

Über die Verseifung der Oxamidsäureester

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., und Grete Muhry

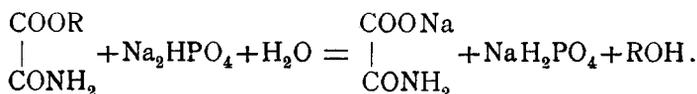
Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1921)

Weil die Stärke einer Carbonsäure und die Verseifungsgeschwindigkeit ihrer Ester einigermassen symbat gehen, war zu erwarten, daß die Oxamidsäureester rasch alkalisch verseifen. Wir geben im folgenden die Messungen wieder, die diese Erwartung bestätigen.

Die Meßmethoden waren dieselben, wie sie beim Oxalsäureester¹ gehandhabt wurden.

Die alkalische Verseifung wurde mit sekundärem Natriumphosphat durchgeführt. Sie verläuft im Sinne der Gleichung



Der Reaktionsfortschritt wurde durch Titration des noch vorhandenen sekundären Phosphats zu primärem Phosphat ermittelt. Die Titration erfolgte mit 0·1-norm. Salzsäure und Methylorange gegen die entsprechende Standardfärbung. Bezüglich der übrigen Versuchsanordnung und der Berechnung der Meßergebnisse sei auf frühere Untersuchungen verwiesen.² Die Temperatur, bei welcher die Verseifung gemessen wurde, ist wieder 25°, die gewählten Einheiten sind Litermole und die Minute.

Die Oxamidsäureester wurden aus den entsprechenden Oxalsäureestern im wesentlichen nach den Angaben von A. Weddige³

¹ Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 29, und 39 (1918), 765.

² Vgl. z. B. Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

³ Journ. prakt. Chemie [2], 10 (1874), 193, und 12 (1875), 434.

bereitet. Die hergestellten Ester (Methyl- und Äthylester) schmolzen bei 123, beziehungsweise 113°.

Alkalische Verseifungen.

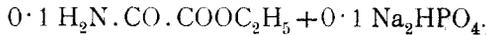
1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.08670	—
9	0.07902	2.2
30	0.06570	2.4
40	0.05690	2.3
100	0.04472	2.4
142	0.03576	2.4
205	0.02852	2.4
1046	0.01452	2.6
1488	0.00920	2.3

Mittel 2.4

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.08984	—
17	0.08210	1.0
43	0.07096	1.0
83	0.06052	1.0
127	0.05090	1.1
306	0.03916	1.1
388	0.02530	1.1
1572	0.01660	1.1
1442	0.01206	1.3

Mittel 1.1

Die Wiederholung des letzten Versuches ergab das gleiche Bild und denselben Mittelwert für die Konstante, beweist also die gute Reproduzierbarkeit.

Nach den beiden Versuchen verseift der Methylester der Oxamidsäure rund doppelt so rasch als der Äthylester.

Bezieht man die Konstante auf $[\text{OH}] = 1$ unter Benutzung von 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers und 2×10^{-7} für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure, so ergibt sich für die Konstante k_a der alkalischen Verseifung des Oxamid-säuremethylesters

$$k_a = 48000$$

und für die des Oxamidsäureäthylesters

$$k_a = 22000.$$

Saure Verseifungen.

Die Messungen dieser Reaktion stoßen auf die Schwierigkeiten, welche immer vorliegen, wenn Säuren bei Gegenwart eines rasch alkalisch verseifenden Esters titriert werden sollen: die lokale alkalische Verseifung des Esters an der Einflußstelle der Maßlösung und die infolge der Verseifung nicht oder nur einige Augenblicke anhaltende Titrationsendfärbung. Letztere erfordert die Anwendung von Indikatoren, deren beide Färbungen sehr kontrastreich sind, im Spektrum weit auseinander liegen (Alizarin), oder einfärbige oder fast einfärbige Indikatoren (Phenolphthalein, Methylrot) und die dank ihres auffälligen Umschlages den Endpunkt mit einiger Sicherheit selbst dann erkennen lassen, wenn er auch nur durch wenige Augenblicke anhaltend ist. Der Endpunkt der Titration bietet die Erscheinung eines optischen Signales, weshalb wir die entsprechenden Indikatoren der Kürze halber künftighin als »Signalindikatoren« bezeichnen wollen.

Ferner ist es häufig notwendig, mit einem möglichst nach der sauren Seite der Wasserstoffionskala gelegenen Titrierexponenten zu arbeiten, also Indikatoren zu verwenden, die in diesem Gebiete ihren Umschlag aufweisen (Methylrot, Alizarin) und zur Vermeidung lokaler Verseifung schwache Basen als Maßlösungen zu benutzen. Alsdann ist die Titration nur gut durchführbar, wenn die zu titrierenden Säuren entsprechend stark sind. Glücklicherweise leiten sich nun gerade die rasch alkalisch verseifenden Ester von Säuren her, die wie Ameisensäure, Oxalsäure, Oxamidsäure, zu den stärksten Carbonsäuren zählen. Die Möglichkeit der Messung der sauren Verseifung ist daher in der Regel gewährleistet.

