

88. Heinrich Goldschmidt und Viktor Scholz: Über die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Keto- und Oxysäureester.

[Mitgeteilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 28. Januar 1907.)

Die Mitteilung des Hrn. Hans Meyer¹⁾, daß die Verseifungsgeschwindigkeit einiger Derivate des Acetessigesters gegenwärtig im Laboratorium des Hrn. V. Rothmund von Hrn. Wagner untersucht wird, veranlaßt mich, einige Versuche mitzuteilen, die vor mehr als fünf Jahren im hiesigen Unversitätslaboratorium ausgeführt wurden und die bis jetzt nur in der Dissertation des Hrn. Dr. V. Scholz²⁾ veröffentlicht sind.

Zunächst einige Bemerkungen über

1. Dimethyl-acetessigsäure-methylester.

Es ist Hrn. Hans Meyer gelungen, nachzuweisen, daß das Präparat, das bis jetzt unter dem Namen Dimethylacetessigsäure-äthylester ging, tatsächlich der entsprechende Methylester ist. Die Verseifungsgeschwindigkeit dieses Präparates wurde schon früher gemessen³⁾, und als Geschwindigkeitskonstante wurde 2.85 im Mittel gefunden. Eine von Dr. Scholz ausgeführte Versuchsreihe gab den Wert 2.93. Nun ist aber bei diesen Versuchen die Esterkonzentration unter der Voraussetzung berechnet, daß die Äthylverbindung vorlag, und diese ist nun entsprechend dem kleineren Molekulargewicht der Methylverbindung (144 gegen 158) umzurechnen. Danach stellen sich diese Verseifungsversuche nun wie folgt⁴⁾:

Tabelle 1. G. u. O.

Natron = 0.025-*n*.

Ester = 0.02743-*n*.

t	a-x	k
5	0.02071	2.64
11	0.01657	2.46
20	0.01263	2.49
32	0.00977	2.49
50	0.00763	2.39
Mittel		2.49

Tabelle 2. G. u. O.

Natron = 0.0125-*n*.

Ester = 0.01372-*n*.

t	a-x	k
5	0.01195	2.39
12	0.01035	2.24
20	0.00859	2.46
35	0.00659	2.61
55	0.00543	2.41
Mittel		2.42

¹⁾ Monatsh. für Chem. **27**, 1083 [1906].

²⁾ Dynamische Untersuchungen über die Verseifung von Säureestern und die Affinitätskonstanten derselben. Heidelberg 1902.

³⁾ H. Goldschmidt und L. Oslan, diese Berichte **33**, 1151 [1900].

⁴⁾ Die älteren Versuche sind mit G. u. O., der neue mit S. bezeichnet.

Tabelle 3. G. u. O.
 Natron = 0.05-n.
 Ester = 0.02743-n.

t	a-x	k
5	0.01652	2.31
10	0.01078	2.35
15	0.00750	2.33
26	0.00448	2.04
	Mittel	2.26

Tabelle 4. S.
 Natron = 0.01-n.
 Ester = 0.0197-n.

t	a-x	k
5	0.0955	(2.99)
20	0.0733	2.54
35	0.0583	2.63
60	0.0441	2.68
100	0.0361	2.28
190	0.0223	2.59
	Mittel	2.54

In diesen Tabellen bedeutet t die Zeit in Minuten (welches Zeitmaß auch bei allen übrigen Reihen angewandt ist), a-x die jeweilige Konzentration des Esters und k die nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante. Die Versuchstemperatur war hier, wie bei allen anderen Versuchen, 25°. Der Mittelwert für k aus allen Versuchen ist 2.43, was mit dem von Hrn. Wagner gefundenen Wert 2.25 für reinen, nach dem Verfahren von H. Meyer dargestellten Dimethylacetessigsäuremethylester recht gut übereinstimmt. Die Vermutung des Hrn. H. Meyer, daß bisher stets der Methylester mit dem Äthylester verwechselt wurde, wird dadurch völlig bestätigt.

2. Diäthyl-acetessigsäure-äthylester.

Das Handelsprodukt, dessen Hauptmasse bei 212° siedet, enthält noch erhebliche Mengen anderer Ester, wie durch folgenden Verseifungsversuch des bei 212° siedenden Anteils nachgewiesen wurde. Die Konstanten k, die nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechnet wurden, sinken rapid, was eine Beimengung von leichter verseifbaren Estern beweist.

Tabelle 5.
 Natron = 0.005-n.
 Ester = 0.005-n.

t	a-x	k
5	0.00480	1.65
30	0.00470	0.43
120	0.00431	0.26
950	0.00424	0.18
1344	0.00394	0.02

Der Ester konnte indessen mit Hilfe seiner schwierigen Verseifbarkeit, die schon Ceresole¹⁾ beobachtet hat, von den Beimengungen befreit werden.

Ließ man den Ester in Berührung mit verdünnter Natronlauge einige Tage lang stehen, so wurde ein Produkt erhalten, das nach dem Auswaschen und Trocknen zwischen 215° und 218° überdestillierte, was mit den Angaben von J. Wislicenus²⁾ übereinstimmt. Durch zweimalige Fraktionierung wurde eine bei 217° siedende Flüssigkeit erhalten, die mit Natrium fast gar keine Wasserstoffentwicklung gab und keine Färbung mit Eisenchlorid zeigte. Die Löslichkeit des Esters in Wasser ist sehr klein, weswegen mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wurde.

