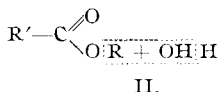
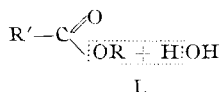


### 313. Otto Mumm: Über den Mechanismus der Ester-Verseifung und Ester-Bildung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]  
 (Eingegangen am 15. September 1939.)

Die Frage, ob bei der Verseifung eines Esters die Spaltung des Moleküls am Säurerest (I), oder am Kohlenwasserstoffrest (II) erfolgt, ist mit Sicherheit zugunsten der ersten Möglichkeit entschieden worden.



Von den Beweisen dafür sei nur der zwingendste angeführt, der darin liegt, daß sowohl nach der alkalischen<sup>1)</sup>, als auch nach der sauren<sup>2)</sup> Verseifung in einem an schwerem Sauerstoff reichen Wasser das schwere Sauerstoffatom sich nicht im Alkohol findet, also in die Säure eingetreten sein muß.

Noch nicht vollkommen geklärt ist dagegen der Mechanismus des Vorganges. Neuere Untersuchungen, besonders von Hinshelwood und Mitarbb.<sup>3)</sup> sowie von Ingold und Mitarbb.<sup>4)</sup> haben aber wesentlich zu seiner Aufklärung beigetragen, und zwar vor allem durch folgende drei Befunde:

1) Die Aktivierungsenergie wird erniedrigt durch Substituenten, welche Elektronen anziehen und erhöht durch solche, welche Elektronen abstoßen. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich um saure oder alkalische Verseifung handelt.

2) Die durch Einführung verschiedener *para*-Substituenten in den Benzoesäureester hervorgerufenen Änderungen in den Aktivierungsenergien (E) liegen bei saurer und alkalischer Verseifung nicht nur in der gleichen Richtung, sondern stehen auch immer in dem gleichen Verhältnis ( $\Delta E_{\text{saure}} = \alpha \Delta E_{\text{alkalisch}}$ ).

3) Im Gegensatz zu den Aktivierungsenergien, die für die saure Verseifung wesentlich größer sind, als für die alkalische, sind die Mittelwerte der Aktionskonstanten in der Arrheniusschen Formel in beiden Fällen ziemlich die gleichen.

Hauptsächlich aus den unter 1) und 3) angeführten Versuchsergebnissen schloß Hinshelwood — sicher mit Recht —, daß die saure und die alkalische Verseifung nach analogen Reaktions-Mechanismen ablaufen. Da nun die saure Verseifung unbedingt ein Molekül Wasser erfordert, muß nach ihm deshalb Wasser auch an der alkalischen Verseifung beteiligt sein<sup>5)</sup>, ob-

<sup>1)</sup> Polanyi u. Szabo, Trans. Faraday Soc. **30**, 508 [1934].

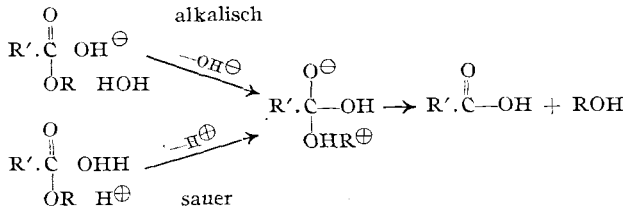
<sup>2)</sup> Datta, Day u. Ingold, Journ. chem. Soc. London **1939**, 838.

<sup>3)</sup> Newling u. Hinshelwood, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1360; Hinshelwood, Laidler u. Timm, ebenda **1938**, 857; Timm u. Hinshelwood, ebenda **1938**, 862; Tommila u. Hinshelwood, ebenda **1938**, 1801.

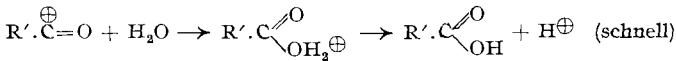
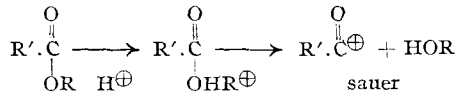
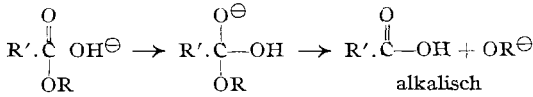
<sup>4)</sup> Ingold u. Rothstein, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1217; Ingold u. Nathan, ebenda **1936**, 222.