Wie im Falle der Oxalsäureester haben wir auch bei den Oxamidsäureestern mit 0·1-norm. Ammoniak als Maßlösung und Alizarin als Indikator gearbeitet und gute Erfahrungen gemacht. Der Umschlag von Grüngelb über Bläßbräunlichgelb nach Lila ist derart auffallend, daß der Endpunkt der Titration auch bei kurzer Anhaltung nicht zu übersehen ist.

In den folgenden Messungen bedeutet T den Titer in Literäquivalenten.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$a - x$	$10^4 k$
—	0·10000	0·10000	—
1194	0·12040	0·07960	1·91
1567	0·14292	0·05708	2·12
2838	0·16756	0·03244	1·99
4327	0·18712	0·01288	2·13
4707	0·19324	0·00676	(1·37)
28361	0·19880	0·00119	(0·63)

Der Ablauf der Reaktion ist ein sehr weitgehender und daher sind die letzten Konstantenwerte infolge Gegenwirkung abfallend. Sie wurden bei der Mittelwertsberechnung fortgelassen. Als Generalmittel dieses und eines Parallelversuches wurde $10^4 k = 2.0$ gefunden.

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$a - x$	$10^4 k$
—	0.10528	0.09472	—
990	0.11816	0.08184	1.48
1420	0.13364	0.06636	1.48
1853	0.15036	0.04964	1.56
4011	0.17104	0.02896	1.44

Bezieht man die Konstante k_s der sauren Verseifung auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure, so ergibt sich für den Oxamidsäuremethylester

$$k_s = 0.0020$$

und für den Oxamidsäureäthylester

$$k_s = 0.0015.$$

Der Methylester verseift sauer sonach $\frac{4}{3}$ -mal rascher als der Äthylester. Bei der Oxalsäure ist das Verhältnis der beiden Alkyle 1.8, also merklich größer, ebenso wie auch die Werte von k_s nicht unwesentlich größer sind.

Im Anschluß an diese Messungen und an die der Oxalsäureesterverseifung möge die für die symmetrischen Diester wichtige Frage, inwieweit die Reaktionsfähigkeit der einen Gruppe durch Veränderung in der anderen Gruppe beeinflusst wird, erörtert werden. Unter »Reaktionsfähigkeit« sei sowohl die statische, also die entsprechenden Gruppen Gleichgewichtskonstanten, als auch die kinetische, also die adäquaten Gruppengeschwindigkeitskonstanten, gemeint. Die Gruppenreaktionsfähigkeit kann eine unabhängige, von der Veränderung in der anderen Gruppe unbeeinflusste, oder eine abhängige sein.

Einzelne der bisherigen Erfahrungen lassen den folgenden Satz als eine häufig zutreffende und annähernd stimmende Regel erkennen:

Veränderungen in der einen Gruppe, die die Reaktionsfähigkeit der anderen in bezug auf eine Reaktionsart nicht beeinflussen, sind auch bezüglich der anderen möglichen Reaktionsarten ohne Einfluß.

Als Arten von Reaktionen kommen die elektrolytische Dissoziation, das Estergleichgewicht, die saure Veresterung und Verseifung und die alkalische Verseifung als experimentell feststellbar

in Betracht. Andererseits bedingt Beeinflussung bezüglich einer Reaktionsart auch Beeinflussung bezüglich der übrigen.

Ein konkretes Beispiel wird das, was gemeint ist, klarer machen. Es sei *HAAH* eine symmetrische zweibasische Säure, in welcher die Tendenz des einen Wasserstoffatoms zur Abdissoziation dieselbe ist wie die des Wasserstoffatoms in den Derivaten *XAAH*, *X'AAH* usw. Damit ist gesagt, daß die Ionisationstendenz dieses H-Atoms eine unabhängige, von der Substitution des anderen H-Atoms durch *X*, *X'* usw. unbeeinflusste ist. Alsdann ist zu erwarten, daß das eine H-Atom in *HAAH* und die H-Atome in *XAAH*, *X'AAH* usw. mit demselben Alkohol gleich rasch und mit derselben Tendenz verestern und die Ester *HAAR*, *XAAR*, *X'AAR* usw. gleich rasch verseifen. Sind hingegen die Ionisationskonstanten verschieden, von der Veränderung in der Molekel also abhängig, so sind auch die entsprechenden Veresterungs-, beziehungsweise Verseifungsgeschwindigkeiten untereinander verschieden.

Selbstredend ist auch der umgekehrte Schluß erlaubt; z. B.: Verseift das *R* der Ester *HAAR*, *XAAR*, *X'AAR* usw. mit derselben (verschiedener) Geschwindigkeit, so ist auch die Veresterungsgeschwindigkeit sowie die Veresterungstendenz und Ionisationstendenz der Wasserstoffatome in *HAAH*, *XAAH*, *X'AAH* dieselbe (verschieden). Wahrscheinlich ist dieser Schluß noch besser zulässig als der andere.

