

# Über die alkalische Verseifung des Oxalsäureäthylesters

Von

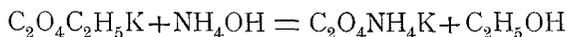
Anton Skrabal und Anton Matievic

Aus dem Chemischen Institut der Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1918)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1</sup> über die durch große Geschwindigkeit gekennzeichnete alkalische Verseifung des Oxalsäuremethylesters berichtet. Im Hinblick auf die Frage nach dem Einfluß der Alkoholnatur auf die Verseifungsgeschwindigkeit erschien es von Interesse, auch die alkalische Verseifung des Oxalsäureäthylesters zu messen, über welche Reaktion im folgenden berichtet ist.

Zunächst wurde das Kaliumsalz der Oxaläthylestersäure, das auf die analoge Weise wie seinerzeit die entsprechende Methylverbindung hergestellt wurde, mit Hilfe eines Ammoniak-Ammonsalz-Puffers verseift. Die Reaktion verläuft entsprechend der Gleichung



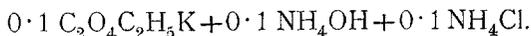
und mit bequem meßbarer Geschwindigkeit. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Titration des noch vorhandenen Ammoniaks in 100  $\text{cm}^3$  Reaktionsgemisch mit 0·1-norm. Salzsäure und Alizarin als Indikator bestimmt (Titer  $T$ ). Die Berechnung der Geschwindigkeit erfolgt nach

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ (a + c) \left[ \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right] - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\},$$

<sup>1</sup> A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29 und 159.

wo  $a$  die ursprüngliche Konzentration des Esters und des Ammoniaks — beide Stoffe wurden in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht —,  $c$  die des Ammonsalzes bedeutet. Die Zeit ist in Minuten, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Die Versuchstemperatur war  $25^\circ$ .

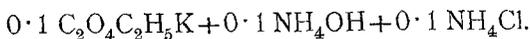
## 1. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^3 k$
0	95·2	0·0952	—
8	93·0	0·0930	3·4
33	87·4	0·0874	3·2
81	77·5	0·0775	3·7
142	68·8	0·0688	3·4
229	59·0	0·0590	3·7
1020	28·0	0·0280	3·8
1508	21·5	0·0215	3·8
			3·6

Derselbe Versuch wurde mit nachstehendem Ergebnis wiederholt:

## 2. Versuch.



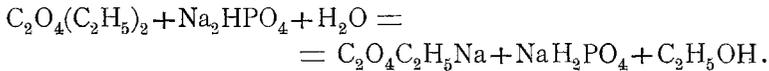
$t$	$T$	$a-x$	$10^3 k$
0	95·9	0·0959	—
63	80·9	0·0809	3·4
149	67·8	0·0678	3·5
403	46·2	0·0462	3·9
587	38·4	0·0384	3·8
1438	21·6	0·0216	4·1
2040	16·8	0·0168	4·0
2870	12·8	0·0128	4·1
			3·8

Die Messungen sind also gut reproduzierbar, die Konstanz von  $k$  ist eine genügende. Als Mittelwert beider Versuche ergibt sich:

$$k = 3 \cdot 7 \times 10^{-3}.$$

Unter denselben Bedingungen ergab das Kaliummethyl-oxalat  $k = 9.4 \times 10^{-3}$ . Das Methyl wird demnach rund  $2^{1/2}$ -mal so rasch abgespalten als das Äthyl.

Dann wurde die alkalische Verseifung des Diäthyl-oxalats nach der ersten Verseifungsstufe in einer Lösung von primärem und sekundärem Phosphat untersucht. Sie verläuft nach



Zur Analyse gelangten  $100 \text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches, die mit 0.1-norm. Salzsäure und Methylorange titriert wurden.

### 3. Versuch.



$t$	$T$	$a-x$	$10^2 k$
0	39.0	0.0390	—
53	30.5	0.0305	2.9
149	23.0	0.0230	2.5
287	14.5	0.0145	4.2
475	10.5	0.0105	3.4
			3.3

Für den Methylester wurde seinerzeit gefunden:

$$k = 0.105.$$

Er verseift also mehr als dreimal so rasch als der Äthylester, für welchen nach vorstehendem Versuch

$$k = 0.033$$

ist.

