

Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden Äthylendicarbonsäuren

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Emmy Raith

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1921)

Im Anschluß an die Kinetik der Verseifung des Weinsäureesters¹ und Bernsteinsäureesters² soll hier kurz über die alkalische Verseifung der Methylester der Fumarsäure und Maleinsäure berichtet werden.

Die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die wieder mit Hilfe von Puffergemischen durchgeführt wurden, stießen auf einige Schwierigkeiten. Solche bot die geringe Wasserlöslichkeit der Ester. Der Fumarester ist erst in hochprozentigem Methylalkohol oder Aceton erheblich löslich. Weil wir in wässerigen Medien arbeiten wollten, mußten wir uns mit verdünnten Esterlösungen begnügen und die Unannehmlichkeit der Titration derart verdünnter Lösungen mit in den Kauf nehmen.

Eine weitere Schwierigkeit bot, weil die Verseifung mit Natron zu rasch geht, die Wahl des Hydroxylionpuffers. Der Ammoniak-Ammonsalzpuffer erwies sich hinsichtlich des Reaktionstempos als sehr geeignet. Wir haben mit ihm eine Anzahl von Messungen durchgeführt, verzichteten aber auf deren Wiedergabe, weil bei seiner Anwendung Amidbildung, die neben der Verseifung einherläuft, nicht nur möglich, sondern sehr wahrscheinlich ist.³ Die gleichen Bedenken gelten der Anwendung von Aminbasen an Stelle des Ammoniaks. Wir haben daher die Verseifung wieder mit Soda durchgeführt.

¹ A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, *40* (1919), 431.

² Dieselben, ebenda, *41* (1920), 339.

³ Siehe E. H. Keiser und L. Mc Master, Amer. Chem. Journ., *49* (1913), 81.

Es sei jedoch erwähnt, daß sich für die Konstantenverhältnisse bei den Ammoniakversuchen ähnliche Werte ergaben wie bei den Sodaversuchen. Dies ist nur dann möglich, wenn die Konstantenverhältnisse der stufenweisen alkalischen Verseifung und der stufenweisen Amidierung ziemlich dieselben sind. Für die Symbasie beider Verhältnisse spricht unter anderem auch die gute Ausbeute an Halbester bei der »hälftigen Verseifung« des Oxalesters durch Ätzalkalien einerseits und die ebenso gute Ausbeute an Oxamidsäureester bei der »hälftigen Amidierung« des Oxalesters durch alkoholisches Ammoniak andererseits. Bei beiden Reaktionen kann auch dasselbe Phänomen der »Umesterung« des verbleibenden Alkyls beobachtet werden. Der analoge Verlauf der alkalischen Verseifung und Amidierung der Ester ist für die Theorie nicht ohne Belang, worauf gelegentlich zurückgekommen werden soll.

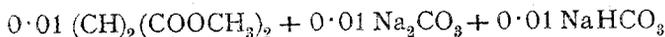
Wir haben also mit Carbonat-Bicarbonat in wässriger Lösung und bei 25° gearbeitet. Die gewählten Einheiten sind wieder Litermole und die Minute. Bezüglich der Berechnung der Versuche und der Meßmethode sei auf die eingangs erwähnten früheren Arbeiten verwiesen.

Fumarsäuremethylester.

Zur Darstellung des Esters wurden 50 g Fumarsäure mit 300 cm^3 absolutem Methylalkohol zunächst einige Zeit für sich, dann nach vorsichtiger Zugabe von 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure durch 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurden ungefähr 50 cm^3 abdestilliert und das verbleibende Produkt in 500 cm^3 Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus 200 cm^3 Äthylalkohol wurden 36 g des Esters vom Schmelzpunkte 101° (unkorr.) erhalten.

Wir lassen nunmehr einige der durchgeführten Zeitversuche folgen. Zur Titration wurden 25, beziehungsweise 50 cm^3 des Reaktionsgemisches, als Maßlösung 0·01-norm. Salzsäure genommen. Der Gesamtumsatz ist mit u , die Anfangskonzentrationen von Ester, Carbonat und Bicarbonat sind mit a, b, c bezeichnet.