Zu sagen ist noch, wie man aus den experimentell ermittelbaren Geschwindigkeits-, beziehungsweise Gleichgewichtskonstanten auf die Gruppenkonstanten schließt.

Als Beispiel für die Ermittlung kinetischer Gruppenkonstanten wählen wir die Verseifung des Esters *RAAR*. Die Messung ergibt die Konstanten der Stufenfolge k_1 und k_2 . Die Gruppengeschwindigkeit, mit welcher *R* aus dem Neutralester verseift, ist dann $0.5 k_1$, die, mit welcher *R* aus der Estersäure verseift, k_2 .

Ist die Reaktion der Gruppenverseifung eine unabhängige, so ist $0.5 k_1 = k_2$ und das Konstantenverhältnis $k_1:k_2 = 2:1$. Ist sie eine abhängige, so ist $0.5 k_1 \sim k_2$ und $k_1:k_2 \sim 2$.

Alsdann sind zwei Unterfälle zu unterscheiden.

1. Die Geschwindigkeit der Verseifung des einen *R* nimmt ab, wenn das andere bereits reagiert hat. In diesem Falle, der die Regel zu sein scheint, ist $0.5 k_1 > k_2$ und $k_1:k_2 > 2$.

2. Die Geschwindigkeit der Verseifung des *R* gewinnt, indem ein *R* reagiert hat. Alsdann ist $0.5 k_1 < k_2$ und $k_1:k_2 < 2$. Diese Relation scheint nach bisherigen Versuchen bei den Äthern und Estern der Geminalglykole allgemein verwirklicht zu sein.¹ Es

¹ Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Verseifung des Orthoameisensäureäthers von A. Skrabal und O. Ringer.

wurde aber bereits darauf verwiesen, daß hier die rasche Reaktion der zweiten Stufe wahrscheinlich anderer Art ist als die meßbare langsame der ersten.¹ In der Tat haben an den Acetalen der Aldehyde angestellte Versuche² inzwischen ergeben, daß die erste Stufe der Acetalverseifung eine saure, beziehungsweise alkalische Verseifung, die zweite Stufe hingegen entweder eine reine Wasserverseifung oder eine intramolekulare Reaktion ist.

Bei Stufenfolgen vergleichbarer Reaktionen ist also in der Regel $0.5 k_1 \geq k_2$, wobei das obere Zeichen für den allgemeinen Fall abhängiger, das untere für den Grenzfall unabhängiger Reaktion gilt.

Als Beispiel für die Ermittlung statischer Gruppenkonstanten wählen wir die vielbesprochene elektrolytische Dissoziation einer zweibasischen Säure,³ indem wir, im wesentlichen den Darlegungen von E. Q. Adams⁴ folgend, die symmetrische Säure als Grenzfall der unsymmetrischen darstellen.

Die Formel der Säure sei $HABH$. Entsprechend der Existenz zweier isomerer primärer Anionen haben wir vier Dissoziationskonstante

$$k_1' k_1'' k_2' k_2'',$$

wo die Indexe die Dissoziationsstufe, der einfache Strich die Abdissoziation des H von der Stelle A , der Doppelstrich die von der Stelle B bedeuten.

Die vier Konstanten sind voneinander nicht unabhängig, sondern durch die Beziehung verknüpft:

$$k_1' k_2'' = k_1'' k_2'. \quad (1)$$

Die experimentell ermittelbaren Konstanten k_1 und k_2 enthalten in ihrem Massenwirkungsbruch an Stelle eines primären Anions das »Aggregat« aus der Summe der beiden isomeren primären Anionen. Man kann k_1 und k_2 als die scheinbaren oder »apparenten« Dissoziationskonstanten bezeichnen. Grundsätzlich sind alle Dissoziationskonstanten apparent, denn sie enthalten an Stelle des Ions die Summe aus dem Ion und allen seinen Hydraten, an Stelle der undissoziierten Säure das Anhydrid und alle seine Hydrate usw.

R. Wegscheider⁵ hat gezeigt, wie man aus k_1 und k_2 und den Dissoziationskonstanten k_a und k_b der beiden Estersäuren k_1' und k_1'' und hieraus und nach (1) auch k_2' und k_2'' ermitteln kann.

¹ Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305.

² Von A. Schiffrer. Sie werden demnächst veröffentlicht werden.

³ Siehe R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie 23 (1902), 287, 317, 599.

⁴ Journ. Americ. Chem. Soc., 38 (1916), 1503.

⁵ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 153. Über die Bezeichnung der isomeren Estersäuren siehe denselben Autor, Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 141, und Ber. chem. Ges., 35 (1902), 4329.

Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen k_1 und k_2 und den Konstanten $k'_1 k''_1 k'_2 k''_2$ läßt vier Fälle erkennen:

1. Der allgemeinste Fall ist der einer unsymmetrischen Säure und abhängiger Dissoziation. Hier ist:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k'_1 + k''_1 \\ k_2 &= \frac{k'_2 k''_2}{k'_2 + k''_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Aus diesem allgemeinen Fall ergeben sich die folgenden speziellen.

