

Mittheilungen.

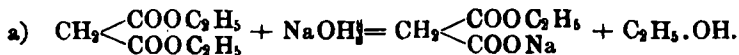
250. Heinrich Goldschmidt und Victor Scholz: Ueber Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse des Malonsäure-diäthylesters.

(Eingegangen am 16. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

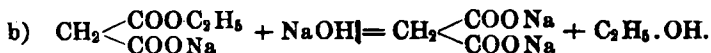
Die Versuche, die hier mitgetheilt werden sollen, sind ein Theil einer Arbeit, die bereits im Sommer 1901 zum Abschluss gelangte. Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen von H. Goldschmidt und L. Oslan über die Affinitätsgrösse des Acetessigesters¹⁾ und behandelt ausser dem Malonester noch den Acetessigsäuremethylester, Aethyl- und Diäthyl-Acetessigesters, sowie den Salicylsäuremethylester. Da kürzlich Hr. Vorländer²⁾ eine Mittheilung über die Affinitätsgrösse des Malonesters veröffentlicht hat, möchten wir unsere Versuche über diesen Gegenstand nicht länger zurückhalten. Sie haben ausschliesslich Bezug auf die wässrige Lösung des Esters.

Die von uns angewandte Methode war dieselbe, wie sie in der oben citirten Arbeit über Acetessigesters zur Anwendung kam. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester wurde gemessen, und aus den Abweichungen von dem normalen Reactionsverlauf, wenn solche nachweisbar waren, wurde die Affinitätsgrösse des Esters berechnet. Treten solche Abweichungen nicht auf, so war die Affinitätsgrösse gleich Null, d. h. der Ester zeigte in wässriger Lösung keine sauren Eigenschaften.

Da Malonsäure eine zweibasische Säure ist, so muss die Verseifung des Diäthylesters in zwei Stufen vor sich gehen. Zunächst wird ein Salz des Monoäthylesters gebildet:



Dieses Salz wird dann zu einem Malonat weiter verseift:



Verseift man also Malonsäureester mit zwei Mol. eines Alkalis, so wird im Beginn der Reaction überwiegend der unter a) angeführte

¹⁾ Diese Berichte 32, 3390 [1899]; 33, 1140 [1900].

²⁾ Diese Berichte 36, 268 [1903].

Process verlaufen, später gehen die Reactionen a) und b) neben einander vor sich, zum Schluss ist die Reaction b) allein vorhanden. Wie die Reaktionsgeschwindigkeiten unter solchen Verhältnissen zu berechnen sind, hat Knoblauch¹⁾ an dem Fall der Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters gezeigt.

In dem Fall des Malonsäurediäthylesters liegen nun die Verhältnisse insofern günstig für die Untersuchung, als die beiden Reaktionsstufen a) und b) mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich gehen. Diese Geschwindigkeiten verhalten sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, ungefähr wie 100 zu 1. Man kann daher den Reaktionsverlauf a) gerade so untersuchen, wie die Verseifung des Esters einer einbasischen Säure, indem man gleiche Moleküle Ester und Base aufeinander wirken lässt. Zeigt nun der Malonsäureester saure Eigenschaften, so wird dadurch ein Theil des Alkalis gebunden und der zeitliche Verlauf der Verseifung wird dann nicht durch die Geschwindigkeitsgleichung für Reactionen zweiter Ordnung ausgedrückt werden, sondern er wird sich mehr dem einer Reaction erster Ordnung nähern, wie dies beim Acetessigester der Fall ist. Ist hingegen der Malonsäureester in wässriger Lösung nicht mit irgendwelchen merklichen sauren Eigenschaften begabt, so wird die Gleichung für Reactionen zweiter Ordnung gelten, was dann namentlich erkennbar wird, wenn die Concentrationsverhältnisse verändert werden.

Zunächst seien die Versuche über die Verseifung des malonäthylestersauren Kaliums mitgetheilt. Dieses Salz wurde nach den Angaben von M. Freund²⁾ aus Malonsäureester und alkoholischem Kali bereitet. Die Analyse bewies die Reinheit des Präparates.

Ber. K 22.98. Gef. K 23.0.