1. Versuch.



| t | $b-u$ | $(a-u)ac$ | $10^3 k_{ac}$ | $10^3 k_m$ |
|-----|----------|-----------|---------------|------------|
| 0 | 0·008840 | 0·01884 | — | — |
| 8 | 0·006196 | 0·01620 | 32·2 | 76·3 |
| 23 | 0·004170 | 0·01417 | 26·1 | 78·1 |
| 48 | 0·002744 | 0·01274 | 20·7 | 83·0 |
| 108 | 0·001390 | 0·01139 | 17·0 | 107·1 |
| 348 | 0·000296 | 0·01029 | 11·6 | 215·1 |

2. Versuch.



| t | $b-u$ | $(a-u)_m$ | $10^3 k_{ae}$ | $10^3 k_m$ |
|------|---------|-----------|---------------|------------|
| 0 | 0·01376 | 0·00376 | — | — |
| 10 | 0·01086 | 0·00086 | 15·1 | 99·7 |
| 40 | 0·00908 | | 6·0 | |
| 360 | 0·00534 | | 3·2 | |
| 580 | 0·00441 | | 2·7 | |
| 1780 | 0·00230 | | 2·9 | |

Aus diesen und drei weiteren Versuchen folgt aus den Einschließungen $2 k_{ae} \leq k_1 < k_m$

$$k_1 = 69 \times 10^{-3}$$

und als Mittel aus den Endwerten von k_{ae}

$$k_2 = 3\cdot2 \times 10^{-3}$$

und für das Konstantenverhältnis $n = k_1 : k_2$

$$n = 22.$$

Bezieht man die Geschwindigkeitskonstanten auf $[\text{OH}'] = 1$ unter Benutzung von $6\cdot0 \times 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure und 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers, so ist

$$k_1 = 414,$$

$$k_2 = 19.$$

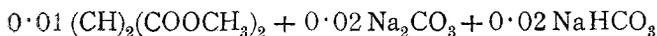
Maleinsäuremethylester.

Der Ester wurde nach Keiser und Mc Master¹ dargestellt. Wir verwendeten zunächst ein sehr altes Maleinsäurepräparat der Institutssammlung und erhielten der Hauptmenge nach Fumarsäureester und nur wenige Tropfen Maleinester.² In einem zweiten Versuch benutzten wir Maleinsäureanhydrid der Firma Kahlbaum — Keiser und Mc Master gehen von Maleinsäure aus — und erhielten aus 12 g Anhydrid 7·5 g Maleinsäuremethylester vom Kochpunkt $202\cdot5^\circ$, reduziert auf den Normalbarometerstand.

¹ L. c.

² Über die gegenseitige Umwandlung der beiden Äthylendicarbonsäuren in der Dunkelheit und unter dem Einfluß der Bestrahlung siehe A. Kailan, Zeitschr. physik. Chemie, 87 (1914), 333; 93 (1919), 613; 95 (1920), 215, — und Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 13.

3. Versuch.



| t | $b-u$ | $(a-u)_m$ | $10^3 k_{ae}$ | $10^3 k_m$ |
|-----|---------|-----------|---------------|------------|
| 0 | 0·01940 | 0·009400 | — | — |
| 50 | 0·01667 | 0·006672 | 3·72 | 8·45 |
| 137 | 0·01432 | 0·004320 | 2·78 | 8·00 |
| 357 | 0·01133 | 0·001328 | 2·28 | 11·82 |
| 627 | 0·01039 | 0·000392 | 0·87 | 12·23 |