2. Die Säure ist unsymmetrisch, die Ionisation eine unabhängige. Dann ist $k'_2 = k'_1$ und $k''_2 = k''_1$ und demgemäß:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k'_1 + k''_1 \\ k_2 &= \frac{k'_1 k''_1}{k'_1 + k''_1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

3. Die Säure ist eine symmetrische ($B = A$) und die Ionisation eine abhängige. Dann ist $k''_1 = k'_1$ und $k''_2 = k'_2$ und daher:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 2 k'_1 \\ k_2 &= 0.5 k'_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

4. Ist endlich die Säure symmetrisch und die Ionisation eine unabhängige, so ist $k''_2 = k'_2 = k''_1 = k'_1$ und demgemäß:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= 2 k'_1 \\ k_2 &= 0.5 k'_1 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Alsdann ist $k_1/k_2 = 4$.

Ebenso wie das Verhältnis der kinetischen Konstanten $k_1/k_2 = 2$, ist auch das Verhältnis der statischen Konstanten $k'_1/k'_2 = 4$ ein ausgezeichnetes. Das kinetische Konstantenverhältnis 2 ist zu beobachten, wenn die reaktionsfähigen Gruppen gleiche und unabhängige Geschwindigkeit haben, das statische 4, wenn die Wasserstoffatome gleiche und unabhängige Ionisationstendenz aufweisen.

Bei ungleicher oder abhängiger Ionisationstendenz ist $k_1/k_2 \sim 4$.

Nimmt die Tendenz dadurch, daß schon ein H-Atom ionisiert ist, ab, so ist $k_1/k_2 > 4$, nimmt sie zu, so ist $k_1/k_2 < 4$.

Das Tatsachenmaterial spricht, worauf E. Chandler¹ verwiesen hat, dafür, daß das k_1/k_2 der zweibasischen Säuren nur selten kleiner, in der Regel sehr viel größer als 4 ist. Hieraus folgt, daß ebenso wie die kinetische, auch die statische Reaktionstendenz mit stattgehabter Teilreaktion abnimmt.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 30 (1908), 694.

Die gleichen Überlegungen, die sich bezüglich des Ionisationsgleichgewichtes mehrwertiger Säuren und Basen machen lassen, gelten auch für das Estergleichgewicht mehrwertiger Säuren und mehrwertiger Alkohole.

Das Ionengleichgewicht einer zweiwertigen Säure:

$$\frac{[\text{Prim. Anion}]^2}{[\text{Undiss. Säure}][\text{Sek. Anion}]} = \frac{k_1}{k_2} \geq 4$$

entspricht im Falle der Veresterung dem Quotienten der Konstanten k_1 und k_2 der ersten und zweiten Veresterungsstufe oder dem »Estersäuregleichgewicht«:

$$\frac{[\text{Estersäure}]^2}{[\text{Neutralester}][\text{Säure}]} = \frac{k_1}{k_2} \geq 4,$$

beziehungsweise dem analogen »Esteralkoholgleichgewicht«. Der Grenzwert der Konstanten des Estersäuregleichgewichtes beziehungsweise Esteralkoholgleichgewichtes ist abermals der ausgezeichnete Wert 4. Er ist gegeben, wenn die Wasserstoffatome der zweibasischen Säure oder die Hydroxylgruppen des zweiwertigen Alkohols gleiche und unabhängige Veresterungstendenzen haben. Alsdann hat das Verhältnis der kinetischen Konstanten der stufenweisen Verseifung und stufenweisen Veresterung ebenfalls den ausgezeichneten Wert $k_1:k_2 = 2:1$. Zwischen dem Wert der Konstanten des Estersäuregleichgewichtes (Esteralkoholgleichgewichtes) und den Konstantenverhältnissen der stufenweisen Verseifung und Veresterung besteht eine sehr einfache Relation.¹

Fassen wir nunmehr zusammen, was wir über die Reaktionsfähigkeit der Gruppen eines symmetrischen Gebildes auf Grund der experimentellen Daten auszusagen vermögen, so gilt folgendes:

1. Sind k_1 und k_2 die kinetischen Konstanten einer Stufenfolge (Verseifung, Veresterung), so ist die Reaktionsfähigkeit der Gruppe in der ersten Stufe $0.5 k_1$ und in der zweiten k_2 .

2. Sind k_1 und k_2 die statischen Konstanten eines Stufen-gleichgewichtes (Ionisationsgleichgewicht, Veresterungsgleichgewicht),² so ist die Reaktionsfähigkeit der Gruppe [Gleichungen (4)] in der ersten Stufe $0.5 k_1$ und in der zweiten $2 k_2$.

Schließlich benötigen wir noch die Ionisationskonstanten der Estersäure.³ Bezeichnen k_a und k_b die Dissoziationskonstanten der beiden Estersäuren einer unsymmetrischen zweibasischen Säure, so lehrt die Erfahrung, daß regelmäßig

$$k_a + k_b \leq k_1. \quad (6)$$

¹ Monatshefte für Chemie, 39 (1919) 697.