Die zu den Verseifungsversuchen verwandte Natronlauge wurde, wie bei allen übrigen Versuchen aus metallischem Natrium nach der Vorschrift von E. Cohen³⁾ dargestellt. Die Versuchstemperatur war hier, wie immer, 25°. Es wurden Lösungen des Salzes und der Lauge hergestellt, welche die doppelte Normalität von denjenigen besaßen, welche für die einzelnen Versuchsreihen gewünscht wurden. Hatten diese Lösungen im Thermostaten die Temperatur 25° angenommen, so wurden sie vermischt. Nach passenden Intervallen wurden Proben herauspipettirt, die in überschüssige $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure eingetragen wurden. Der Salzsäureüberschuss wurde mit $\frac{1}{10}$ -n.-Baryt und Phenolphthalein zurücktitrirt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Normalität der Lösungen zu Beginn, a—x die Normalität nach der Zeit t. k ist

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 96. ²⁾ Diese Berichte 17, 9 [1884].

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 37, 72.

die Geschwindigkeitsconstante, nach der Gleichung für die Reactionen zweiter Ordnung berechnet. Die Concentrationen für Salz und Alkali waren hier stets gleich gross. Die Zeiteinheit war die Minute.

Tabelle 1.

a = 0.05		
t	a-x	k
3.1	0.0417	1.28
7.1	0.0349	1.21
12.15	0.0280	1.29
20	0.0211	1.37
30	0.0165	1.35
45.5	0.0122	1.36
65	0.0101	1.22
85	0.0082	1.20
		Mittel 1.29

Tabelle 2.

a = 0.05		
t	a-x	k
3.05	0.0419	1.27
7.05	0.0341	1.32
12	0.0279	1.32
20	0.0214	1.34
30	0.0165	1.35
45	0.0122	1.38
66	0.0087	(1.43)
85	0.0077	1.29
		Mittel 1.32

Tabelle 3.

a = 0.025		
t	a-x	k
5.05	0.0216	1.25
10	0.0191	1.23
20	0.0154	1.25
35	0.0119	1.26
55	0.0096	1.24
90	0.0067	1.21
150	0.0046	1.21
		Mittel 1.24

Tabelle 4.

a = 0.025		
t	a-x	k
5	0.0218	1.22
10	0.0191	1.24
20	0.0156	1.21
30	0.0130	1.23
35	0.0120	1.24
180	0.0037	.27
		Mittel 1.24

Als Mittel aus allen Reihen findet man
k = 1.27.

Hier sei auch noch ein Versuch mitgeteilt, der zeigt, dass bei der Verseifung des Malonesters mit Natron (gleiche Moleküle) fast ausschliesslich das Salz des sauren Esters gebildet wird und keine nennenswerthe Menge an malonsaurem Salz. Aequimolekulare Lösungen von Malonsäurediäthylester und Natron wurden vermischt und eine Stunde sich selbst überlassen. Diese Zeit ist nach den später mitzutheilenden Versuchen ausreichend, um die gesammte Natronmenge umzusetzen. Die Lösung muss, wenn der Process nach der Gleichung a verläuft, nur das Natriumsalz des Monoäthylesters enthalten. Nun wurde noch einmal Natronlauge, einem Mol. entsprechend, zugefügt. Die Lösung war dann 0.025-n. an freiem Natron und ebensoviel Natron war als Salz, entweder $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COONa} \end{cases}$ allein oder gemischt

mit $\text{CH}_2(\text{COO Na})_2$, vorhanden. In letzterem Fall musste noch unveränderter Malonsäureester anwesend sein. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tabelle 5.

t	a-x	k
10	0.0187	1.35
15	0.0171	1.23
30	0.0126	1.31
40	0.0109	1.29
60	0.0086	1.23
90	0.0064	1.29

Mittel 1.27

Der Verlauf dieser Verseifung zeigt deutlich, dass die Lösung nach dem Verbrauch des ersten Natronmoleküls fast ausschliesslich das Salz $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{COO C}_2\text{H}_5 \\ \text{COONa} \end{matrix}$ enthielt.

