

## Untersuchung der alkalischen Hydrolyse des Benzoesäurebenzylesters in Wasser-Äthanol 1:1

F. Mansilla, P. Martinez und J. Sancho

Chemische Forschungsabteilung der C.S.I.C. und der Autonomen Universität Madrid

(Z. Naturforsch. 29 a, 1697–1698 [1974]; eingegangen am 21. August 1974)

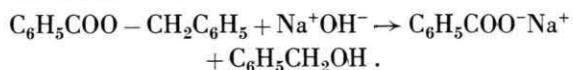
*Study of the Basic Hydrolysis of Benzyl Benzoate in Water-Ethyl Alcohol 1:1*

By using a conductometric method, the kinetics of the basic hydrolysis of benzyl benzoate in water-alcohol medium has been investigated. The second order rate constant follows the equation  $K = A \exp \{-E/R T\}$  with  $A = 1.35 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  and  $E = 14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . A reaction mechanism is postulated, which is consistent with the experimental data.

Die hydrolytische Spaltung einer Reihe von Benzoesäureestern ist bereits untersucht worden<sup>1–4</sup>, die des Benzoesäurebenzylestes hat man jedoch noch nicht erforscht. Dieser Ester ist in Wasser unlöslich. Als geeignete Lösungsmittel sind die Mischungen Dioxan-Wasser<sup>5</sup> und Äthanol-Wasser vorgeschlagen worden.

Verschiedene Versuche haben gezeigt, daß die Mischung Äthanol-Wasser im Verhältnis 1:1 für die konduktometrische Erfassung des hydrolytischen Vorgangs am besten geeignet ist. Eine größere Alkoholmenge setzt die DK des Mediums stark herab, weshalb sich die elektrische Leitfähigkeit während des Prozesses wenig ändert, und eine größere Wassermenge erschwert die Löslichkeit des Benzoesäurebenzylestes.

Die hydrolytische Spaltung kann folgendermaßen formuliert werden:



Die Gesamtleitfähigkeit des Reaktionssystems nimmt mit der Zeit ab, da während des Prozesses  $\text{OH}^-$ -Ionen verschwinden und langsamere  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ -Ionen an ihre Stelle treten.

Die Konzentration ( $x$ ) des zersetzen Esters kann durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung am Anfang ( $\chi_0$ ) und zu verschiedenen Zeiten ( $\chi$ ), und durch Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit  $A_{\text{OH}^-}$  und  $A_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}$  nach der Gleichung

$$x = \frac{(\chi_0 - \chi) \cdot 10^3}{A_{\text{OH}^-} - A_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}} \text{ val/l} \quad (1)$$

ermittelt werden. Zur Messung wurde ein Beckmann-Konduktometer, Modell RC 16 BZU, mit Leitfähigkeitszellen der Zellkonstanten  $K = 0,1$  benutzt. Die verwendeten Reagenzien waren: Benzoesäure-

benzylester, Natriumbenzoat, absoluter Alkohol und Natriumhydroxid 0,1 N „Titrisol“, alle p. A. von Merck. Die  $\text{NaOH}$ - und Ester-Konzentrationen waren etwa  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ , also hinreichend niedrig, um die Kinetik bequem zu verfolgen und das Kohlrauschsche Gesetz richtig anwenden zu können. Die Arbeitstemperaturen waren 20, 30 und 40 °C bei Benutzung von Ultrathermostaten Colora, Modell NB/DS-1268, deren Temperaturkonstanz 0,05 °C betrug.

Die alkalische Hydrolyse von Estern folgt dem Zeitgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung:

$$\log \frac{a-x}{b-x} = \log \frac{a}{b} + \frac{(a-b)Kt}{2,303}. \quad (2)$$

Zur Bestimmung von  $K$  wurde eine Ausgleichsrechnung durchgeführt. Der Fehler der  $K$ -Werte ist kleiner als 2%.

Aus den bei den drei Temperaturen erhaltenen  $K$ -Werten wurde die Aktivierungsenergie  $E$  und die Aktionskonstante  $A$  der Arrheniusschen Gleichung

$$K = A \exp \{-E/R T\} \quad (3)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Die Genauigkeit dieser Werte beträgt 99%.

Zur Berechnung der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  diente die Gleichung

$$A = e(kT/h) \exp \{\Delta S^\ddagger / R\}. \quad (4)$$

der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten. Der mittlere Fehler des  $\Delta S^\ddagger$ -Wertes ist etwa 1%.