² Vgl. R. Wegscheider, l. c., und Adams, l. c.

Das untere Zeichen entspricht dem Grenzfall der unabhängigen, das obere dem allgemeinen Falle abhängiger Ionisation. Daß bei abhängiger Ionisation die Summe $k_a + k_b$ nicht größer, sondern kleiner ist als $k_1 = k'_1 + k''_1$, spricht abermals dafür, daß die Reaktionstendenz einer Gruppe ganz allgemein um so größer, je größer die Zahl der übrigen, im Molekül noch vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen ist.

Unsere drei Beziehungen:

$$k_1/k_2 \geq 2 \quad (\text{stufenweise Verseifung und Veresterung}),$$

$$k_1/k_2 \geq 4 \quad (\text{Ionisations- und Veresterungsgleichgewicht}),$$

$$k_1 \geq k_a + k_b \quad (\text{Ionisationskonstanten der Estersäuren})$$

sind somit auf dieselbe Ursache zurückzuführen.

Ist die Säure symmetrisch, so werden die beiden Estersäuren identisch, demgemäß $k_a = k_b = k_c$ und

$$k_c \leq 0.5 k_1. \quad (7)$$

Sehr häufig ist $k_c = 0.5 k_1$ mit guter Annäherung erfüllt, woraus sich ergibt, daß die Ionisationstendenz des einen Wasserstoffatoms nur unwesentlich dadurch verringert wird, daß das andere verestert ist, zum Unterschied von dem ganz eminenten Einfluß, den die Ionisation des anderen Wasserstoffatoms ausübt. Wir werden demselben Zusammenhang, den wir hier bezüglich der Ionisationstendenz beobachten, auch bei der Verseifungsgeschwindigkeit begegnen.

Die folgende Tabelle zeigt den Zusammenhang zwischen den Gruppenkonstanten der Ionisation und der alkalischen und sauren Verseifungsgeschwindigkeit der Methyl- und Äthylester.

Von experimentellen Daten wurden benutzt:

1. Für die beiden Dissoziationskonstanten der Oxalsäure die vor kurzem von C. Drucker¹ ermittelten Werte 5.7×10^{-2} , beziehungsweise 6.9×10^{-5} .

2. Für die Dissoziationskonstante der Oxamidsäure der von W. Ostwald² gemessene Wert 8×10^{-3} . Die Konstante ist eine apparente. Weil die Oxamidsäure³ in zwei tautomeren Formen aufzutreten vermag, ein Ampholyt ist und überdies als Aminbase nur teilweise hydratisiert ist, ist hier der Zusammenhang zwischen der scheinbaren und den wahren Dissoziationskonstanten ein besonders verwickelter. Nach dem weiter oben Gesagten

¹ Zeitschr. physik. Chem., 96 (1920), 381.

² Zeitschr. physik. Chem., 3 (1889), 286. Über die Dissoziation der Oxamidsäure siehe auch R. Wegscheider, *ibid.*, 69 (1909), 603.

³ Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren siehe R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 1265.

kann aber darüber kaum ein Zweifel bestehen, daß, wie in vielen anderen Fällen, auch im vorliegenden die scheinbare und nicht die wahre Säurestärke maßgebend ist.¹

3. Für die Verseifungskonstanten der Oxalsäureester die folgenden an unserem Institut ermittelten Werte:

	Methylester	Äthylester
Alkalische Verseifung I. Stufe...	1700000	530000
» » II. » ...	90	36
Saure Verseifung I. Stufe.....	0·0192	0·0106
» » II. »	0·0096	0·0053

4. Für die Verseifungskonstanten der Oxamidsäureester die Werte dieser Arbeit.

In der Tabelle befinden sich unter k die Gruppenkonstanten der elektrolytischen Dissoziation der linksstehenden Säuren, unter k_a und k_s die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus den Estern dieser Säuren alkalisch, beziehungsweise sauer herausverseift. Die nichtgeklammerten Zahlen sind Meßergebnisse, die eingeklammerten folgen allein aus unserer Theorie, sind also noch nicht experimentell verifiziert.

Die Konstanten k der Methyl- und Äthylestersäure der Oxalsäure sind nicht bekannt. Aus der Tatsache, daß die Alkyle aus dem Neutralester und der (undissoziierten) Estersäure mit gleicher Geschwindigkeit, also unabhängig sauer verseifen (Konstantenverhältnis der sauren Verseifung 2:1) dürfen wir schließen, daß die Wasserstoffatome der Oxalsäure und der beiden Estersäuren unabhängig dissoziieren. Die Beziehung

$$k_e = 0.5 k_1 = 0.028$$

[Gleichung (7)] ist nach dem weiter oben Gesagten jedenfalls annähernd richtig.

Aus der Gleichheit von k der Säuren I, II, III wollen wir — wie aus der Tabelle zu ersehen — schließen, daß auch das Alkyl der Ester dieser drei Säuren gleich rasch verseift.