Tabelle 6.
Natron = 0.01-n.
Ester = 0.01-n.

t	a-x	k
4200	0.00814	0.0054
8155	0.00670	0.0057
8660	0.00656	0.0061
12840	0.00616	0.0049
18900	0.00464	0.0061
25680	0.00238	0.0059
Mittel		0.0057

Tabelle 7.
Natron = 0.00833-n.
Ester = 0.00833-n.

t	a-x	k
5580	0.00648	0.0061
8555	9.00580	0.0061
13935	0.00486	0.0058
19860	0.00412	0.0062
23840	0.00372	0.0062
Mittel		0.0061

Tabelle 8.
Natron = 0.02-n.
Ester = 0.01-n.

t	a-x	k
2880	0.00696	0.0068
5440	0.00584	0.0056
8210	0.00504	0.0057
15840	0.00302	0.0059
Mittel		0.0060

Tabelle 9.
Natron = 0.04-n.
Ester = 0.01-n.

t	a-x	k
1430	0.00746	0.0053
2890	0.00570	0.0052
4470	0.00434	0.0051
6000	0.00322	0.0053
7110	0.00242	0.0056
Mittel		0.0053

Das Mittel aus allen vier Reihen ist **0.0058**

Die gute Uebereinstimmung der nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechneten Konstanten zeigt, daß der Ester,

¹⁾ Diese Berichte **16**, 830 [1883]. ²⁾ Ann. d. Chem. **186**, 216—221.

ebenso wie die oben besprochene methylierte Verbindung, keinerlei saure Eigenschaften besitzt. Die Kleinheit der Konstante gegenüber derjenigen des Dimethylacetessigsäuremethylesters und der des neuerlich von Hrn. Wagner untersuchten entsprechenden Äthylesters ist sehr auffallend, steht aber in Einklang mit dem von Hrn. H. Meyer (loc. cit.) untersuchten Verhalten des Esters gegen Ammoniak.

3. Acetessigsäure-methylester.

Dieser Ester sollte sich ebenso verhalten wie der schon früher untersuchte Äthylester¹⁾. Bezüglich des letzteren wurde gezeigt, daß die abnormen Geschwindigkeitsverhältnisse bei der Verseifung zu erklären sind, wenn man annimmt, daß 1. nur der freie Ester mit den Hydroxylionen reagiert, nicht aber das in der Lösung vorhandene Salz desselben; daß 2. die Konzentration des in freiem Zustande vorhandenen Esters gegen die des Salzes klein ist, und daß 3. die entstehende Acetessigsäure nur ein Molekül der Base bindet. Indem bezüglich der Theorie auf die früheren Abhandlungen verwiesen wird, sei hier nur bemerkt, daß die Verseifungsgeschwindigkeit stets, seien nun der Ester und die Base in äquivalenten Verhältnissen oder nicht vorhanden, sei die Base eine starke oder eine schwache, durch die Gleichung gegeben ist:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x (a - x - \xi),$$

worin k die wahre Geschwindigkeitskonstante des freien Acetessigesters, κ die hydrolytische Konstante des Natracetessigesters bedeutet. $a - x$ ist die jeweilige Konzentration der Salzmenge, die durch völlige Absättigung von Ester und Base entstehen kann; ξ ist der hydrolytisch gespaltene Anteil dieser Salzmenge, so daß also $a - x - \xi$ die wirklich vorhandene Konzentration des Salzes bedeutet. Da ξ klein gegen $a - x$ wird, wenn die Verseifung durch starke Basen bewirkt wird, so kann es dagegen vernachlässigt werden, und so kommt die Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung zustande, nach welcher die Geschwindigkeitsversuche annäherungsweise berechnet werden können. Die so erzielte Geschwindigkeitskonstante (mit natürlichen Logarithmen berechnet) nähert sich um so mehr dem Produkt $k \cdot \kappa$, je kleiner ξ im Verhältnis zu $a - x$ wird. Diese Rückdrängung von ξ kann man bewirken, wenn man entweder den Ester oder die Base in starkem Überschuß anwendet. Der richtigste Wert hierfür dürfte der aus der untenstehenden Tabelle 15 sein, in welcher Versuchsreihe der Ester

¹⁾ Goldschmidt und Oslan, diese Berichte **32**, 3390 [1899]; **33**, 1140 [1900].

in vierfachem Überschuß gegenüber der Base zur Anwendung kam, nämlich $\frac{0.0163}{0.4343} = 0.0375$. Um nun x zu finden, muß man die Verseifungsversuche mit schwachen Basen (Ammoniak, Triäthylamin, Diäthylamin) zu Hilfe nehmen, wozu wieder die obige Gleichung dient. Die Berechnung geschah in folgender Weise:

1. Ammoniakversuch, Tabelle 16. Für $\frac{dx}{dt}$ wurde die Differenz der Konzentrationen des Anfangswertes und des ersten Versuchswertes, dividiert durch das erste Zeitintervall, genommen, also $\frac{0.0172}{38} = 0.0004524$. Für $a-x$ wird der Mittelwert aus der Anfangskonzentration 0.1 und der Konzentration nach 38 Minuten eingesetzt, also 0.0914. Daraus ergibt sich ξ durch Einführen dieser Werte und des Wertes 0.0375 für kx in die Geschwindigkeitsgleichung

$$0.004524 = 0.0375 (0.0914 - \xi), \quad \xi = 0.07935.$$

Um daraus x zu finden, ist die in der zweiten der oben zitierten Abhandlungen von H. Goldschmidt und L. Oslan entwickelte Gleichung (5) (S. 1143) zu benutzen, die das Gleichgewicht zwischen dem Salz des Esters mit einer schwachen Base, dem freien Ester, der freien Base und Wasser zum Ausdruck bringt. Die Gleichung lautet:

$$\frac{\xi^2}{(a-x-\xi)(a-\xi)} = \frac{x}{K_B} = K,$$

worin K_B die Affinitätskonstante der betreffenden freien Base, in dem Fall des Ammoniaks also 0.000023, ist. Daraus ergibt sich

$$x = 0.00057.$$

2. Triäthylaminversuch, Tabelle 17. In der gleichen Weise findet man

$$0.001634 = 0.0375 (0.09175 - \xi), \quad \xi = 0.04819.$$

Daraus findet man unter Benutzung des Wertes 0.00064 für K_B

$$x = 0.00067.$$

3. Diäthylaminversuch, Tabelle 18.

$$0.001967 = 0.0375 (0.0941 - \xi) \quad \xi = 0.04165.$$

Setzt man für K_B 0.00126 ein, so folgt:

$$x = 0.00071.$$

Als Mittel aus diesen drei Werten ergibt sich für die hydrolytische Konstante des Natracetessigsäuremethylesters (oder entsprechender anderer Metallverbindungen dieses Esters)

$$x = 0.00065.$$

Dies ist aber derselbe Wert, der früher für den Acetessigsäure-äthylester gefunden wurde, und daraus folgt, daß auch die Affinitätsgrößen von Methyl- und Äthylester gleich sein müssen, nämlich 2×10^{-11} für beide Stoffe.