4. Versuch.



| t | $b-u$ | $(a-u)_m$ | $10^3 k_{ae}$ | $10^3 k_m$ |
|------|---------|-----------|---------------|------------|
| 0 | 0·01786 | 0·00786 | — | — |
| 10 | 0·01529 | 0·00529 | 3·28 | 3·45 |
| 30 | 0·01344 | 0·00344 | 2·55 | 8·64 |
| 170 | 0·00985 | | 1·66 | |
| 1400 | 0·00826 | | 0·17 | |
| 3020 | 0·00722 | | 0·13 | |
| 8640 | 0·00554 | | 0·11 | |

Aus diesen und einigen weiteren Messungen wurde geschlossen auf

$$k_1 = 8\cdot0 \times 10^{-3},$$

$$k_2 = 0\cdot12 \times 10^{-3}$$

und

$$n = 67.$$

Bezieht man wieder auf $[\text{OH}'] = 1$, so wird

$$k_1 = 48,$$

$$k_2 = 0\cdot72.$$

Vergleicht man die Geschwindigkeitskoeffizienten mit den Dissoziationskonstanten der freien Säuren ($1\cdot0 \times 10^{-3}$ und $3\cdot2 \times 10^{-5}$ für die Fumarsäure und $1\cdot4 \times 10^{-2}$ und $2\cdot6 \times 10^{-7}$ für die Maleinsäure), so reiht sich die Fumarsäure hinsichtlich der beobachteten Zusammenhänge an die gesättigten Dicarbonsäuren mit gerader, nichtverzweigter Kohlenstoffkette (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure): Säurestärke und Verseifungsgeschwindigkeit der Ester gehen symbar, große Werte des Verhältnisses der Stufendissoziation entsprechen hohen Werten des Verhältnisses der Konstanten der stufenweisen alkalischen Verseifung.

Die Maleinsäure fällt aus der Reihe heraus. Dem kleinen Wert nach der zweiten Säurestufe entspricht zwar eine geringe Geschwindigkeit nach der zweiten Verseifungsstufe, aber die langsame Verseifung des ersten Alkyls steht in keinem Verhältnis zur Stärke der Maleinsäure noch der ersten Dissoziationskonstanten. Gegen alle Erwartung verseift das erste Methyl des Maleinesters langsamer als das des Fumaresters. Das Konstantenverhältnis der Stufenverseifung des Maleinesters, das sehr viel größer erwartet werden dürfte als das beim Oxalester beobachtete, ist selbst kleiner als das des Malonesters.

Das Herausfallen der Maleinsäure, das wir hier hinsichtlich der alkalischen Verseifung ihres Esters feststellen, ist alsdann auch für die saure Veresterung und Verseifung mit einiger Wahrscheinlichkeit vorauszusagen. In der Tat hat A. Kailan¹ festgestellt, daß die beiden Carboxyle der Fumarsäure voneinander unabhängig verestern (Konstantenverhältnis 2:1), daß sich also diese Säure ganz so verhält wie etwa Bernsteinsäure oder Weinsäure, daß hingegen die beiden Carboxyle der Maleinsäure Abhängigkeit der Veresterungsgeschwindigkeit zeigen. Zwischen der Verseifung, Veresterung und der Ionisation der Gruppen einer Dicarbonsäure bestehen aber unzweifelhaft Zusammenhänge.²

Das Ergebnis unserer Messungen läßt das genaue Studium auch der sauren Verseifung der Ester der Fumar- und Maleinsäure wünschenswert erscheinen. Die kinetischen Versuche werden ihr Licht auch auf die Frage werfen, ob für die beiden Säuren und ihre Derivate neben Raumisomerie auch noch Strukturisomerie besteht, eine Auffassung, die namentlich in R. Anschütz³ ihren Verfechter findet. Vorläufig spricht die langsame alkalische Verseifung eher für als gegen die Lactonformel des Maleinsäuremethylesters.

¹ Zeitschr. f. physik. Chemie, 85 (1913), 714 (Fußnote), und 87 (1914), 619.

² Vgl. Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741, und 42 (1921), 47.

³ V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 11. Aufl., von R. Anschütz und G. Schroeter, I. Band (Bonn 1909), p. 565.