Alsdann bedeuten die Konstanten k_a in III 2, beziehungsweise III 6 die Geschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus der undissoziierten Estersäure alkalisch verseift. Diese Geschwindigkeiten sind der Messung schwer zugänglich, weil in dem Wasserstoffionbereich, wo das Alkyl der Estersäure alkalisch verseift, letztere so gut wie vollkommen dissoziiert ist.

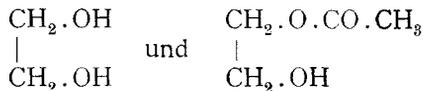
¹ Gelegentlich der Untersuchung der Kohlensäureesterverseifung, Monatshefte für Chemie, 38 (1917), 305, besonders 316, wäre es daher sachgemäßer gewesen, nicht die wahre, sondern die scheinbare Säurestärke heranzuziehen.

	1	2	3	4	5	6			7			8	9
						k_a	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	k_s	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	k_s	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$		
Säure	k	Methylester			Äthylester								
		k_a	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	k_s	$\frac{k_s}{k}$	k_a	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	k_s	$\frac{k_s}{k}$	k_a	$10^{-5} \frac{k_a}{k}$	k_s	$\frac{k_s}{k}$
I	$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (0·028)	850000	300	0·0096	0·34	(265000)	95	(0·0053)	0·19				
II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ (0·028)	(850000)	300	(0·0096)	0·34	265000	95	0·0053	0·19				
III	$\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ 0·028	(850000)	300	0·0096	0·34	(265000)	95	0·0053	0·19				
IV	$\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ 0·00014	90	6·5			36	2·6						
V	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ 0·008	48000	60	0·0020	0·25	22000	27·5	0·0015	0·19				

Um die Forderung unserer Theorie experimentell zu überprüfen, wird man eine zweibasische Säure heranziehen müssen, die derart schwach ist, daß ihre Estersäure im Gebiete der alkalischen Verseifung undissoziiert ist.

Eine solche schwache zweibasische »Säure« ist das Äthylenglykol. In der Tat erfolgt die alkalische Verseifung des Acetyls aus dem Äthylendiacetat und dem undissoziierten Monacetat des Äthylenglykols mit derselben Gruppengeschwindigkeit, denn das Konstantenverhältnis der alkalischen Verseifung des Äthylendiacetats ist bekanntlich 2:1.

Man könnte dieser Beweisführung entgegenhalten: Das ist richtig, aber die andere Forderung der Theorie, die Gleichheit von k trifft nun nicht mehr zu, denn die »Säuren«



haben sicher ein verschiedenes k , so daß aus der Ungleichheit von k vielmehr auf verschiedene k_a der Esterverseifung zu schließen wäre.

Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Vor einiger Zeit hat P. E. Verkade¹ gezeigt, daß, abgesehen von den spezifischen Eigenschaften der Carbonsäuren, die durch die Carbonylgruppe bedingt sind, zwischen den Carbonsäuren einerseits, den Alkoholen andererseits weitgehende Übereinstimmung und graduelle Unterschiede bestehen. Damit im Zusammenhang steht die weitere Tatsache, daß auch bezüglich des Verseifungsphänomens zwischen den drei Stofftypen mit Äthersauerstoffatom ROA' , ROA , $A'OA$, wo R ein Alkyl, A ein Acyl bedeutet, Analogien und Übergänge festzustellen sind.²

Was die Verseifung der Ester ROA anlangt, ist es als ein Ergebnis der zahlreichen Messungen anzusehen, daß zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit der Ester und der Stärke der ihnen zugrundeliegenden Säure sicher ein Zusammenhang besteht. Ebenso sicher ist aber auch, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht nur allein von der Stärke der Säure abhängig ist. Sie spielt zwar eine bedeutende, aber immerhin nur eine mitbestimmende Rolle. Aus der Analogie zwischen Alkohol und Carbonsäure müssen wir vielmehr schließen, daß neben anderen Momenten auch die Säurestärke von ROH von Einfluß ist. Weil aber AOH sehr viel stärker sauer ist als ROH , dominiert der Einfluß von AOH . Es ist dies die bekannte Verseifungsregel, wonach die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester vor allem von der Natur der Carbonsäure und nur unwesentlich von der des Alkohols abhängig ist.

¹ Chem. Weckbl., 11 (1914), 754.

² Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über den Orthoameisensäureäther.

Gegenüber der Dissoziationskonstante der Essigsäure ist sowohl die Gruppenionisationskonstante des Glykols als auch die Affinitätskonstante des Glykolmonoacetats sehr klein, so daß allein die Säurestärke der Essigsäure maßgebend ist, die natürlich in beiden Acetaten dieselbe ist. Was bewiesen werden sollte und bewiesen erscheint, ist die Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit der Acetylgruppe.