Nachdem nun α bekannt ist, können die von uns angestellten Versuche genauer berechnet werden. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen, die in der zweiten Abhandlung von Goldschmidt und Oslan entwickelt sind, und die hier, um Raum zu sparen, nicht noch einmal mitgeteilt werden sollen.

Bei Anwendung von Natronlauge kamen die Gleichungen (13) und (15) (S. 1149 und 1150 ebenda) zur Anwendung¹⁾. Die so berechneten Konstanten stehen in der mit $k\alpha$ bezeichneten Kolonne, während in der vorhergehenden, mit K_{mono} bezeichneten die (mit gemeinen Logarithmen berechneten) Konstanten stehen, die sich unter Anwendung der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung ergeben. Es ist auffällig, und wir können einen Grund hierfür nicht angeben, daß in den meisten Reihen bei beiden Berechnungsarten ein stärkerer Gang der Konstanten nach abwärts bemerklich ist, als bei den entsprechenden Versuchen mit dem Äthylester.

Die Versuche mit schwachen Basen sind nach der Gleichung (8) in der oben zitierten Abhandlung (S. 1144) berechnet, mit Ausnahme der mit Triäthylamin ausgeführten, bei denen aus den daselbst angeführten Gründen Gleichung (8a) zur Anwendung kam. Die in Gleichung (8) vorkommenden Gleichgewichtskonstanten K sind durch Division von α durch die Affinitätskonstante der betreffenden Base erhalten und betragen für Ammoniak 28, für Triäthylamin 1 und für Diäthylamin 0.5.

Der zur Anwendung kommende Acetessigsäuremethylester war von Kahlbaum bezogen und destillierte nach mehrmaliger Fraktionierung bei 160—170°, was mit der Angabe von Brühl²⁾ übereinstimmt. Er wurde noch der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 12.5 mm 66.0°, bei 17 mm 70.5° und bei 24 mm Druck 79° als Siedepunkte beobachtet wurden. Eine Verseifungsprobe ergab einen Gehalt von 99.2 % Ester.

In den nun folgenden Versuchstabellen bedeutet $a-x$, soweit es sich um Reihen mit äquivalenten Mengen Ester und Base handelt, die

¹⁾ In Gleichung (13) ist daselbst ein Druckfehler untergelaufen. Das letzte Glied derselben muß lauten: $\frac{\alpha}{\sqrt{x^2 + 4\alpha a - \alpha}}$ statt $\frac{\alpha}{\sqrt{x^2 - 4\alpha a - \alpha}}$.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 127.

nach der Zeit t vorhandene Gesamtkonzentration beider reagierender Stoffe. In den Reihen mit nichtäquivalenten Verhältnissen ist $a-x$ stets die Konzentration des in kleinerer Menge vorhandenen Stoffes. Die Zeiten sind in Minuten angegeben, die Temperatur war stets 25° .

a) Versuche mit Natronlauge.

Tabelle 10.
Natron = 0.1-n.
Ester = 0.1-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
4	0.0873	0.0147	0.0370
10	0.0732	0.0135	0.0341
18	0.0583	0.0130	0.0330
28	0.0427	0.0132	0.0337
41	0.0311	0.0124	0.0309
55	0.0209	0.0124	0.0324

Tabelle 11.
Natron = 0.1-n.
Ester = 0.1-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
4.1	0.0863	0.0156	0.0391
11	0.0712	0.0134	0.0338
19	0.0575	0.0126	0.0320
29	0.0424	0.0128	0.0328
40	0.0323	0.0123	0.0323
55	0.0222	0.0119	0.0310

Tabelle 12.
Natron = 0.2-n.
Ester = 0.2-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
4.5	0.1709	0.0152	0.0371
11	0.1394	0.0143	0.0349
19	0.1098	0.0137	0.0336
29	0.0824	0.0136	0.0329
42	0.0583	0.0128	0.0328
55	0.0420	0.0124	0.0310
70	0.0274	0.0123	0.0317

Tabelle 13.
Natron = 0.2-n.
Ester = 0.1-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
4	0.0868	0.0153	0.0354
10	0.0727	0.0137	0.0316
18	0.0585	0.0129	0.0308
28	0.0419	0.0135	0.0311
40	0.0303	0.0130	0.0301
55	0.0197	0.0120	0.0297
70	0.0116	0.0132	0.0310

Tabelle 14.
Natron = 0.1-n.
Ester = 0.2-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
4	0.0858	0.0166	0.0387
10.1	0.0681	0.0165	0.0378
18	0.0540	0.0148	0.0349
28	0.0394	0.0144	0.0334
40	0.0261	0.0146	0.0339
53	0.0182	0.0140	0.0320
70	0.0108	0.0138	0.0320

Tabelle 15.
Natron = 0.05-n.
Ester = 0.2-n.

t	a-x	K_{mono}	$k \star$
6	0.03985	0.0164	0.0374
10	0.03405	0.0167	0.0386
18	0.02575	0.0160	0.0374
28	0.01740	0.0163	0.0375
40	0.01135	0.0161	0.0378
53	0.00655	0.0160	0.0382
Mittel		0.0163	0.0377

b) Versuch mit Ammoniak.

Tabelle 16.

Ammoniak = 0.1-n.

Ester = 0.1-n.

t	a-x	k x
38	0.0828	0.0412
60	0.0765	0.0412
120	0.0665	0.0381
210	0.0555	0.0402
330	0.0485	0.0374
550	0.0410	0.0340
Mittel		0.0387

c) Versuch mit Triäthylamin:

Tabelle 17.