Der Umschlag bei der Titration von sekundärem zu primärem Phosphat ist wenig scharf. Zur Kontrolle der Messung wurde daher nach einem anderen Meßverfahren gesucht. Die Verseifung mit Hilfe des kinetischen Jodid-Jodatpuffers, wie sie bei dem Methylester durchgeführt wurde, ist hier nicht durchführbar, weil der Äthylester mit Trijodkalium eine schwerlösliche Oxoniumverbindung<sup>1</sup>  $\text{KJ}_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bildet, durch deren Ausfällung

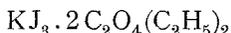
<sup>1</sup> A. Skrabal, Ber. d. Deutschen Chem. Ges., 50 (1917), 581.

dem Reaktionsgemisch der Neutralester  $C_2O_4(C_2H_5)_2$  entzogen wird. Von dieser Schwerlöslichkeit wurde nunmehr Gebrauch gemacht, um im obigen Reaktionsgemisch, in welchem  $Na_2HPO_4$  Verseifungsmittel ist, den noch vorhandenen Neutralester durch Analyse zu ermitteln. Während für gewöhnlich der Reaktionsfortschritt bei der Esterverseifung aus dem verschwindenden Alkali, beziehungsweise aus der entstehenden Säure ermittelt zu werden pflegt, soll also hier als laufende Konzentration der reagierende Ester analytisch bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke wurden  $100\text{ cm}^3$  des Reaktionsgemisches in eine Stöpselflasche gebracht, zur Bremsung der Verseifung mit  $5\text{ cm}^3$  norm. HCl (Zeitabnahme) und dann mit  $50\text{ cm}^3$  einer Jodjodkaliumlösung versetzt, die im Liter 25 g Jod und 50 g Jodkalium enthielt. Nach dem Absitzen des Niederschlages, das nach einigen Stunden eingetreten war, wurde durch ein Asbeströhrchen filtriert und in  $50\text{ cm}^3$  des Filtrats das noch vorhandene Jod durch Titration mit 0·1-norm. Thiosulfat (Faktor 1·001) bestimmt. Nach der Zusammensetzung des Niederschlages entspricht ein Mol Neutralester einem Grammatom jodometrisch wirksames Jod, das durch Ausfällung des Diäthyloxalats der Jodlösung entzogen wird.

In der folgenden Tabelle bedeutet  $\Delta$  die in Kubikzentimetern Thiosulfatlösung ausgedrückte Jodmenge, die der Lösung durch Fällung des Oxoniumsalzes entzogen wurde und die der Konzentration  $a-x$  des Neutralesters proportional ist. Das  $\Delta$  ermittelt sich nach  $\Delta = T_\infty - T$ , wo  $T$  den Jodtiter der  $50\text{ cm}^3$  des Filtrats, ausgedrückt in Kubikzentimetern der Zehntelthiosulfatlösung, bedeutet.

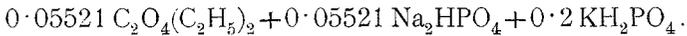
Die Konstanten zeigen unverkennbar einen ansteigenden Gang, der dadurch erklärt ist, daß die Verbindung



nicht genügend schwerlöslich ist. Zu Anfang, wo noch viel Neutralester vorhanden, fällt der durch die Löslichkeit der Verbindung bedingte additive Fehler nicht merklich ins Gewicht und daher sind die ersten Koeffizienten in Übereinstimmung mit den des vorausgehenden Versuches. Mit ab-

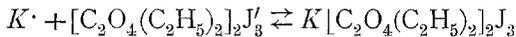
nehmender Neutralesterkonzentration wächst der prozentuelle Fehler, es bleibt vom vorhandenen Neutralester relativ mehr ungefällt und das bedingt den starken Anstieg der Koeffizienten gegen Reaktionsende.

## 4. Versuch.



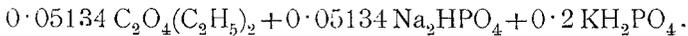
$t$	$T$	$\Delta$	$a-x$	$10^2 k$
0	17·40	14·55	0·04544	—
21	18·90	13·05	0·04049	2·6
52	21·50	10·45	0·03242	4·3
93	23·75	8·20	0·02544	4·7
180	26·50	5·45	0·01691	(5·3)
275	28·51	3·80	0·01174	(6·5)
432	29·94	2·01	0·00623	(11·8)
$\infty$	31·95	0	0	—
				3·9

Weil Kaliumion die Löslichkeit der Verbindung, die wahrscheinlich nach



dissoziiert ist, verringern muß, wurde bei der Wiederholung des Versuches eine Jodjodkaliumlösung benutzt, die 25 g Jod und 150 g Jodkalium im Liter gelöst enthielt.

