

# Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren

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.

## 4. Verseifung der Ester arylierter Essigsäuren.

---

Während bei der Veresterung substituierter Essigsäuren ein gesetzmässiger Einfluß der Konstitution dieser Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Reaktion unverkennbar ist, läßt sich derselbe bei der Verseifung der Ester zwar ebenfalls konstatieren; er ist jedoch nicht so scharf ausgeprägt.

Über die Verseifung substituierter Essigsäureester liegen Untersuchungen vor von Reicher<sup>1)</sup>, de Hemptinne<sup>2)</sup>, Löwenherz<sup>3)</sup>, van Dijken<sup>4)</sup>, Sudborough und Feilmann<sup>5)</sup>. Die Bestimmungen dieser Forscher wurden teils mit Basen, teils mit Säuren als verseifenden Agentien angestellt. Nach ihren Befunden ist die katalytische Wirkung des OH-Ions der Base eine viel beträchtlichere als die des H-Ions der Säure, so daß die Verseifung mit Basen ungefähr 1000mal schneller verläuft als mit Salzsäure und aus diesem Grunde die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sich nicht miteinander vergleichen lassen. Aber auch innerhalb der mit Alkalien erhaltenen Versuchsreihen machen sich Abweichungen geltend, die von dem Verseifungsmittel abhängig sind.

In der folgenden mit Natronlauge ausgeführten Versuchsserie (Tab. 37) von Reicher läßt sich zwar erkennen, daß Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die Verseifungsgeschwindigkeit

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **228**, 257 (1885).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 561 (1894).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 389 (1894).

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas **14**, 106 (1895).

<sup>5)</sup> Chem. Centralbl. **1898**, I. 321; vergl. auch Journ. Chem. Soc. **75**, 467 (1899).

hemmt, ähnlich wie bei der Veresterung, doch nicht mit der gleichen Regelmässigkeit; denn die beiden primären Säuren Buttersäure und Isovaleriansäure zeigen eine geringere Konstante als die sekundäre Isobuttersäure. Bei den Zahlen von van Dijken, der mit Kalilauge verseifte, scheint das Sinken der Geschwindigkeitskonstante nur von der Größe der Kohlenstoffkette, welche an die Carboxylgruppe gebunden ist, abhängig zu sein.

**Tabelle 37.**

Äthylester der Verseifungskonstante

	Reicher	van Dijken
Essigsäure . . . .	3.204	—
Propionsäure . . . .	2.816	6.4
Buttersäure . . . .	4.702	3.5
Isobuttersäure . . . .	4.731	3.2
Isovaleriansäure . . . .	0.641	4.7

Folgende Verseifungsversuche (Tab.38) von Hemptinne und Löwenherz<sup>1)</sup> und von van Dijken wurden mit Salzsäure als verseifendem Mittel ausgeführt.

**Tabelle 38.**

Äthylester der Verseifungskonstante

	Hemptinne u. Löwenherz	van Dijken
Essigsäure . . . .	0.0057	—
Propionsäure . . . .	0.0061	0.007
Buttersäure . . . .	0.0035	0.0046
Isobuttersäure . . . .	0.0034	0.0046
Isovaleriansäure . . . .	0.0012	0.0020

Es läßt sich aus den beiden Serien nur folgern, daß die Verseifungsgeschwindigkeit mit steigender Kohlenstoffzahl der Kette im allgemeinen abnimmt, unabhängig davon, ob der Ester von einer primären oder sekundären Säure gebildet sei. — Eine Abhängigkeit von der Konstitution fanden jedoch Sudborough und Feilmann bei der Verseifung der Äthylester methylsubstituierter Essigsäuren mittels Natronlauge. Am

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 396 (1894).

raschesten wird der Ester der Essigsäure verseift, dann folgen jene der Propionsäure, Isobuttersäure, Trimethylessigsäure, also in der gleichen Reihenfolge, in der sich die Schnelligkeit ihrer Entstehung ausdrückt (vergl. S. 38, Tab. 16).

Schwer zu deuten sind die von Löwenherz (loc. cit.) mit Salzsäure ermittelten Verseifungskonstanten für die Äthylester der

Essigsäure	0,0057
Monochloressigsäure	0,0033
Dichloressigsäure	0,0053
Trichloressigsäure	0,1—0,2 (ungenau).