Gleichgültig, ob ein Ester einer zweibasischen Säure oder der eines zweisäurigen Alkohols vorliegt, werden wir auf Grund der Theorie sagen können: Wenn die beiden Gruppen eines Diesters unabhängig sauer verseifen, so ist in dem Wasserstoffionbereich, wo der Halbester undissoziiert ist, auch die alkalische Verseifung der beiden Gruppen eine unabhängige.

In den Feldern II 4, beziehungsweise I 8 befinden sich die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus dem Methyläthyloxalat in einer Nebenreaktion sauer verseifen.

Die Verseifung von Mischestern ist unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Wie der eine von uns dargelegt hat,¹ führt die reversible Verseifung eines Mischesters zur Einstellung dreier Gleichgewichte, der zwei »Halbestergleichgewichte« (Estersäuregleichgewichte, beziehungsweise Esteralkoholgleichgewichte) und des »Mischestergleichgewichtes«. Ferner wurde darauf verwiesen, daß zwischen den Konstanten der drei Gleichgewichte und den Verhältnissen der kinetischen Konstanten der Stufenreaktionen Beziehungen bestehen müssen. Wir haben nunmehr die Simultangleichgewichte durchgerechnet und gefunden, daß die dynamische Auffassung des Estergleichgewichtes bezüglich der kinetischen Konstantenverhältnisse zu notwendigen, aber nicht zureichenden Bedingungen führt. Die Frage, mit welcher Geschwindigkeit eine Gruppe aus dem Mischester verseift, war daher nur durch das Experiment zu beantworten.

Die Messung der Mischesterverseifung stößt auf große Schwierigkeiten. Nach Einschätzung derselben entschlossen wir uns für das Äthylenformiatacetat.

Die beiden Gruppen (Formyl, beziehungsweise Acetyl) verseifen hier aus den »Reinestern« und den undissoziierten Halbestern (Esteralkoholen) mit derselben Gruppengeschwindigkeit. Der Fall liegt hier also genau so wie bei den Oxalsäureestern. Wir haben daher auf Grund der Theorie zu erwarten gehabt, daß bei der sauren Verseifung des Äthylenformiatacetats das Formyl mit derselben Gruppengeschwindigkeit weggeht wie aus dem Glykoldiformiat und dem Glykolmonoformiat. Vorläufige, zu unserer ersten Orientierung angestellte Versuche haben diese Erwartung bestätigt.

¹ Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 760.

In den Feldern II 2 und I 6 befinden sich die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus dem Methyläthylloxalat in einer Nebenreaktion alkalisch verseifen. Sie sollen der Theorie nach dieselben sein wie die der alkalischen Verseifung der Reinester. Auch diese Forderung haben wir an der alkalischen Verseifung des Äthylenformiatacetats überprüft und innerhalb der Versuchsfehler bestätigt gefunden.

Somit erscheinen alle in der Tabelle durch Klammerungen gekennzeichneten Voraussagungen durch entsprechende Messungen an den Glykolestern gestützt.

Die Säuren IV und V haben Gruppenkonstanten k , die von der Konstante 0·028 der unabhängigen Ionisation abweichen. Daher zeigen auch ihre Ester für k_a und k_s Werte, die von den Werten der unabhängigen Verseifung abweichen.

In einigen wenigen Fällen, wo das k des primären Anions gleich ist dem k der Dicarbonsäure und der Estersäuren, sind auch die Verseifungskonstanten der Ester des primären Anions gleich den der unabhängigen Verseifung. Beispiele hierfür sind die alkalischen Verseifungen des Azelainsäureesters und Sebacinsäureesters in konzentrierter Lösung.¹ Hier ist das Verhältnis der Ionisationskonstanten der Säuren $k_1/k_2 = 4$ und gleichzeitig das Verhältnis der Konstanten der alkalischen Verseifung der Ester 2:1 in der Tat ziemlich genau erfüllt. Die Seltenheit des Falles ergibt sich aus der Statistik der Dicarbonsäuren, die lehrt, daß $k_1/k_2 = 4$ auch in Annäherung nur selten zutrifft.

Je kleiner das k der Säure, um so kleiner ist auch das k_a und k_s ihrer Ester. Insbesondere sind die Estersäureanionen durch die Langsamkeit der Verseifung ihrer Alkyle gekennzeichnet. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit der Anionen trifft nach E. Fischer² nicht nur für die Esterverseifung, sondern auch für die Amidverseifung, Nitrilverseifung und einige andere Reaktionen zu. J. H. van't Hoff, E. Fischer und später Jul. Meyer führen diese Erscheinung auf die Abstoßung des katalysierenden Hydroxylions durch das reagierende Anion zurück.³ Wie der eine von uns dargelegt hat, erheben sich gegen diesen Erklärungsversuch wesentliche Bedenken.⁴

Im allgemeinen besteht zwischen der Säurestärke k und den Verseifungskonstanten k_a und k_s deutliche Symbasie, aber keine einfache Proportionalität. Die »reduzierten Geschwindigkeitskoeffizienten«⁵ k_a/k und k_s/k schwanken, wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, weit weniger als die unreduzierten k_a und k_s , sind

¹ Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 339.