<sup>5)</sup> Darauf nimmt ein von B. Eistert („Tautomerie u. Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 115) aufgestellter Mechanismus, der sonst dem von H. benutzten ähnlich ist, keine Rücksicht.

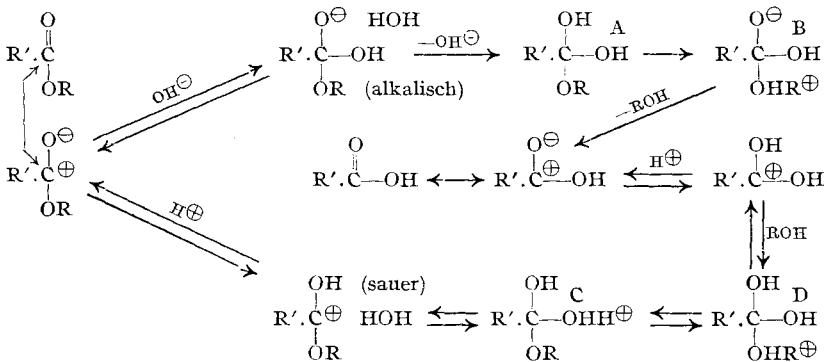
gleich die letztere auch ohne Mitwirkung von Wasser formuliert werden könnte. Folgender, zuerst von Lowry aufgestellter Plan, dessen Hinshelwood sich bedient, wird den Tatsachen im allgemeinen gut gerecht:



Ein neuerdings von Datta, Day und Ingold<sup>2)</sup> bevorzugter Mechanismus, leuchtet schon wegen der Nichtbeteiligung von Wasser an der die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktion viel weniger ein:



Der von Hinshelwood zugrundegelegte Mechanismus erfaßt allerdings die einzelnen Etappen der Reaktion noch nicht genügend. Wir ersetzen ihn deshalb durch das folgende Schema:



Der erste Schritt besteht in einer Auflockerung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, also in einer Verschiebung der Mesomerie in Richtung auf die Zwitterion-Form. Alsdann addiert bei der alkalischen Verseifung

das nunmehr positiv aufgeladene Kohlenstoffatom ein Hydroxylion, während bei der sauren Verseifung das negative Sauerstoffatom ein Proton bindet. Gleichzeitig damit wirkt die übrig bleibende entgegengesetzte Ladung des aufgelockerten Estermoleküls auf ein Wassermolekül dank dessen Dipolcharakter anziehend und bindet es; bei der sauren Verseifung also an das positive Kohlenstoffatom und bei der alkalischen Verseifung an den negativen Sauerstoff, hier unter Abstoßung des Hydroxylions. — Dieser Vorgang bestimmt wahrscheinlich das Tempo der Reaktion.

Der größte Teil der Aktivierungsenergie dient offenbar dazu, die Auflockerung der Carbonylgruppe so weit zu treiben, daß das Energieniveau hoch genug liegt, um diese Bindung eines Wassermoleküls zu ermöglichen. Daß durch Elektronen anziehende Substituenten der Carbonyl-Kohlenstoff stärker positiv, und die Aktivierungsenergie mithin herabgesetzt wird, leuchtet ein.

Die in unserem Schema angenommene Wanderung eines Protons von dem einen zum anderen Sauerstoffatom unter Bildung eines Oxonium-Ions ( $A \rightarrow B$ ) oder unter wechselseitiger Umwandlung zweier Oxonium-Ionen ineinander ( $C \rightleftharpoons D$ ) erfolgt wahrscheinlich intramolekular über einen Zwischenzustand mit „Wasserstoffbrücke“ („hydrogen bond“).

Jeder Verseifungsmechanismus muß natürlich auch für den umgekehrten Vorgang der Esterbildung gelten. Daß diese Bedingung hier erfüllt ist, ist aus dem Schema, das auch die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen verständlich macht, ohne weiteres ersichtlich.