Der Malonsäureester, den wir bei unserer Arbeit benutzten, war ein Kahlbaum'sches Präparat. Es wurde durch mehrmalige Fractionirung bei vermindertem Druck gereinigt. Die Hauptmasse ging bei 12—13 mm Druck bei 88—90° über. Eine Verseifungsprobe mit titrierter Barytlösung ergab, dass ein reines Präparat vorlag. Zunächst versuchten wir, die Verseifungsgeschwindigkeit in einer Lösung zu bestimmen, die an Ester und Natron 0.1-n. war. Es zeigte sich aber, dass bei dieser Wahl der Concentrationen die Verseifung fast momentan verlief. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Malonesters ist also sehr gross. Um sie messen zu können, mussten wir zu viel geringeren Concentrationen übergehen. Die grösste Concentration, die wir anwandten, war 0.005-n. Es ging nicht an, einzelne Proben aus einem grösseren Reaktionsgemisch herauszupipettiren; vielmehr musste jede Probe einzeln gemischt werden (200—400 ccm je nach der Concentration). Nach Ablauf der bestimmten Zeit wurde rasch ein Ueberschuss an $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure¹⁾ eingegossen und der Ueberschuss mit Ammoniak, mit *p*-Nitrophenol oder besser mit nach Kubel und Tiemann bereiteter Lakmuslösung als Indicator zurücktitrirt. Zur Fixirung des Endwerthes wurde vorher mit titrierter Essigsäure und Ammoniak eine Normalfarbe eingestellt, mit welcher die Proben verglichen werden konnten. Es war nicht möglich, Baryt zur Titration zu verwenden, weil starke Basen zu rasch auf den noch vorhandenen Malonester einwirkten.

¹⁾ Es wurde festgestellt, dass Salzsäure wässrige Lösungen des Esters nur sehr langsam verseift. Ebenso konnte eine merkliche Verseifung der wässrigen Lösungen selbst nach mehrstündigem Stehen nicht nachgewiesen werden.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Tabelle 6.

a = 0.005

t	a-x	k
1	0.00319	113.5
2	0.00247	102.4
3	0.00201	99.1
4	0.00163	102.9
6	0.00129	95.9
10	0.00099	81.2

Tabelle 7.

a = 0.005

t	a-x	k
1	0.00322	110.5
2	0.00241	107.2
3	0.00198	101.7
4	0.00168	98.8
6	0.00128	96.9
9	0.00097	92.3

Tabelle 8.

a = 0.005

t	a-x	k
1	0.00321	111.5
2	0.00242	106.6
3	0.00192	106.9
4	0.00165	101.5
6	0.00130	94.9
10	0.00089	92.4
16	0.00064	85.2

Tabelle 9.

a = 0.005

t	a-x	k
1	0.00324	108.6
2	0.00237	111.0
3	0.00199	100.9
4	0.00163	102.9
6	0.00128	96.9
10	0.00079	106.6
20	0.00049	92.0

Die bis jetzt mitgetheilten Reihen, die alle einer Concentration entsprechen, sind nach der Formel für Reactionen zweiter Ordnung

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

berechnet. Die Constanten zeigen eine Tendenz, mit dem Fortschreiten der Reaction zu fallen. Um zu sehen, ob die obige Formel hier angewandt werden kann, war es nöthig, mehr Versuche mit anderen Concentrationsverhältnissen anzustellen. Während bei den obigen Versuchen je 200 ccm Mischung für jede Einzelprobe verwandt wurden, kamen in der Reihe 10 400 ccm zur Anwendung.

Tabelle 10.

a = 0.0025

t	a-x	k
1	0.00195	112.8
2	0.00159	113.2
3	0.00140	104.8
4	0.00123	103.2
6	0.00105	92.1
10	0.00075	93.3

In den folgenden Versuchsreihen sind ungleiche Concentrationen von Ester und Natron angewandt. Bedeutet a die Concentration des

einen, b die des andern Stoffes, so lautet die zur Anwendung kommende Gleichung für Reactionen zweiter Ordnung:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \left(\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right).$$

Tabelle 11.

Concentration des Esters (b)
= 0.0025.
Concentration des Natrons (a)
= 0.005.

t	b-x	k
1	0.00149	116.6
2	0.00110	97.8
3	0.00083	92.1
4	0.00061	93.5
5	0.00051	86.5

Tabelle 12.

Concentration des Esters (a)
= 0.005.
Concentration des Natrons (b)
= 0.0025.

t	b-x	k
1	0.00151	113.4
2	0.00104	106.4
3	0.00075	105.1
4	0.00057	99.1
10	0.00017	82.4

Die Aenderung der Concentration war demnach von keinem Einfluss auf die Constanten. Die Reaction verläuft also, wenn man von dem nicht bedeutenden Gang, den die Constanten zeigen, als solche von zweiter Ordnung. Die Anfangsconstanten zeigen, unabhängig von der Concentration, stets nahezu denselben Werth.