Die Verseifung mit Salzsäure erfolgt also bei der Monochloressigsäure langsamer als bei der Essigsäure, wird wieder rascher bei der Dichloressigsäure und noch mehr bei der Trichloressigsäure. Dem gegenüber stehen die Angaben von Sudborough und Feilmann, welche fanden, daß die chlorierten und bromierten Essigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge rascher verseift werden als der Essigsäureester.

Einen Einfluß der Konstitution auf die Verseifungsgeschwindigkeit wies Hjelt<sup>1)</sup> bei alkylsubstituierten Malonsäureestern nach; die dialkylsubstituierten Verbindungen werden viel schwerer angegriffen als die monoalkylsubstituierten. Das gleiche Verhalten fand er an den Estern dreibasischer Säuren<sup>2)</sup>, welche an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome zwei Substituenten tragen.

Von arylierten Derivaten des Essigsäureesters wurden durch Findlay und Turner<sup>3)</sup> die Äthylester der Phenylessigsäure und Mandelsäure miteinander verglichen. Die Hydroxylgruppe übt einen großen beschleunigenden Einfluß aus. Sie fanden als Verseifungskonstante für den Phenylessigsäureester = 12,4; für den Mandelsäureester = 66. — Durch Ersatz

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 110, 1864 (1896).

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 1867 (1896).

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. **87**, I, 747 (1905).

des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyl wird die Verseifungsgeschwindigkeit wieder gemindert.

Ueber die Verseifung anderer arylierter Ester der Essigsäure finden sich keine quantitativen Versuche in der Literatur. Von dem Triphenylessigsäureäthylester erwähnen Schmidlin und Hodgson<sup>1)</sup>, daß er sehr schwer zu verseifen sei; beim kürzeren Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge geht er gar nicht, beim fünfständigen Erhitzen mit konzentrierter wässriger Kalilauge nicht vollständig in Lösung.

---

Die in den folgenden Versuchen beschriebenen Verseifungen der arylierten Essigsäureester wurden in methylalkoholischer Lösung vorgenommen, da die untersuchten Ester in Wasser unlöslich sind. Der dafür verwendete Methylalkohol war nicht absolut wie bei den Veresterungsversuchen, sondern nur einmal über Natrium destilliert. Die Verseifungskonstanten mögen deshalb etwas höher ausgefallen sein, als sie sich in absolutem Methylalkohol ergeben würden. Es kann aber die Differenz keine bedeutende sein, da nach Kremann<sup>2)</sup> ein Wasserzusatz zu Methylalkohol von viel geringerem Einfluß auf die Verseifung ist, als ein solcher zu den höheren Alkoholen, bei welchen der in Betracht kommende geringe Wassergehalt übrigens auch nur wenig ausmacht. Kremann bestimmte die Verseifungskonstante in Lösungen, die an Ester wie an Natriumhydroxyd-Gehalt  $\frac{1}{20}$  normal waren, einmal in wasserfreien (?), dann in wässrigen Alkoholen von verschiedenem Wassergehalt. Dabei fand er, daß z. B. ein Gehalt von 5% Wasser in der Lösung die Verseifungskonstante des Essigsäureäthylesters um folgenden Betrag zu erhöhen vermöge:

in methylalkoholischer Lösung	von	0,00199	auf	0,0291;
in äthylalkoholischer	„	0,00727	„	0,147;
in n-propylalkoholischer	„	0,0235	„	0,465.

---

<sup>1)</sup> Ber. d. D. Chem. Ges. **41**, 444 (1908).

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chem. **26**, 281 (1905).

Die Arbeitsweise war bei allen Verseifungsversuchen die folgende: Je 100 ccm einer  $\frac{1}{5}$  normalen methylalkoholischen Esterlösung und einer ebenfalls  $\frac{1}{5}$  normalen methylalkoholischen Kalilauge, beide auf  $25^{\circ}$  vorgewärmt, wurden mit einander vermischt und bei  $25^{\circ}$  im Thermostaten stehen gelassen. Die Lösung war also sowohl an Ester als auch an Kalilauge  $\frac{1}{10}$  normal. Nach bestimmten Zeiten wurden 20 ccm herauspipettiert und die für die Veresterung nicht verwendete Kalilauge mit  $\frac{1}{10}$  normaler Salzsäure titriert.