Triäthylamin = 0.1-n.

Ester = 0.1-n.

t	a-x	k x
10.1	0.0835	0.0374
22	0.0700	0.0357
35	0.0580	0.0362
50	0.0485	0.0357
70	0.0385	0.0365
110	0.0265	0.0374
185	0.0150	0.0408
Mittel		0.0371

c) Versuch mit Diäthylamin.

Tabelle 18.

Diäthylamin = 0.1-n.

Ester = 0.1-n.

t	a-x	k x
6	0.0882	0.0349
13	0.0775	0.0350
23	0.0655	0.0342
35	0.0555	0.0327
70	0.0340	0.0333
105	0.0240	0.0326
150	0.0142	0.0376
Mittel		0.0344

Die Versuche mit den schwachen Basen bestätigen gut den aus den Natronversuchen hergeleiteten Wert 0.0375 für kx . Die wahre Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Acetessigsäuremethyl-esters k ist $\frac{0.0375}{0.00065} = 57.7$, also doppelt so groß wie der für den Äthylester gefundene Wert 29.

4. Äthyl-acetessigsäure-äthylester.

Bei dieser Verbindung liegen die Verhältnisse insofern schwieriger als bei den Estern der Acetessigsäure, indem hier die Salzbildung viel unvollständiger ist. In der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = kx(a-x-\xi),$$

die unter der plausiblen Annahme, daß auch hier nicht das Salz resp. dessen Anion mit merklicher Geschwindigkeit verseift wird, sondern nur der freie Ester, gilt, kann man daher ξ gegen $a-x$ nicht mehr vernachlässigen, selbst in dem Fall nicht, daß man durch Überschuß

einer der Komponenten die Hydrolyse möglichst zurückdrängt. Daher ist es nicht möglich, die Größe $k\kappa$ mittels Berechnung nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung zu finden. Man kann aber auf folgende Weise zu $k\kappa$, resp. k und κ gelangen.

Wie in den früheren Abhandlungen gezeigt wurde, besteht zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit, der jeweiligen Konzentration und ξ , dem hydrolysierten Anteil des Salzes, wenn äquivalente Mengen Ester und Natron angewandt sind, folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\kappa(a-x-\xi) = k\xi^2.$$

$\frac{dx}{dt}$ kann annäherungsweise gefunden werden, wenn man, wie dies auch früher geschehen ist, die Konzentrationsabnahme im ersten Zeitintervall durch die Zeit dividiert, also Differenzen statt der Differentiale einführt. Für $a-x$ ist der Mittelwert der Anfangskonzentration und der Konzentration nach dem ersten Intervall einzusetzen. Führt man dies für zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen durch, so findet man für die Konzentration a_1-x_1 und a_2-x_2 angenähert die Geschwindigkeiten $\left(\frac{dx}{dt}\right)_1$ und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_2$, und indem man diese in einander dividiert, kommt man zu den Gleichungen:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 \left| \left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = \frac{a_1-x_1-\xi_1}{a_2-x_2-\xi_2} = \frac{\xi_1^2}{\xi_2^2}$$

$$\sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 \left| \left(\frac{dx}{dt}\right)_2} = \frac{\xi_1}{\xi_2}.$$

Damit sind alle Daten gegeben, um ξ_1 und ξ_2 zu berechnen, wie aus folgendem Beispiel, das sich auf Tabelle 19 mit $a = 0.05$ und Tabelle 21 mit $a = 0.02$ stützt, hervorgeht. Danach ist $\left(\frac{dx}{dt}\right)_1 = 0.003903$, $a_1-x_1 = 0.04395$, $\left(\frac{dx}{dt}\right)_2 = 0.001108$, $a_2-x_2 = 0.01723$.

$$\frac{0.003903}{0.001108} = 3.523 = \frac{0.04395-\xi_1}{0.01723-\xi_2}$$

$$\sqrt{3.523} = 1.877 = \frac{\xi_1}{\xi_2}.$$

Daraus ergibt sich ξ_1 zu 0.0191, ξ_2 zu 0.01076. Mit Hilfe dieser Werte findet man $k\kappa = 0.157$, $k = 10.7$ und $\kappa = 0.0147$.

Kombiniert man Tabelle 21 mit Tabelle 22 ($a = 0.01$), so berechnen sich für k und κ dieselben Zahlen. Aus den übrigen Verseifungsversuchen mit Natron ergaben sich mit wenigen Ausnahmen naheliegende Werte, so daß man berechtigt ist, $\kappa = 0.015$ als angenäherten Wert für die hydrolytische Konstante des Natriumäthylacetessigesters anzusehen. Damit sind unter Anwendung der Gleichungen (13) und (15) sämtliche Natronversuche berechnet. Die Anfangswerte $k\kappa$ stimmen mit

Tabelle 23.
Natron = 0.01-n.
Ester = 0.01-n.

t	a-x	K ₁	K ₂	k _x
5	0.00778	0.0224	5.87	0.176
14	0.00597	0.0160	4.82	0.146
26	0.00462	0.0129	4.85	0.117
40	0.00391	0.0111	4.44	0.100
60	0.00281	0.0092	4.26	0.102
86	0.00226	0.0075	3.98	0.091
120	0.00150	0.0064	4.53	0.100

Tabelle 24.
Natron = 0.02-n.
Ester = 0.01-n.

t	a-x	K ₁	K ₂	k _x
5	0.00698	0.0312	3.92	0.151
9	0.00532	0.0305	3.94	0.146
15	0.00402	0.0264	3.71	0.129
23	0.00286	0.0036	3.52	0.123
35	0.00195	0.0219	3.20	0.103
45	0.00170	0.0171	2.79	0.087

Tabelle 25.
Natron = 0.04-n.
Ester = 0.02-n.