## 5. Versuch.



$t$	$T$	$\Delta$	$a-x$	$10^2 k$
0	17·50	13·40	0·04157	—
39	20·00	10·90	0·03381	3·0
66	21·60	9·30	0·02885	4·1
109	23·28	7·62	0·02363	4·0
185	25·49	5·41	0·01678	(5·3)
309	27·60	3·30	0·01024	(7·3)
474	28·90	2·00	0·00620	(9·4)
$\infty$	30·90	0	0	—
				3·7

Tatsächlich ist der Gang der Konstanten in diesem Versuche ein wenig geringer, aber noch immer erheblich, woraus zu schließen, daß die Löslichkeit der Oxoniumverbindung auch in konzentrierten Kaliumionlösungen nicht zu vernachlässigen ist.

Nimmt man unter Hinweglassung der drei letzten Koeffizienten, die sich überdies aus einem  $\Delta$  berechnen, das als kleine Differenz wenig genau ist, das Mittel aus den ersten drei Werten, entsprechend einem Ablauf der Reaktion zu mehr als 50%, so ergibt sich für  $k$  ein Wert, der mit dem des Versuches 3 genügend übereinstimmt. Die Abweichung liegt außerdem in dem Sinne, welcher sich aus dem der Analysenmethode anhaftenden Fehler ergibt.

Die Übereinstimmung der Resultate der nach zwei so verschiedenen Methoden gemessenen Reaktion ist eine Gewähr für die Zuverlässigkeit des Meßergebnisses.

Mit vorliegender Arbeit sind die Untersuchungen über die Verseifung der Ester der einfachsten Mono- und Dicarbonsäure (Ameisensäure und Oxalsäure) zu einem gewissen Abschluß gelangt. Dem Vergleich mit einigen anderen Estern dient die folgende, für die Äthylester und für 25° geltende Übersicht.

Es bedeuten  $k$  die Dissoziationskonstante der freien Carbonsäure,  $k_a$  und  $k_s$  die Konstanten der alkalischen und sauren Verseifung,  $V_a$  und  $V_s$  das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit von Methyl- und Äthylester in alkalischer und saurer Lösung.

Die  $k_s$  für die Monocarbonsäuren sind den umfassenden Untersuchungen von Palomaa,<sup>1</sup> die  $k_a$  — bis auf den Wert für die Ameisensäure<sup>2</sup> — einer Arbeit von E. W. Dean<sup>3</sup> entnommen.

---

<sup>1</sup> M. H. Palomaa, Chem. Zentralbl. 1913, II, 1956.

<sup>2</sup> A. Skrabal und A. Sperk, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 191.

<sup>3</sup> E. W. Dean, Amer. Chem. Journ. Scienc. Sill. [4], 35 (1913), 605, nach Chem. Zentralbl. 1913, II, 347.

Säure	100 k	$k_a$	$k_s$	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	$10^{-2} \frac{k_s}{k}$	$10^{-3} \frac{k_a}{k_s}$	$V_a$	$V_s$
.Ameisensäure .....	0·0214	1400	0·187	65·4	8·7	7·5	1·9	0·8
Essigsäure .....	0·0018	6·56	0·00658	3·6	3·6	1·0	1·7	1·03
Glykolsäure .....	0·0152	65·3	0·00716	4·3	0·46	9·1	—	—
Methoxyessigsäure .....	0·0335	128	0·00393	3·8	0·12	32·5	—	—
Äthoxyessigsäure .....	0·0234	64·8	0·00361	2·7	0·15	17·9	—	—
Propionsäure .....	0·00134	5·94	0·00706	4·4	5·3	0·84	—	—
Milchsäure .....	0·0138	63·7	0·00766	4·6	0·55	8·3	—	—
Oxalsäure:								
1. Stufe .....	3·8	380000	0·0106	100	0·0028	36000	3·2	1·8
2. » .....	0·0049	74	0·0053	15	1·08	14	2·5	1·8
Malonsäure:								
1. Stufe .....	0·16	136	0·00206	0·85	0·013	66	1·3	1·0
2. » .....	0·00021	1·5	0·00103	7·6	4·9	1·5	1·3	1·0
Bernsteinsäure:								
1. Stufe .....	0·0067	16·5	0·00242	2·5	0·36	6·8	1·2	1·0
2. » .....	0·00027	1·6	0·00121	6·0	4·5	1·3	1·3	1·0