In der Tabelle findet man die kinetisch-thermodynamischen Werte. In Abb. 1 ist die graphische Darstellung der hydrolytischen Spaltung bei den drei untersuchten Temperaturen wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt die entsprechende Arrheniussche Gerade.

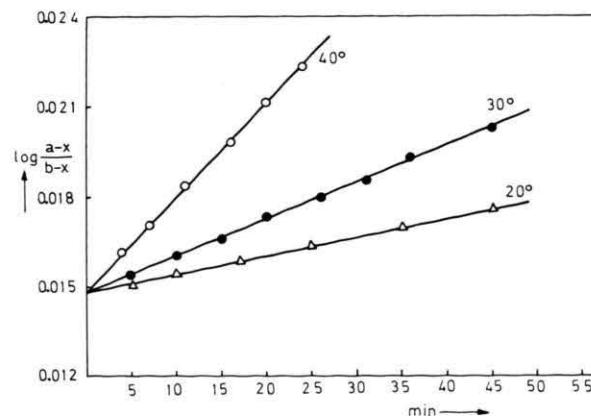


Abb. 1.

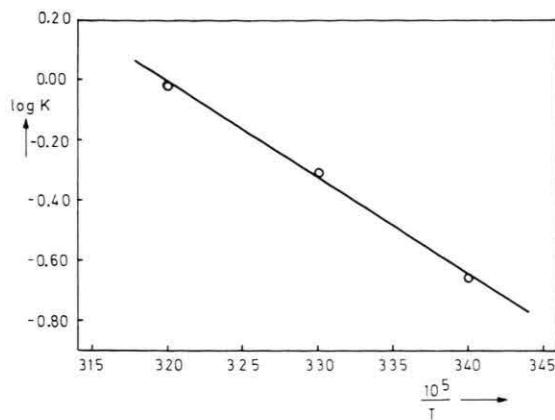


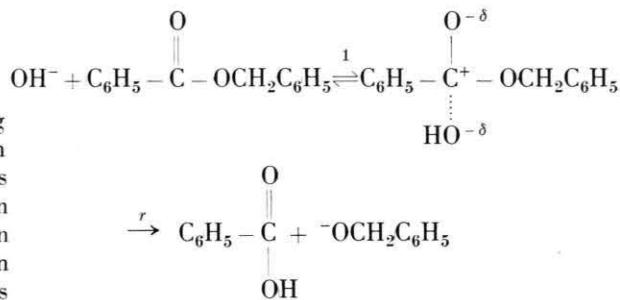
Abb. 2

Der stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Wert legt die Vermutung eines stark polaren, hochstrukturierten, aktivierte Komplexes nahe, was auf einen  $B_{ac}\ 2$ -Mechanismus hindeutet. Dieser Mechanismus besteht aus einem ersten, langsameren, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Typus  $S_N2$  (der in einem nukleophilen Angriff des  $\text{OH}^-$ -Ions auf die Carboxylgruppe des

Tab. 1. Alkalische Hydrolyse des Benzoesäurebenzylesters in Wasser-Äthanol 1:1.

$T$ (°C)	$K$ (1 Mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	
20,0	0,219	$E = 14,50 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ,
30,0	0,487	$A = 1,35 \cdot 10^{10} \text{ l Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,
40,0	0,944	$\Delta S^\ddagger = -14,2 \text{ cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ .

Esters besteht und die Kinetik zweiter Ordnung des Gesamtprozesses erklärt) und einer zweiten, schnelleren Trennung des  $C_6H_5 - CH_2O^-$ -Restes:



<sup>1</sup> J. Waschkuhn, J. Pharm. Sci. **59**, (6) 779 [1970].

<sup>2</sup> M. Karfanto, C. R. Acad. Sci. Paris **259**, (7) 2803 [1964].

<sup>3</sup> Z. S. Chaw u. A. Fischer, J. Chem. Soc. (B) **1971**, 1818.

<sup>4</sup> A. A. Humfray u. J. J. Lian, J. Chem. Soc. (B) **1967**, 468.

<sup>5</sup> E. Tommila, Snomen Kemistilehti, B **40**, 212 [1967].

<sup>6</sup> J. R. Robinson, Amer. Chem. **39**, 1178 [1967].