t	a-x	K ₁	K ₂	k _x
6	0.01104	0.0430	2.85	0.157
10	0.00792	0.0402	2.83	0.149
15	0.00582	0.0358	2.66	0.133
20	0.00482	0.0306	2.36	0.126
28	0.00370	0.0264	2.08	0.098
40	0.00310	0.0202	1.64	0.077

Tabelle 26.
Natron = 0.06-n.
Ester = 0.02-n.

t	a-x	K ₁	K ₂	k _x
2	0.01396	0.0781	2.88	0.2407
5	0.00904	0.0689	2.96	0.2136
8	0.00612	0.0643	2.88	0.1997
12	0.00422	0.0563	2.61	0.1754
16	0.00330	0.0462	2.20	0.1467
23	0.00250	0.0393	1.90	0.1226

Abgesehen von Tabelle 26, die vollständig aus der Reihe der übrigen fällt, stimmen die Werte k_x trotz des ausgeprägten Ganges derselben sehr gut überein, so daß die gemachte Annahme, es seien nur der freie Ester und das freie Alkali die reagierenden Stoffe als bewiesen betrachtet werden kann. Es ist auch dadurch der Wert für $x = 0.015$ wahrscheinlich gemacht. Interessant ist es, die Werte in den Kolonnen K_1 und K_2 in den verschiedenen Versuchsreihen zu vergleichen. K_2 , die nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechnete Konstante, nimmt mit wachsender Konzentration von Ester und Base ab, was beweist, daß nicht die Gesamtmenge von Ester und Base miteinander reagieren, sondern daß es die Dissoziationsprodukte einer in der Lösung enthaltenen Verbindung sind, die aufeinander einwirken. Je verdünnter die Lösung, um so größer muß relativ die Konzentration dieser Dissoziationsprodukte sein. Andererseits steigen die nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechneten Konstanten K_1 mit wachsender Konzentration entweder beider oder einer der Komponenten. K_1 ist die Geschwindigkeit dividiert durch die Gesamtkonzentration, k_x hingegen die Geschwindigkeit dividiert durch die Konzentration des nicht hydrolytisch gespaltenen Anteils; bei weitgehender Hydrolyse wird K_1 klein ausfallen

alleiniger Ausnahme von Tabelle 26 recht befriedigend überein, doch zeigen alle Reihen einen starken Gang nach abwärts, wofür ich einstweilen keine sichere Erklärung geben kann. Die Affinitätsgröße des Äthylacetessigesters berechnet sich aus $\alpha = 0.015$ zu 0.9×10^{-12} . Die verschieden starke Hydrolyse der Natriumsalze des Acetessigesters und des Äthylacetessigesters wird durch folgendes Beispiel deutlich gemacht. Eine 0.05-normale, wässrige Lösung von Natracetessigester ist bei 25° zu 10.6 % hydrolytisch gespalten, die gleich starke Lösung der äthylierten Verbindung hingegen zu 41.8 %.

Der zu den Versuchen verwendete Ester war ein Kahlbaum-sches Präparat, aus welchem durch mehrmalige Fraktionierung ein bei 196.6° korr. siedender Hauptanteil isoliert wurde. Bei Destillation unter 12—13 mm Druck ging diese Fraktion bei 82—83° über. Ein Verseifungsversuch ergab, daß 0.395 g Ester 24.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natron-lauge verbrauchten gegen 25 ccm berechnet, was 99.8 % entspricht. Da dieser Ester in Wasser nicht sehr löslich ist (man kann gerade noch 0.04-n. Lösungen herstellen), mußten die Versuche in verhältnis-mäßig starken Verdünnungen vorgenommen werden. Bei den größten Konzentrationen wurde eine abgewogene Menge Ester in die Lauge eingeworfen. Unter K_1 sind die nach der Gleichung erster Ordnung, unter K_2 die nach der Gleichung zweiter berechneten Konstanten enthalten.

a. Versuche mit Natronlauge.

Tabelle 19.

Natron = 0.05-n.

Ester = 0.05-n.

t	a-x	K_1	K_2	$k\alpha$
31	0.0379	0.0388	2.06	0.153
6	0.0291	0.0392	2.39	0.156
12	0.0198	0.0335	2.54	0.153
20	0.0143	0.0272	2.50	0.133
30	0.0113	0.0215	2.28	0.111
55	0.0075	0.0149	2.06	0.085

Tabelle 21.

Natron = 0.02-n.

Ester = 0.02-n.

t	a-x	K_1	K_2	$k\alpha$
5	0.01446	0.0283	3.83	0.156
12	0.01056	0.0231	3.94	0.147
20	0.00804	0.0198	3.72	0.129
30	0.00632	0.0166	3.61	0.118
45	0.00492	0.0133	3.41	0.103
67	0.00380	0.0108	3.18	0.090
90	0.00300	0.0091	3.15	0.083

Tabelle 20.

Natron = 0.025-n.

Ester = 0.025-n.

t	a-x	K_1	K_2	$k\alpha$
12	0.01255	0.0249	3.31	0.141
20	0.009275	0.0220	3.39	0.131
30	0.00740	0.0176	3.20	0.114
50	0.005025	0.0139	3.18	0.101
80	0.0035	0.0107	3.07	0.081

Tabelle 22.

Natron = 0.01-n.

Ester = 0.01-n.

t	a-x	K_1	K_2	$k\alpha$
5.1	0.00788	0.0203	5.27	0.159
13	0.00618	0.0161	4.78	0.134
25	0.00487	0.0134	4.58	0.123
35	0.00386	0.0117	4.54	0.116
55	0.00306	0.0094	4.12	0.100
90	0.00226	0.0072	3.81	0.087
195	0.00125	0.0046	3.58	0.089

müssen, je mehr aber die Hydrolyse zurückgedrängt wird, um so mehr wird K_1 ansteigen und sich kx nähern.

Aus den Werten der oben mitgeteilten Tabellen ist wohl k , die wahre Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetessigsäureäthylesters, zu ca. 10 anzusetzen.

b) Versuche mit schwachen Basen.