² Ber. chem. Ges., 31 (1898), 3266.

³ Literatur bei R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 471.

⁴ Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 755.

⁵ P. E. Verkade, Chem. Weekblad, 15 (1918), 203.

aber keineswegs konstant, wie es bei Proportionalität der Fall sein müßte.

Als Erklärung für die mangelnde Proportionalität wird man in Anlehnung an einen Gedankengang von R. Wegscheider¹ annehmen können, daß die räumliche Konfiguration der Säuren eine etwas andere ist als die ihrer Ester, daß sich demnach »die Strukturformeln als ein unvollständiger Ausdruck für die gegenseitige Stellung der einzelnen Gruppen in der Molekel erweisen«.

Es läßt sich feststellen, daß die Proportionalität zwischen den Verseifungsgeschwindigkeiten und den Säurestärken eine um so bessere ist, je näher k , k_a , k_s den für die unabhängige Reaktion geltenden Werten gelegen sind. Beispielsweise liegt der Wert V 8 dem unabhängigen Werte 0·0053 näher als V 4 dem unabhängigen Werte 0·0096, und tatsächlich ist für den Äthylester die reduzierte Konstante k_s/k identisch mit der für die unabhängige Reaktion geltenden 0·19, während für den Methylester die Abweichung (0·25 gegenüber 0·34) schon merklich ist.

Oder andere Beispiele! Von den Säuren zeigt IV bezüglich seines k die stärkste Abweichung und ebenso ihre Ester bezüglich k_a/k . Von letzteren weist der Äthylester nicht nur bezüglich k_a , sondern auch bezüglich k_a/k geringere Abweichung auf als der Methylester. Die Konstanten der sauren Verseifung k_s variieren weniger wie die der alkalischen k_a und daher stimmen auch die reduzierten Werte k_s/k untereinander besser überein als k_a/k .

Aus dem Umstand, daß k_s/k besser konstant ist als k_a/k , wird man wieder schließen, daß die Konfiguration ein und desselben Esters je nach dem Medium und den Reaktionsbedingungen eine verschiedene sein kann, daß für ein und denselben Stoff bald diese, bald jene Konfiguration die »begünstigte« ist.

Was den Zusammenhang zwischen den statischen und kinetischen Gruppenkonstanten anbelangt, so ist festzustellen, daß die Aussagen, die wir machen können, um so dezidiert lauten, je höher der Grad der Unabhängigkeit der Gruppenreaktionen ist und daß sie um so unbestimmter lauten, je entfernter wir uns von dem Zutreffen dieser Voraussetzung befinden.

Darum sind wir nicht mehr in der Lage, die Lücken in IV 4 und IV 8 durch Voraussagen, die der experimentellen Überprüfung standzuhalten versprechen, auszufüllen.

In diese freigelassenen Stellen gehören die Geschwindigkeiten, mit welchen das Methyl, beziehungsweise Äthyl aus der dissoziierten Oxalestersäure sauer verseift.

Der Messung sind diese Geschwindigkeiten schwer zugänglich, denn in dem Wasserstoffionbereich, wo die Estersäuren dissoziiert sind, ist die Verseifung vorwiegend eine alkalische. Nur bei sehr starken Estersäuren wird man das k_s der dissoziierten Säure messen können.

¹ Monatshefte für Chemie, 16 (1895), 153, und 23 (1902), 599.

Weil das Estersäureanion das katalysierende Wasserstoffion anziehen muß, würde man nach der elektrostatischen Hypothese Werte zu erwarten haben, die größer als 0·0096, beziehungsweise 0·0053 sind. Nach unserer Theorie wird man Werte erwarten dürfen, die kleiner sind. Untersuchungen an den Estern sehr starker Dicarbonsäuren, die an unserem Institute im Gange sind, sollen diese Frage entscheiden.

Bei Säuren, deren Wasserstoffatome unabhängig ionisieren und deren Ester unabhängig verseifen, können wir auch auf die Unabhängigkeit der Veresterung in wässrig-alkoholischer Lösung schließen. Für die saure Veresterungsgeschwindigkeit der normalen Oxalsäurehomologen ist sie durch die Untersuchungen von M. H. Palomaa¹ erwiesen. Mit der unabhängigen Veresterung und Verseifung ist notwendig auch die Unabhängigkeit der Veresterungstendenz der Wasserstoffatome verbunden.

Bei Säuren, die in beiden Dissoziationsstufen unabhängig ionisieren und deren Estergruppen unabhängig alkalisch verseifen (Azelaensäure und Sebacinsäure) folgt die Unabhängigkeit der (unmeßbaren) alkalischen Veresterungsgeschwindigkeit und damit auch der Veresterungstendenz aus der Beziehung zwischen den Konstantenverhältnissen der Ionisation, der Verseifung und Veresterung.

Die Beibringung weiteren Materials zur experimentellen Überprüfung der hier dargelegten Zusammenhänge soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

¹ Ann. Acad. scient. Fennicae A., 10 (1917), Nr. 16.