Konstanten in hochprozentigem Alkohol dem Einfluß des während der Veresterung gebildeten Wassers zuschreibt. Kailan<sup>1)</sup> wies bei der Veresterung der Benzoësäure nach, daß diese Erscheinung nur bei Lösungen in absolutem Alkohol deutlich hervortritt und bei hohen Benzoësäure-Konzentrationen. Es scheint nun hier ein Fall vorzuliegen, wo das Abfallen der Konstante auch durch die Konstitution der veresterten Säure mitbedingt wird; der Einfluß auf den Gang der Konstanten wäre der Hydroxylgruppe zuzuschreiben.

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 27, 550 (1906).

Die Konstante der p-Oxydiphenyllessigsäure zeigt, wie zu erwarten war, wieder die gleichen Werte wie die Diphenyl-essigsäure; nur ist auch in diesem Falle ein etwas stärkeres Sinken der Konstanten zu bemerken. Die p-Oxytriphenyllessigsäure endlich wird wieder sehr langsam verestert.

Die im vorhergehenden beschriebenen Resultate regten nun zu der Frage an, welchen Einfluß Substituenten anderer Natur am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom neben Arylen auf die Esterifikationsgeschwindigkeit ausüben würden. Dieser Prüfung wurden zunächst die hydroxylierten Essigsäuren Glycolsäure (Tab. 32), Mandelsäure (Tab. 33) und Benzilsäure (Tab. 34) unterzogen.

Tabelle 32.

Glycolsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.017	13.70	31.50	9.859
0.033	9.55	57.25	9.631
0.067	4.62	76.90	9.546
0.100	2.55	87.25	8.945
0.188	1.40	93.00	8.662
0.200	0.50	97.50	8.010

Tabelle 33.

Mandelsäure.

t	a—x	% verestert	K
0.100	9.80	51.00	3.098
0.200	4.80	76.00	3.099
0.217	2.73	86.35	3.053
0.383	1.45	92.75	2.973
0.467	0.95	95.25	2.836
0.550	0.55	97.25	2.835

Tabelle 34.

Benzilsäure.

t	a-x	% verestert	K
1.0	19.20	4.00	0.0177
27.0	9.20	54.00	0.0129
75.0	2.15	89.15	0.0129

Nach einem Vorversuch, bei welchem die Glycolsäure eine raschere Esterifizierung aufwies als die Essigsäure, wurden die Bestimmungen nochmals mit der gleichen Probe methylalkoholischer Salzsäure und zu derselben Zeit ausgeführt wie jene von der Essigsäure in Tab. 17 wiedergegebenen. Das Resultat (Tab. 32) ist sehr überraschend. Während bei allen bisher untersuchten Säuren irgend ein Substituent in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe eine Hemmung der Esterifikationsgeschwindigkeit verursacht, begegnen wir hier dem merkwürdigen Fall, daß die Glycolsäure eine höhere Esterifikationskonstante (9,859, nach einer Minute) als die Essigsäure (7,758, ebenfalls nach einer Minute) besitzt. — Das Ergebnis war so auffallend, daß nach einer Fehlerquelle in der Bestimmung gesucht wurde, jedoch ohne Erfolg. Die verwendeten  $\frac{1}{5}$  normalen Lösungen der Glycolsäure und Essigsäuren wurden auf ihren Titer geprüft. Sie verbrauchten ganz genau die theoretisch erforderliche Menge  $\frac{1}{10}$  normaler Natronlauge. Die Essigsäure war das reinste Produkt „Kahlbaum“, das vor Gebrauch wiederholt destilliert war.