Die Verseifungsversuche wurden mit Diäthylamin und mit Piperidin ausgeführt. Die Berechnung derselben bietet Schwierigkeiten, denn die früher abgeleitete Gleichung für die Verseifung des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen durch schwache Basen ist hier nicht anwendbar. Die Theorie einer solchen Verseifung ist (2. Abhandlung, S. 1141) unter der Annahme entwickelt, daß die Basenionen, die von der Dissoziation der freien Base herrühren, gegenüber den Basenionen, die von den Salzen (Estersalz und Salz des Verseifungsproduktes) stammen, zu vernachlässigen sind. Dies trifft aber bei einer so schwachen Säure, wie der Äthylacetessigsäuremethylester, wenigstens im Beginn der Reaktion nicht zu; denn die Konzentration des Salzes ist im Verhältnis zur Konzentration der freien Base so klein, daß die Dissoziation der letzteren sich noch sehr stark geltend macht.

Infolgedessen wird ξ in der Gleichung $\frac{dx}{dt} = kx(a-x-\xi)$ zu klein gefunden, wodurch wieder kx zu klein ausfällt. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man ξ einmal unter Benutzung der Geschwindigkeit in den ersten Intervallen in den beiden untenstehenden Tabellen 27 und 28 mit dem oben abgeleiteten Wert 0.15 für kx berechnet, andererseits ξ aus der in der oben zitierten Abhandlung abgeleiteten Gleichung

$$\frac{\xi^2}{(a-x-\xi)(a-\xi)} = K$$

auswertet. Im ersteren Fall findet man ξ für Diäthylamin zu 0.0161, für Piperidin zu 0.157, während sich aus obiger Gleichung unter Einsetzen von $\frac{0.015}{0.00126}$, resp. $\frac{0.015}{0.00158}$ für K die Werte 0.1505, resp. 0.01464 als ξ für Diäthylamin und Piperidin ergeben. Je nachdem, welche Werte man in die Geschwindigkeitsgleichung einsetzt, erhält man für $a-x-\xi$ ($a = 0.02$) 0.00284, resp. 0.00314 oder 0.00344, resp. 0.0042. Mit Hilfe der letzteren Werte ergibt sich kx 0.11 statt 0.15. In den folgenden Tabellen sind die Versuche mit Diäthylamin und Piperidin enthalten. kx wurde nach Gleichung (8) der früheren Abhandlung berechnet.

Tabelle 27.
Diäthylamin = 0.02-n.
Ester = 0.02-n.

t	a-x	kx
5	0.01788	0.120
15	0.01586	0.089
35	0.01300	0.084
80	0.00974	0.081
161	0.00732	0.074
366	0.00492	0.066

Tabelle 28.
Piperidin = 0.02-n.
Ester = 0.02-n.

t	a-x	kx
5	0.01768	0.111
16	0.01526	0.085
37	0.01220	0.083
61	0.01064	0.076
101	0.00852	0.073
165	0.00672	0.071
300	0.00422	0.080

Das Fallen der Konstanten tritt hier ebenso auf, wie bei den Versuchen mit Natron.

Wir haben auch Versuche mit Monomethyl-acetessigsäure-äthylester angestellt, doch sollen diese nicht-mitgeteilt werden, da es sich zeigte, daß das angewandte Präparat nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von Äthyl- und Methylester war.

5. Salicylsäure-methylester.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über den Einfluß der Salz-bildung auf die Verseifung von Aminen und Estern¹⁾ hat E. Fischer darauf hingewiesen, daß Salicylsäuremethylester ähnlich wie Acetessig-ester viel langsamer verseift wird als seine Alkylsubstitutionsprodukte. Es war daher wahrscheinlich, daß hier ähnliche Verhältnisse vorliegen würden wie beim Acetessigester, und daß auch hier der hydrolytisch gespaltene Anteil des Natriumsalzes die Verseifung erleide. Dies hat sich auch bestätigen lassen; doch tritt beim Salicylsäuremethylester eine Komplikation ein, durch welche die für derartige Verseifungsphänomene entwickelte Theorie nicht vollständig zur Geltung kommt. Das Verseifungsprodukt, das Natriumsalicylat, ist nämlich nicht, wie die Theorie es verlangt, indifferent gegen Alkali, sondern vermag noch, wenn auch nur in geringer Menge, ein Dinatriumsalz zu liefern. Dies ließ sich durch Versuche über die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats durch Natron bei Gegenwart von Mononatriumsalicylat nachweisen. Diese Versuche wurden so ausgeführt, daß eine Lösung von Äthylacetat durch Natron unter Zusatz wechselnder Mengen Salicylsäure verseift wurde. Aus der nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung berechneten Konstanten und der von Messerschmitt²⁾ gefundenen Verseifungskonstante 6.94 wurde der Gehalt

¹⁾ Diese Berichte **31**, 3266 [1998].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. **31**, 246 [1899].

an freiem Natron berechnet. Diese Berechnungsweise ist zwar nur eine angenäherte, aber man kann daraus doch deutlich sehen, daß die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats um so kleiner wird, je größer die Konzentration des in den Lösungen enthaltenen Mononatriumsalicylats ist. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen, der Mittelwert der Geschwindigkeitskonstante k , der Gehalt an freiem Natron, wie er sich (angenähert) durch Division des Produkts von k mit der Natronkonzentration durch 6.94 ergibt, und endlich die Gleichgewichtskonstante r enthalten. Letzterer Wert wurde aus der Gleichung

$$\frac{[\text{freies Natron}] \times [\text{Mononatriumsalz}]}{[\text{Dinatriumsalz}]} = r$$

berechnet. Mit Ausnahme der ersten sind alle Versuchsreihen zweimal ausgeführt worden, und k ist der Mittelwert.

Tabelle 29.