Der Verseifungsvorgang ist eine bimolekulare Reaktion, und es gilt für sie bei Anwendung äquimolekularer Mengen Ester und Kalilauge die Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x) a}$$

K = die Geschwindigkeitskonstante;

t = die Zeit (in Stunden gerechnet);

x = die Menge verseiften Esters resp. ccm verbrauchten Alkalis.

a = die Menge der für die Verseifung jeder einzelnen Probe angewandten  $\frac{1}{10}$  normalen Kalilauge. Da bei allen Versuchen a = 20 ccm ist, so wurde in die Kolonnen der Wert

$$aK = \frac{1}{t} \frac{x}{a-x} \quad \text{aufgenommen.}$$

Die Resultate an den Methylestern der Essigsäure, Phenyl-essigsäure, Diphenylessigsäure, Triphenylessigsäure und Diphenyl-p-tolylessigsäure sind folgende.

Tabelle 39.

Essigsäuremethylester.

t	a-x	aK
27.5	15.61	0.0102
51.0	13.35	0.0098
77.0	11.40	0.0098
118.0	9.50	0.0094
246.0	6.53	0.0084

Mittel 0.0095

Tabelle 40.

Essigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17.0	16.90	0.0097
24.0	15.85	0.0101
48.0	13.55	0.0095
96.0	10.60	0.0089
144.0	8.40	0.0102
212.0	7.08	0.0086
312.0	5.70	0.0080
	Mittel	<u>0.0093</u>

Tabelle 41.

Phenyllessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17.0	15.45	0.0178
24.0	13.90	0.0174
48.0	10.90	0.0168
96.0	7.85	0.0163
144.0	6.45	0.0156
212.0	4.71	0.0153
312.0	3.55	0.0149
	Mittel	<u>0.0163</u>

Tabelle 42.

Diphenyllessigsäuremethylester.

t	a—x	aK
17.0	19.00	0.0031
24.0	18.57	0.0032
96.0	16.25	0.0024
212.0	13.50	0.0023
312.0	11.80	0.0022
504.0	10.20	0.0020
	Mittel	<u>0.0025</u>

Tabelle 43.

Triphenylessigsäuremethylester.

t	a-x	aK
120	20.0	—
480	20.0	—

Tabelle 44.

Diphenyl-p-tolylessigsäuremethylester.

t	a-x	aK
120	20.0	—
480	19.92	—

Fassen wir die Mittelwerte der Verseifungskonstanten zusammen:

Methylester der Essigsäure	0,0094
„ „ Phenylelessigsäure	0,0163
„ „ Diphenylessigsäure	0,0025
„ „ Triphenylessigsäure	—
„ „ Diphenyl-p-tolylessigsäure	—

Durch Eintritt einer Phenylgruppe wächst also die Verseifungskonstante des Essigsäuremethylesters beinahe um das Doppelte, sinkt jedoch durch Eintritt zweier Phenylgruppen auf den vierten Teil ihres Betrages und entzieht sich wegen der auffallenden Langsamkeit des Reaktionsverlaufes beim Eintritt dreier Phenylgruppen der Messung. Eine Analogie mit der Veresterung läßt sich hier nur unter der Bedingung erblicken, daß man die Essigsäure selbst und ihren Ester von einem Vergleich ausschließt, also nur ihre phenylierten Derivate in Betracht zieht.

Bei der Veresterung der entsprechenden Säuren ist unzweifelhaft die Konstitution von Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Das scheint bei der Verseifung nicht mehr durchwegs der Fall zu sein. Man könnte sich leicht versucht fühlen, den Grund der verschieden großen Verseifungsgeschwindigkeit in der Acidität der Säure zu suchen. In der Tat ist die Affinitätskonstante der Phenylessig-

säure, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, (Seite 4) größer gefunden worden als jene der Essigsäure; auch weiß man von der Triphenylessigsäure, daß sie eine außerordentlich schwache Säure ist, und vermutlich wird die Affinitätskonstante der Diphenylessigsäure zwischen jenen der Phenyl- und Triphenylessigsäure befindlich gefunden werden. So wird z. B. auch der Ester der stärker sauren Mandelsäure rascher verseift als jener der Phenylessigsäure.

Sudborough und Feilmann (vergl. auch Sudborough und Lloyd) glauben sich wegen des Verhaltens der halogenierten Essigsäureester, die mit Kalilauge rascher verseift werden als Essigsäureester, zu der Annahme berechtigt, daß hier die Acidität der betreffenden Säuren zum Hauptfaktor für die Verseifungsgeschwindigkeit werde, falls man eine Base als Verseifungsmittel anwende. — Daß jedoch die Stärke der Säuren nicht der einzige Faktor für die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester sein kann, beweisen zur Genüge die citierten Versuche Hjelt's, welcher bei der Untersuchung einer großen Anzahl substituierter Malonsäuren keine direkten Beziehungen zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit und der Affinitätskonstante nachweisen konnte.