Wenn der Mechanismus der Verseifung von uns richtig erfaßt war, konnte es gelingen, die eine oder andere Zwischenstufe durch geeignete Reaktionen abzufangen oder nachzuweisen. Besonders gilt dies wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit für die im Verlaufe der sauren Verseifung auftretenden Carbeniumkationen. Ebenso aber auch für das die vorletzte Stufe beider Reaktionsverläufe bildende Zwitterion, weil es ebenfalls ein dreibindiges positiv geladenes Kohlenstoffatom enthält. Die Lebensdauer dieses Zwitterions ist allerdings nur sehr gering. Mit seiner Stabilisierung durch Elektronenausgleich zur Säure tritt aber auch in der Lage der Atome zueinander eine Änderung ein, und deshalb erfordert sie immerhin eine gewisse, wenn auch außerordentlich kurze Zeit, die zum Nachweis dieser Zwischenstufe jedoch ausreichen kann.

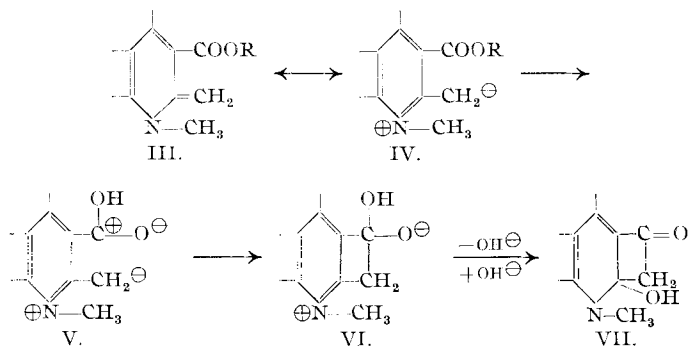
Zwei, gelegentlich unserer Arbeiten der letzten Zeit gemachte Beobachtungen scheinen uns zu beweisen, daß dieser Nachweis tatsächlich möglich ist.

Bei der einen handelt es sich um eine im alkalischen Medium außerordentlich leicht eintretende merkwürdige Umwandlung, welche die Pyridonmethide (III) gleichzeitig mit der Verseifung einer Carboxäthylgruppe erleiden und die, wie wir<sup>6)</sup> durch eine eingehende Untersuchung sicherstellen konnten, zu einem eigentümlichen bicyclischen System (VII) führt.

Berücksichtigt man, daß die Pyridonmethide (III) sehr häufig auch nach der anderen Grenzformel der Mesomerie mit einer negativen Ladung

<sup>6)</sup> Mumm u. Petzold, A. 536, 1 [1938].

der Methylengruppe (IV) reagieren, so erkennt man aus folgender Formelreihe, daß dem Zwitterion, welches die letzte Zwischenstufe unseres Verseifungsschemas (gemäß Formel V) bildet, die Möglichkeit geboten ist, sich das seinem positiven Carbonyl-Kohlenstoffatom fehlende Elektronenpaar, statt wie gewöhnlich vom Nachbar-Sauerstoff, von der benachbarten Methylengruppe zu holen (V→VI). Dadurch wird dann aber diese Zwischenstufe fixiert und das Reaktionsprodukt durch eine leicht verständliche Wanderung eines Hydroxylions (VI→VII) schließlich völlig stabilisiert.



Da nun die Entstehung derartiger bicyclischer Stoffe (VII), deren Formel wir durch zahlreiche Reaktionen bewiesen haben, aus Pyridon-methiden (III) kaum anders gedeutet werden kann, als durch die obige Formelreihe, liegt darin zugleich ein Beweis für die Richtigkeit des von uns aufgestellten Verseifungsschemas.

Die andere Beobachtung machten wir gelegentlich unserer Arbeiten über die Theorie der Allyl-Umlagerung<sup>7)</sup>. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß, während der Äthylallyl-äther des *o*-Kresotinsäure-methylesters mit geradkettigem ungesättigtem Rest bei der alkalischen Verseifung glatt in die zugehörige Säure übergeht, bei der isomeren Verbindung (VIII) mit verzweigtem Äthylallyl-Rest am Sauerstoff dieser im Augenblick der Verseifung unter Bildung der 2-Oxy-3-methyl-5-äthylallyl-benzoesäure (XIII) an das *para*-Kohlenstoffatom wandert.