Da Malonsäureester in alkoholischer Lösung unzweifelhaft eine Natriumverbindung giebt, schien es uns möglich, dass vielleicht der bei der Verseifung abgespaltene Alkohol die Schuld an der Verlangsamung der Reaction trägt. Wir stellten darum eine Versuchsreihe an, bei der ausser Malonsäureester und Natron noch eine äquivalente Menge Alkohol in der Lösung vorhanden war. Indessen zeigte sich hierbei keine merkliche Beeinflussung des Reactionsverlaufs.

Tabelle 13.

Concentration des Esters = 0.005.
» » Natrons = 0.005.
» » Alkohols = 0.005.

t	a-x	k
1	0.00321	110.1
2	0.00243	105.8
3	0.00195	104.3
4	0.00168	98.8
6	0.00128	96.9
10	0.00089	92.4

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, um den Einfluss zu untersuchen, den die Anwesenheit eines an der Reaction nicht theiligten Elektrolyten auf die Geschwindigkeit ausübt. Als Elektrolyt wurde Kochsalz angewendet.

Tabelle 14.

Concentration des Esters	=	0.0025.
» » Natrons	=	0.0025.
» » Chlornatriums	=	0.0025.
t	a - x	k
1	0.00195	112.8
2	0.00159	114.5
3	0.00140	104.8
4	0.00124	101.4
6	0.00104	93.6.

Der Kochsalzzusatz war also, wie zu erwarten, ohne merklichen Einfluss.

Schliesslich ergab es sich als höchst wahrscheinlich, dass das Fallen der Constanten, das ja an und für sich nicht bedeutend ist, einen rein äusserlichen Grund hatte. Wir titriren hier eine schwache Säure, die Malonäthylestersäure mit Ammoniak, einer schwachen Base. In Folge der Hydrolyse des Ammoniumsalzes wird der Neutralisationspunkt unscharf werden. Die Hydrolyse wird um so stärker werden, je weiter die Verseifung fortgeschritten ist, da bei der Titration mit Ammoniak immer mehr Ammoniumsalz gebildet wird, das durch seine Ionen auf die Säure schwächend einwirkt. Die Uebergangsfarbe wird sich eher einstellen, und man findet so einen geringeren Verseifungsgrad als der Wirklichkeit entspricht. Dies liess sich experimentell zeigen, indem wir Malonester und Natron bei Anwesenheit von malonäthylestersaurem Kalium auf einander reagiren liessen und die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmten. Bei einer Concentration von 0.005 für Ester und Natron und einem Zusatz von 0.005 des Estersalzes fanden wir nach einer Minute $k = 106.7$, bei einem Zusatz von 0.01 Estersalz $k = 104.4$. Die weiteren Werthe stellten sich noch viel niedriger ein. Irgend einen Einfluss des Salzzusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit darf man nicht annehmen. Sonst müsste ja die Herabsetzung der Geschwindigkeit durch den Zusatz, der grösser ist als die Salzmenge, die sich beim Verseifungsprocess bildet, in diesen letzten Versuchen eine viel grössere sein. Ganz ausgeschlossen ist es, dass das Fallen der Constanten etwa einen abnormen Reaktionsverlauf, wie bei Acetessigester, andeutet. In einem solchen Falle müssten die Constanten im Fortgang der Umsetzung nicht fallen, sondern steigen.

Vergleicht man die Tabellen 6—14, so ergibt es sich, dass die Anfangsconstanten in allen neun Versuchsreihen gleich gross sind, wie immer auch die Concentrationsverhältnisse geändert werden. Die Verseifung des Malonesters ist also wirklich eine Reaction zweiter Ord-

nung. Die Geschwindigkeitsconstante ergibt sich aus dem Mittel der Anfangswerthe:

$$k = 112.4.$$

Aus der Unabhängigkeit der Constanten von der Concentration folgt aber, dass Malonsäureester in wässriger Lösung keine irgendwie merklichen sauren Eigenschaften besitzen kann. Wenn Malonsäureester unter diesen Umständen überhaupt eine elektrolytische Dissociation erleidet, so kann dieselbe nicht sehr verschieden von der des Wassers sein. Die Werthe aber, die Vorländer aus seinen Leitfähigkeitsbestimmungen ableitet, sind unzweifelhaft viel zu hoch. Nach ihm wäre die Affinitätsgrösse des Esters rund 1×10^{-6} , also beträchtlich grösser als die des Acetessigesters, die von Goldschmidt und Oslan zu 2×10^{-11} gefunden wurde. Die Abnormitäten im Verseifungsverlauf müssten also noch viel schärfer wahrnehmbar sein, als bei der Verseifung des Acetessigesters, was aber durch die hier mitgetheilten Versuche widerlegt ist. Wäre Vorländer's Zahl richtig, so würde sich die hydrolytische Constante des Natriummalonsäureesters zu ca. 1.3×10^{-6} ergeben. In den Versuchen mit der Concentration 0.0025 für Ester und Natron, bei denen die Hydrolyse die günstigsten Bedingungen findet, wären unter diesen Umständen nur 7 pCt. des Esters und des Natrons in Freiheit, der Rest wäre als Natriummalonsäureester in der Lösung enthalten. Selbstverständlich müsste unter solchen Verhältnissen die Reaction ganz anders verlaufen als beobachtet wurde.