	I	II	III	IV
Äthylacetat	0.005	0.01	0.02	0.01
Natron	0.005	0.01	0.02	0.01
Mononatriumsalicylat	0.005	0.01	0.02	0.02
k	6.25	5.03	4.65	4.66
freies Natron	0.00450	0.00725	0.0134	0.00672
r	0.045	0.019	0.027	0.034

Wenn auch die r -Werte nicht sehr gut übereinstimmen, so läßt sich doch sehen, daß r von der Größenordnung 10^{-2} sein muß. Dann muß aber bei der Verseifung des Salicylsäureesters die Konzentration des freien Natrons durch die Bildung des Dinatriumsalzes verkleinert, die des freien Esters hingegen vergrößert werden. Nennen wir wieder die jeweilige Konzentration des freien Esters ξ , die des Dinatriumsalzes η , so ist bei Ausschluß eines Natronüberschusses die Konzentration des freien Natrons gleich $\xi - \eta$. Das Gleichgewicht ist dann gegeben durch

$$\frac{\xi(\xi - \eta)}{a - x - \xi} = \kappa,$$

worin κ die hydrolytische Konstante des Natriumsalzes des Salicylsäuremethylesters bedeutet. Die Geschwindigkeit ist gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k\xi(\xi - \eta) = k\kappa(a - x - \xi),$$

sie ist also wieder proportional der Konzentration des nicht hydrolysierten Estersalzes. Da aber ξ , wie aus der Gleichgewichtsgleichung folgt, hier größer ist als unter normalen Umständen, so wird mit zunehmendem η die Reaktion immer langsamer verlaufen, als dies ohne

die sauren Eigenschaften des Verseifungsproduktes der Fall wäre, und die nach der Formel für die Verseifung des Acetessigesters berechneten Geschwindigkeitskonstanten müssen daher einen Gang nach abwärts zeigen. Dieser muß auch bei den Versuchen mit Natronüberschuß auftreten, doch in immer geringerem Grade, je größer der Überschuß des Natrons über den Ester gewählt ist. In den weiter unten mitgeteilten Versuchsergebnissen tritt dies deutlich hervor.

Der zu unseren Geschwindigkeitsmessungen angewandte Ester war aus dem Handelsprodukt, das zwischen 218—224° destillierte, durch Fraktionierung gewonnen und ging bei 223—224° (korr.) über. Seine Reinheit wurde durch Bestimmung der zur Verseifung verbrauchten Natronlauge festgestellt. Der Ester ist in Wasser von 25° wenig löslich. Es ließen sich noch gerade 0.005-n. Lösungen herstellen. Darum wurden die Versuche so ausgeführt, daß man in die Lauge von bekanntem Gehalt abgewogene Mengen des Esters in kleinen Röhren eintrug.

In den Tabellen sind die unter k_{mono} stehenden Werte wieder nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnet. Die Konstanten kx sind unter Anwendung der Gleichungen (13) und (15) der zweiten Abhandlung (ebendasselbst S. 1149 und 1150) gewonnen. Um x , die hydrolytische Konstante, zu finden, haben wir die Verseifungsversuche mit Diäthylamin benutzt, ähnlich, wie bei den oben besprochenen Versuchen über Acetessigsäuremethylester, das dieser Verbindung entsprechende x gefunden wurde. Es wurde dazu wieder die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = kx(a - x - \xi),$$

benutzt. kx wurde der Tabelle 36 entnommen, worin k_{mono} im Mittel zu 0.00257 gefunden wurde. Durch Division mit 0.4343 erhält man so einen angenäherten Wert für $kx = 0.006$. Durch Einsetzen der durch die Zeit geteilten Konzentrationsabnahme nach 50' aus Tabelle 37 (der erste Wert nach 15' wurde wegen der zu geringen Abnahme nicht berücksichtigt) für $\frac{dx}{dt}$ wurde ξ berechnet, und daraus erhält man mit Hilfe der Gleichgewichtsgleichung (9) der zweiten Abhandlung $x = 0.00092$. Aus Tabelle 38 ergibt sich wieder unter Verwendung der zweiten Geschwindigkeitsmessung (nach 51') $x = 0.00118$. Die Versuche wurden daher mit

$$x = 0.001$$

berechnet, und es zeigte sich, daß damit eine recht befriedigende Übereinstimmung wenigstens der Anfangskonstanten erzielt wurde, so daß dieser Wert nicht weit von der Wahrheit entfernt sein kann. Es ist vielleicht nicht uninteressant, daß die hydrolytische Konstante des

Natriumsalzes des Salicylsäuremethylesters beträchtlich größer ist, als die des Phenolnatriums (0.000094 nach Shields)¹⁾. Der Säurecharakter des Phenols wird also durch Einführung der Gruppe COOCH_3 in die Orthostellung zum Hydroxyl erheblich abgeschwächt. Die Affinitätsgröße des Esters ist ungefähr ein Zehntel von der des Phenols.

a) Versuche mit Natron.

Tabelle 30.
Natron = 0.05-n.
Ester = 0.05-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
25	0.04315	0.00246	0.00630
60	0.03795	0.00199	0.00535
110	0.03080	0.00191	0.00517
180	0.02325	0.00184	0.00505
290	0.01565	0.00180	0.00485
390	0.01035	0.00175	0.00501
510	0.00660	0.00172	0.00508

Tabelle 31.
Natron = 0.1-n.
Ester = 0.1-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
20	0.0894	0.00244	0.00620
65	0.0737	0.00221	0.00523
120	0.0576	0.00193	0.00491
200	0.0424	0.00186	0.00486
310	0.0293	0.00177	0.00472
490	0.0152	0.00170	0.00453
600	0.0096	0.00170	0.00470

Tabelle 32.
Natron = 0.2-n.
Ester = 0.2-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
15	0.1817	0.00277	0.00688
40	0.1637	0.00221	0.00540
75	0.1424	0.00197	0.00490
140	0.1071	0.00194	0.00484
210	0.0829	0.00182	0.00458
310	0.0546	0.00182	0.00462
420	0.0370	0.00174	0.00448