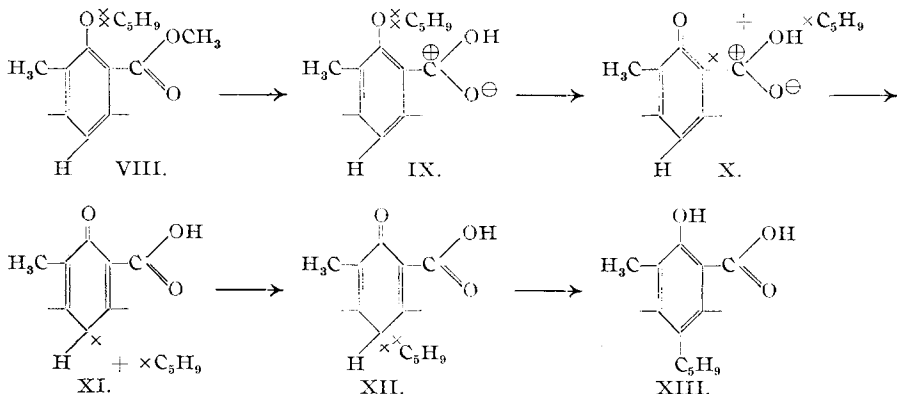
Auch für diesen Reaktionsverlauf gibt unser Verseifungsschema die Erklärung und findet in ihm daher eine weitere Stütze.

Das positiv geladene Carbonyl-Kohlenstoffatom des als letzte Zwischenstufe auftretenden Zwitterions (in Formel IX) übt doch seine Elektronen anziehende Wirkung nicht nur auf den benachbarten Sauerstoff, sondern auch auf die Substituenten im Kern aus, umgekehrt wie bei den Versuchen der englischen Forscher polare Gruppen im Kern die Verseifung der Estergruppe beeinflußten.

Dieses Bestreben des positiven Kohlenstoffs, Elektronen anzuziehen, muß aber notwendigerweise die Bindung des Äthylallyl-Restes an den Sauerstoff lockern und kann dazu führen, daß dieser, zumal wenn er, wie derjenige mit verzweigter Kette, ohnehin nicht sehr fest gebunden ist, als Radikal abgespalten wird.

<sup>7)</sup> Mumm, Hornhardt u. Diederichsen, B. **72**, 100 [1939]; Mumm u. Diederichsen, B. **72**, 1523 [1939].

Inzwischen geht der Verseifungsprozeß unter Stabilisierung der zwitterionigen letzten Zwischenstufe zur Carboxylgruppe (X→XI) zu Ende, was die Verdrängung des bei der Spaltung zurückgebliebenen einsamen Elektrons (durch das Zeichen  $\times$  gekennzeichnet) von seinem vorläufigen Platz an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom<sup>8)</sup> in die *meta*-Stellung dazu zur Folge hat. Schließlich vereinigen sich die beiden Radikale wieder und das so entstandene Produkt (XII) lagert sich in seine tautomere Form (XIII) um:



### 314. O. Kruber: Über die Aufspaltung heterocyclischer Verbindungen des Steinkohlenteers.

(Berichtigung der gleichlautenden Veröffentlichung von R. Weißgerber und Chr. Seidler\*.)

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]  
(Eingegangen am 18. September 1939.)

Die genannten Verfasser teilen mit (S. 2090), daß sich bei ihren Versuchen Diphenylenoxyd bei 300° und darüber als beständig gegen Ätzkali erwiesen hätte. Diese Angabe beruht auf einem Irrtum. Diphenylenoxyd wird selbstverständlich bei Temperaturen von etwa 250° an, wie schon G. Krämer und R. Weißgerber<sup>1)</sup> zeigten, von Ätzkali zu *o,o'*-Dioxydiphenyl aufgespalten.

Die irrije Angabe wurde inzwischen praktisch durch die Aufspaltung von homologen Diphenylenoxyden<sup>2)</sup> und 2.3-Benzo-diphenylenoxyd<sup>3)</sup> mit Ätzkali widerlegt. Die Berichtigung erfolgt nur, weil versucht wird, diesen Irrtum patentrechtlich auszuwerten.

<sup>8)</sup> Die punktierten Striche bedeuten einelektronige Bindungen.

\* ) B. 60, 2088 [1927].

<sup>1)</sup> B. 34, 1662 [1901]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 130679 (A.-G. für Teer- und Erdölindustrie). <sup>2)</sup> O. Kruber, B. 65, 1391 [1932].

<sup>3)</sup> O. Kruber, B. 70, 1558 [1937].