Was nun die Ursache des Fehlers in Vorländer's Leitfähigkeitsmessungen anbelangt, so ist zunächst zu berücksichtigen, dass nach Walker's¹⁾ Untersuchungen derartige Bestimmungen an sehr schwachen Elektrolyten unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden müssen. Es liesse sich aus der chemischen Literatur der letzten Jahre manches Beispiel anführen, wie unrichtig Leitfähigkeiten schwacher Elektrolyte bestimmt wurden. Hier sei nur auf die anfängliche unrichtige Angabe über die Affinitätsgrösse des Acetessigesters hingewiesen, die der Eine von uns mit L. Oslan auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen veröffentlichte²⁾. Speciell bei Estern kommt dann noch dazu, dass diese beim Auflösen in Wasser im Anfang eine, wenn auch kleine Verseifung erleiden müssen. Malonester mit seiner grossen Verseifungsconstante wird durch die im Wasser enthaltenen Hydroxytionen etwas angegriffen werden. Diese Verseifung wird natürlich rasch einem Geschwindigkeitsminimum zustreben, da durch die entstehende Säure die Dissociation des Wassers zurückge-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137.

²⁾ Diese Berichte 32, 3390 [1899].

drängt wird¹⁾. Da, wie oben erwähnt ist, der Malonsäureester durch Salzsäure äusserst langsam verseift wird, so wird die entstandene Malonäthylestersäure die weitere Verseifung nur in ganz geringem Grade weiterführen, sodass selbst nach längerer Zeit die entstandene Säure durch eine gewöhnliche Titirung nicht messbar ist. Auf die Leitfähigkeit der Lösung aber wird sie einen merklichen Einfluss ausüben.

Wenn hier an den Anschauungen und Versuchen Hrn. Vorländer's, soweit sie sich auf die wässrigen Lösungen des Malonesters beziehen, Kritik geübt werden musste, so ist dagegen hervorzuheben, dass seine Arbeiten über die Existenz des Natriummalonsäureesters in alkoholischer Lösung vollständig beweisend sind. Von seiner Methode, den Grad der Salzbildung in alkoholischer Lösung mittels der Inversionsgeschwindigkeit des *l*-Menthons zu messen, sind sicher noch wichtige Aufschlüsse über Gleichgewichte und Verlauf von Reactionen in derartigen Lösungen zu erwarten.

Christiania, Chemisches Laboratorium der Universität.

251. C. M. van Marle und B. Tollens: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Isovaleraldehyd und auf Oenanthol²⁾.

(Eingegangen am 4. April 1903.)

1. Einleitung und Theoretisches.

Mehrfach ist von Tollens über die Einführung von Formaldehyd in aldehyd-¹⁾ und keton-artige Stoffe der Fettsäure-Gruppe bei Gegenwart von Kalk oder Baryt gearbeitet worden.

Hierbei sind Substanzen, welche mehrere Male die Gruppe $\text{CH}_2.\text{OH}$ (Methylol) enthalten und folglich mehrwerthige Alkohole sind, gebildet worden, und am leichtesten erklären sich diese Reactionen, wenn man von der Glykolformel, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, des Formaldehyds ausgeht und annimmt, dass ein Hydroxyl dieser Substanz mit Wasserstoff des organischen Körpers als Wasser austritt und $\text{CH}_2.\text{OH}$ sich an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffes biegt.

Es hat sich gezeigt, dass der Wasserstoff jener Kohlenstoffatome, welche der Aldehyd- oder Keton-Gruppe benachbart sind,

¹⁾ Vergl. J. J. A. Wijs, Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 514.

²⁾ Auszug aus der Dissertation²⁾ von C. M. van Marle, Göttingen 1903.