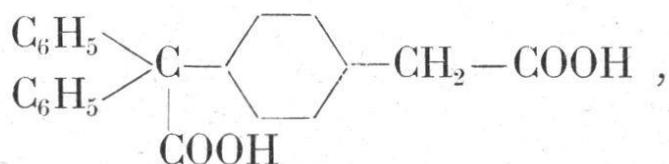
---

Die außerordentliche Beständigkeit des Triphenylessigsäure- und des Diphenyl-p-tolylessigsäure-Methylesters gegen verseifende Mittel veranlaßte, noch weitere Versuche mit ihnen anzustellen.

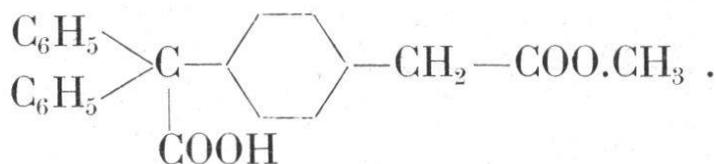
Je eine Probe der beiden Ester wurde mit der äquimolekularen Menge  $\frac{1}{10}$  normaler methylalkoholischer Kalilauge während 5 Stunden zum Sieden erhitzt und weitere 20 Stunden stehen gelassen. Die Titration des Gemisches bewies, daß kein Ester verseift war. — Beide Ester wurden nun auch auf ihre Beständigkeit gegen wässriges Alkali geprüft. Je 1,5 g der Ester wurden mit der doppelten zur Verseifung nötigen Menge normaler Kalilauge während einer Stunde zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen das Gemisch titriert. Es war ebenfalls kein Ester verseift.

Die arylierten tertiären Säuren stellen also ihrer Veresterung sowohl, wie auch der Verseifung ihrer Ester Hindernisse entgegen, wie man sie ähnlich nur mehr bei den diorthosubstituierten Benzoësäuren und Naphtoësäuren und deren Ester gefunden hat. Bekanntlich haben Heyl und V. Meyer<sup>1)</sup> auf das analoge Verhalten der Triphenylessigsäure und der diorthosubstituierten Benzoësäuren „eine neue Behandlung des Benzolproblems“ zu begründen versucht; ihre Anschauungen sind nicht unwidersprochen geblieben<sup>2)</sup>.

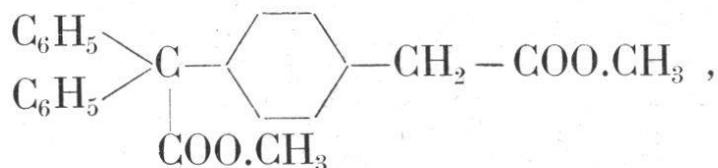
Das sehr abweichende Verhalten primärer und tertiärer aromatischer Säuren beim Verestern und Verseifen dürfte unter Umständen ein leichtes Mittel abgeben, um die verschiedenen Säuren und neutralen Ester solcher arylierter zweibasischer Säuren herzustellen, welche den Doppelcharakter der genannten Säuren aufweisen. Sollte es gelingen, z. B. folgende Säure zu gewinnen



die sowohl primär wie auch tertiär ist, so ist zu erwarten, daß durch direkte Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure sich vorwiegend der folgende saure Ester bilde:



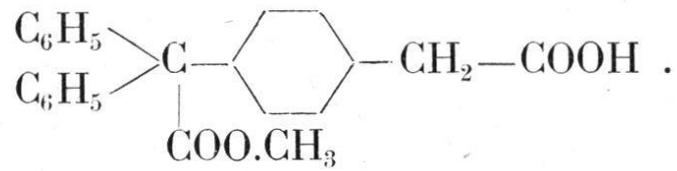
Aus dem Kalisalz der Säure würde mit Methyljodid der neutrale Ester entstehen:



<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2776, 3195 (1895).

<sup>2)</sup> Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2981 (1905); Petrenko-Kritschenko, ebenda **28**, 3203 (1905); Bistrzycki bei Geipert Inaug.-Dissert., Freiburg, Schweiz (1900), S. 15.

und bei der Verseifung dieser Verbindung dürfte sich leicht der zweite Säureester erhalten lassen:



Untersuchungen in diesem Sinne sind bereits im Gange.

—————