Tabelle 33.
Natron = 0.1-n.
Ester = 0.05-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
45	0.03885	0.00244	0.00575
90	0.03180	0.00219	0.00513
160	0.02295	0.00211	0.00496
240	0.01545	0.00213	0.00498
320	0.01035	0.00213	0.00503
370	0.00835	0.00210	0.00506

Tabelle 34.
Natron = 0.2-n.
Ester = 0.05-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
15	0.04540	0.0279	0.00657
40	0.03860	0.0281	0.00661
80	0.03130	0.0254	0.00591
140	0.02195	0.0255	0.00590
255	0.01085	0.0260	0.00594
360	0.00630	0.0250	0.00561

Tabelle 35.
Natron = 0.2-n.
Ester = 0.05-n.

t	a-x	k_{mono}	k_x
6	0.04820	0.00265	0.00643
15	0.04515	0.00295	0.00691
40	0.03860	0.00281	0.00661
70	0.03260	0.00265	0.00625
120	0.02425	0.00262	0.00604
250	0.01105	0.00256	0.00595
330	0.00715	0.00241	0.00579

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 167 [1893].

Tabelle 36.
 Natron = 0.2-n.
 Ester = 0.025-n.

t	a-x	k _{mono}	k _κ
40	0.01975	0.00256	0.00592
90	0.01460	0.00259	0.00604
150	0.01060	0.00249	0.00575
260	0.00580	0.00245	0.00602
365	0.00290	0.00260	0.00628
Mittel		0.00254	0.00600

b) Versuche mit schwachen Basen.

Wegen der geringen Löslichkeit des Esters in Wasser war es nicht möglich, ganz schwache Basen, wie z. B. Ammoniak, zur Verseifung zu verwenden, da diese den Ester nicht zu lösen vermögen. Auch bei Anwendung von Diäthylamin und Piperidin, die doch erheblich stärker sind, war es notwendig, diese in doppelt so starker Konzentration als den Ester zu verwenden, damit Lösung erzielt wurde. Die Berechnung der Versuche erfolgte nach Gleichung (11) der zweiten Abhandlung.

Tabelle 37.
 Diäthylamin = 0.2-n.
 Ester = 0.1-n.

t	a-x	k _κ
15	0.0932	0.00675
50	0.0812	0.00610
130	0.0575	0.00631
200	0.0430	0.00637
260	0.0335	0.00643
340	0.0245	0.00618
430	0.0155	0.00693
Mittel		0.00644

Tabelle 38.
 Diäthylamin = 0.1-n.
 Ester = 0.05-n.

t	a-x	k _κ
15	0.0469	0.00614
51	0.0408	0.00578
90	0.0349	0.00585
155	0.0265	0.00614
244	0.0185	0.00620
320	0.0131	0.00648
425	0.0085	0.00657
Mittel		0.00617

Tabelle 39.
 Piperidin = 0.2-n.
 Ester = 0.1-n.

t	a-x	k _κ
15	0.0915	0.00645
40	0.0820	0.00684
65	0.0750	0.00611
100	0.0620	0.00669
140	0.0542	0.00682
210	0.0425	0.00580
320	0.0255	0.00621
Mittel		0.00642

Tabelle 40.
 Piperidin = 0.1-n.
 Ester = 0.05-n.

t	a-x	k _κ
15	0.0463	0.00684
40	0.0415	0.00642
65	0.0378	0.00596
100	0.0320	0.00623
130	0.0283	0.00615
200	0.0211	0.00610
290	0.0141	0.00691
Mittel		0.00637

Nach den Ergebnissen dieser Versuche muß, da $\kappa = 0.001$ ist, die wahre Geschwindigkeitskonstante des Salicylsäuremethylesters zwischen 6 und 7 liegen, also erheblich höher, als sonst bei Estern aromatischer Säuren beobachtet wurde.

Christiania, Universitätslaboratorium.

89. Fritz Ullmann und Johannes Korselt: Über Dichlor-diphenylsulfon.

[Mittel. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 4. Februar 1907.)

Annaheim¹⁾ hat vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, daß das von Glutz²⁾ durch Nitrierung von »Oxysulfobenzid« (= Dioxydiphenylsulfon) dargestellte Dinitroderivat beim Behandeln mit Anilin unter Abspaltung von Wasser in Dinitrooxysulfobenzidanilid übergeht. Dieses so gewonnene Anilid soll nun sehr leicht, z. B. schon beim Behandeln mit Wasser, Anilin abspalten unter Zurückbildung des Ausgangsmaterials. Diese Angaben sind in doppelter Beziehung auffallend. Erstens lassen sich negativ substituierte Phenole, wie z. B. das *o*-Nitrophenol oder das 2,4-Dinitrophenol, nicht auf ähnliche leichte Weise in die entsprechenden Diphenylaminderivate überführen, und zweitens zersetzen sich derartig substituierte Diphenylamine nicht beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol in Anilin und das entsprechende Phenol.

Wir wiederholten die Versuche von Annaheim und fanden, daß Dinitrooxysulfobenzid sich zwar mit Anilin verbindet, jedoch nicht unter Austritt von Wasser. Es bildet sich hierbei eine Doppelverbindung, die aus 1 Mol. Dinitrooxysulfobenzid und 2 Mol. Anilin besteht.

Durch diesen Befund erklärt sich auch ungezwungen die leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung. Das stark saure Dinitrooxysulfobenzid reagiert also mit Anilin wie die Pikrinsäure³⁾.

Wir stellten dann in der weiteren Verfolgung unserer Untersuchung das wirkliche Dinitrooxysulfobenzidanilid oder Dinitrodianilinodiphenylsulfon, wie man diese Verbindung wohl zweckmäßiger nennt, her.

Als Ausgangsmaterial diente das 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (I), das leicht in 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitro-diphenylsulfon (II) übergeführt werden kann. Diese Verbindung enthält 2 labile Halogenatome, welche

¹⁾ Diese Berichte **7**, 436 [1874].

²⁾ Ann. d. Chem. **147**, 59 [1868].

³⁾ Monatsh. für Chem. **6**, 921 [1885].