Die  $k_s$  für Oxalsäure und Malonsäure sind an unserem Institut erhalten worden,<sup>1</sup>  $k_a$  für Malonsäure und die Bernstein-säurewerte sind den Messungen von Jul. Meyer<sup>2</sup> entnommen.

Überprüft man an der Hand dieser Übersicht die land-läufigen Verseifungsregeln, welche da lauten:

1. Die Ester verseifen um so rascher, je stärker die ihnen zugrunde liegende Carbonsäure ist;

2. die alkalische Verseifung geht einige tausendmal schneller als die saure;

3. die Verseifungsgeschwindigkeit ist von der Natur der Carbonsäure und nur unwesentlich von der des Alkohols abhängig;

so erweisen sich diese Regeln als typische Näherungs-regeln, indem eine starke Abweichung von  $k_a$ ,  $k_s$  und  $k$  von den Durchschnittswerten auch ein starkes Abweichen des Esters von dem durchschnittlichen Verhalten mit sich führt.

Der größte Wert des Verhältnisses  $k_a : k$  findet sich bei der Oxalsäure I. Stufe, weil hier sowohl  $k_a$  als auch  $k$  extrem hohe Werte besitzen, dann folgt die Ameisensäure zufolge des hohen Wertes von  $k_a$ . Die größte Abweichung nach der anderen Seite findet man bei der Malonsäure I. Stufe, entsprechend dem hohen Werte von  $k$ .

Für  $k_s : k$  ergibt sich die größte Abweichung nach der einen Seite bei der Ameisensäure, entsprechend der extrem raschen sauren Verseifung  $k_s$  ihres Esters, nach der anderen Seite bei der Oxalsäure I. Stufe als Folge des hohen Wertes von  $k$ .

Die bedeutendsten Schwankungen weist das Verhältnis  $k_a : k_s$  für die alkalische und saure Verseifung auf. Weil  $k_s$  mit der Carbonsaurenatur weniger variiert als  $k_a$ , ist dieses Verhältnis um so größer, je größer  $k_a$ . Nur bei der Ameisensäure entspricht dem großen  $k_a$  auch ein relativ großes  $k_s$ .

Noch die beste Übereinstimmung zeigen die Verhältnis-zahlen  $V_a$  und  $V_s$  für die Verseifung von Methyl- und Äthyl-ester. Selbst bei den extremen Geschwindigkeiten, wie sie bei

<sup>1</sup> A. Skrabal und D. Mrazek. Die Arbeit erscheint ungefahr gleich-zeitig mit der vorliegenden.

<sup>2</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 66 (1909), 81, und 67 (1909), 257.

der alkalischen Verseifung des Oxalsäureesters vorliegen, verseift der Methylester nach der ersten Stufe nur etwas mehr als dreimal so rasch als der Äthylester. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß das herangezogene Zahlenmaterial sich nur auf zwei, und zwar sehr nahestehende Alkohole erstreckt. Immerhin wird die dritte Regel durch diese neueren Messungen am wenigsten berührt und man kann mit R. Wegscheider<sup>1</sup> sagen, daß eine Änderung des Alkyls die Größenordnung der Verseifungskonstante nicht ändert.

### Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische Verseifung des Oxalsäureäthylesters bei 25° mit Hilfe von Puffergemischen gemessen. Bei der Verseifung des Neutralesters nach der ersten Verseifungsstufe wurde nach zwei Methoden gearbeitet; nach der einen wurde das verschwindende Alkali, nach der anderen der verseifende Neutralester analytisch bestimmt. Der Vergleich mit den bezüglichen Konstanten beim Methylester ergibt, daß letzterer nach der ersten Verseifungsstufe etwa dreimal, nach der zweiten zweiundeinhalbmals so rasch verseift als der Äthylester.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29 (1908), 103.