Die erwähnte Tatsache ist nicht leicht zu erklären; sie könnte zu der Vermutung führen, daß die eigentümliche Konstitution der Glycolsäure als primärer Alkohol und Säure einen andern Gang des Esterifikationsprozesses bedinge, bei welchem vielleicht die alkoholische Hydroxylgruppe sich intermediär beteiligt. Freilich sollte man dann erwarten dürfen, daß auch die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom substituierten  $\alpha$ -Oxy-Carbonsäuren wenigstens ein analoges Verhalten bekunden. Nun weist aber die Mandelsäure eine kleinere Esterifikationskonstante (3,098) auf als die Phenylessigsäure (3,566); die Konstante ist jedoch wieder größer als jene der Diphenylessig-

säure (0,202) und ebenso ist auch der Wert für die Benzilsäure bedeutend höher als für die Triphenyllessigsäure, trotzdem beide letztere Säuren alle drei Wasserstoffatome der Methylgruppe durch Substituenten ersetzt haben. Es ist daraus wiederum ersichtlich, daß kein anderer Substituent die dritte Phenylgruppe in ihrer stark verzögernden Wirkung zu ersetzen vermag.

Zum Schlusse wurde noch eine Versuchsreihe an chlorierten Essigsäuren angestellt.

Tabelle 35.

Chloressigsäure.

t	a-x	% verestert	K
0.05	15.25	23.75	2.355
0.10	11.25	43.75	2.499
0.20	6.60	67.00	2.407
0.30	3.85	80.75	2.385
0.40	2.70	86.50	2.174
0.50	1.90	90.50	2.045

Tabelle 36.

Phenylchloressigsäure.

t	a-x	% verestert	K
0.5	11.98	40.1	0.445
1.0	7.30	63.5	0.438
1.5	4.50	77.0	0.432
2.0	3.00	85.0	0.412
2.5	2.20	89.0	0.383
3.0	1.50	92.5	0.375
3.5	1.05	94.75	0.366

Die Chloressigsäure weist eine bedeutend niedrigere Konstante (2,355) auf als die Phenyllessigsäure (3,566), während sie Sudborough und Lloyd bei ihren Versuchen mit Äthylalkohol größer gefunden hatten (Chloressigsäure 2,432, Phenyllessigsäure 2,068). Es ist hier auch der große Unter-

schied in den Konstanten der Glycolsäure und Chloressigsäure sehr bemerkenswert und das Gleiche gilt bei einem Vergleich der Konstanten der Mandelsäure (3,098) mit der Phenylchloroessigsäure (0,448). Hingegen wird die Phenylchloroessigsäure rascher esterifiziert als die Diphenylessigsäure. —

Versuche, welche auch mit der Diphenylchloroessigsäure angestellt wurden, führten zu keinem Resultate. In der salzsauren methyllkoholischen Lösung war nach ganz kurzer Zeit alles Chlor der Diphenylchloroessigsäure in Form von Chlorwasserstoff abgespalten, was sich bei der Titration unschwer zu erkennen gab.

Eine letzte Bestimmung wurde an der ebenfalls tertiären *m*-Methoxy-*p*-Oxytriphenylessigsäure angestellt.  $a$  war in diesem Falle = 20,3; nach 100 Stunden betrug  $a-x$  (korr.) = 19,50. Daraus berechnet sich die Konstante zu 0,000175. — Es ist also auch diese Säure der Esterifikation ebensowenig zugänglich, wie die anderen schon beschriebenen tertiären aromatischen Säuren.

Die Anfangskonstanten der in diesem Abschnitte untersuchten Säuren seien hier nochmals zusammengestellt.

Essigsäure	7,758
Phenylessigsäure	3,566
Diphenylessigsäure	0,202
Triphenylessigsäure	(0,001—0,0001)
<i>p</i> -Tolylessigsäure	3,752
Phenyltolylessigsäure	0,221
Diphenyltolylessigsäure	(0,00017)
<i>p</i> -Oxyphenylessigsäure	3,979
<i>p</i> -Oxydiphenylessigsäure	0,208
<i>p</i> -Oxytriphenylessigsäure	(0,0003)
Glycolsäure	9,859
Mandelsäure	3,098
Benzilsäure	0,0177
Chloressigsäure	2,355
Phenylchloroessigsäure	0,455
3-Methoxy-4-Oxytriphenylessigsäure	(0,00017)