

Zur alkalischen Verseifung der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters

Von

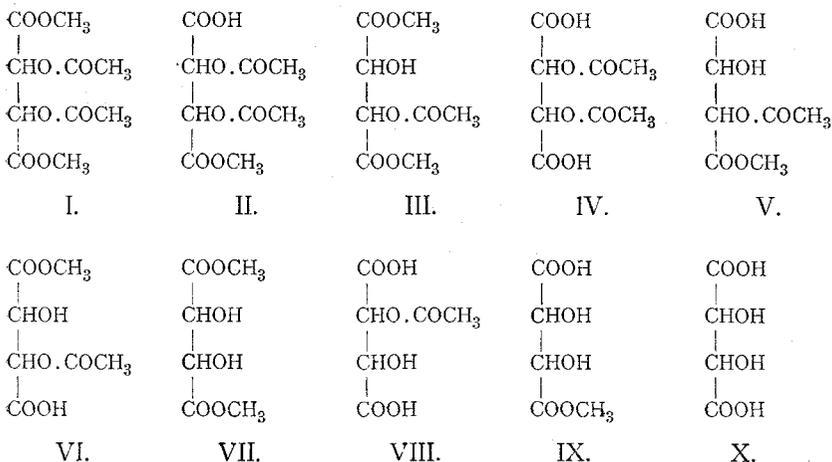
Anton Skrabal, k. M. Akad., und Ludwig Mehr

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Oktober 1922)

Vom formalen Standpunkte sowie in Hinblick auf einige bei Verseifungsgeschwindigkeiten bisher beobachteten Zusammenhänge erschien die Messung der Diacetylweinsäureesterverseifung als eine sehr reizvolle Aufgabe. Bei der Verseifung des Vollesters (I) werden zwei $\frac{3}{4}$ -Ester (II und III), vier Halbester (IV, V, VI, VII) und zwei $\frac{1}{4}$ -Ester (VIII, IX) als Zwischenstufen durchlaufen und alle Reaktionswege enden schließlich in der Weinsäure (X), wobei jede Stufenverseifung ein Säureäquivalent freimacht und die Titration die Summe aller Teilumsätze anzeigt.



Erfolgt die Verseifung nur stufenweise, wofür alle bisherigen Erfahrungen sprechen, so handelt es sich um die Ermittlung von 16 Geschwindigkeitskonstanten. Von diesen 16 Reaktionen sind 8 Methylverseifungen und 8 Acetylverseifungen. In der beistehenden Figur sind erstere durch eine vollausgezogene, letztere durch eine strichlierte Pfeillinie gekennzeichnet.

So verwickelt wie in der Theorie liegen die Dinge auch praktisch bei der sauren Verseifung des Diacetylweinsäuremethylesters, weil hier alle Geschwindigkeitskonstanten

wie so häufig bei der sauren Verseifung — von ungefähr gleicher Größenordnung sind, wovon wir uns durch einige orientierende Messungen überzeugen konnten.

Hinzu kommt noch, daß die Acetylweinsäuren als stärkere Säuren auch in saurer Lösung merklich dissoziiert sind, die Anionen aber nicht notwendig mit derselben Geschwindigkeit verseifen müssen wie die undissoziierten Estersäuren, daß der Verseifungsvorgang durch

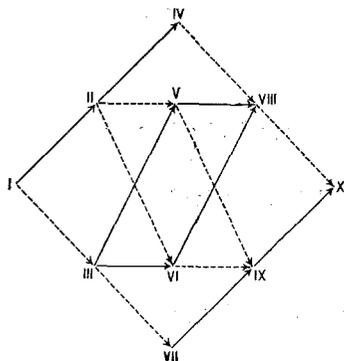
das entstehende Wasserstoffion autokatalysiert wird und gegen Ende der Reaktion noch die Gegenwirkung in Erscheinung tritt.

Zur theoretischen Lösung der Aufgabe fehlt uns die Kenntnis der Dissoziationskonstanten der Zwischenstoffe, zur praktischen Durchführung würde vor allem die Reindarstellung¹ der letzteren und anschließend daran die Messung einzelner einfacherer Reaktionen (z. B. VIII \rightarrow X, IX \rightarrow X, IV \rightarrow VIII \rightarrow X, VII \rightarrow IX \rightarrow X usw.), also ein schrittweises Vorgehen und Eindringen erforderlich sein.

Von diesen einfacheren Reaktionen hat vor Jahren J. Rath² die Reaktion IV \rightarrow VIII \rightarrow X, die der Diacetylweinsäure, untersucht, indem er die Hydrolyse durch Wasser allein (ohne Katalysatorsäure) bei 100° gemessen hat. Infolge der schon erwähnten mangelhaften Kenntnisse ist die Durchrechnung seiner Versuche nicht gut möglich. Es läßt sich aus ihnen mit einiger Sicherheit nicht feststellen, ob neben der sauren (durch H⁺ katalysierten) Verseifung eine merkliche Wasserverseifung (unkatalysierte Verseifung) vorliegt. Seine monomolekulare Rechnung ergibt ungefähr konstante Zahlen, woraus man mit einiger Wahrscheinlichkeit auf ein Konstantenverhältnis annähernd $k_1 : k_2 = 2 : 1$ schließen wird dürfen.

¹ Vor kurzem erst haben K. Freudenberg und F. Brauns, Ber. d. chem. Ges., 55 (1922), 1339, den Monocetylweinsäuredimethylester dargestellt.

² Lieb. Ann. 358 (1908), 108. Literatur über die Verseifung acetylierter Oxy-carbonsäuren bei B. Holmberg, Zeitschr. physik. Chemie, 84 (1913), 451.



Auch wir haben einige Versuche mit Diacetylweinsäure, aber bei Gegenwart von HCl als Katalysator, gemacht. Die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten erwiesen sich als ungefähr konstant, also $k_1:k_2 \approx 2:1$, und die Geschwindigkeit stieg — wie zu erwarten war — mit der Katalysatorsäure langsamer als proportional an. Sie ist merklich geringer als bei den meisten anderen Essigsäureestern.

Wir unterlassen die Wiedergabe unserer sauren Verseifungen, weil sie, wie schon bemerkt, vorläufig theoretisch nicht exakt zu berechnen sind.

Anders steht die Sache bei der alkalischen Verseifung. Die Estersäuren liegen hier als Anionen — und nur als Anionen — vor und die Geschwindigkeit der einzelnen Stufenreaktionen ist — wie bei der alkalischen Verseifung im allgemeinen — eine sehr viel mehr differenzierte als bei der sauren.¹ Unsere Versuche mit dem Diacetylweinsäureester haben nämlich sofort gezeigt, daß in diesem Ester die Methylgruppen sehr viel rascher verseifen als die Acetylgruppen. Die Geschwindigkeiten der beiden Gruppen sind von ganz anderer Größenordnung.

Dadurch vereinfacht sich das allgemeine Schema sehr wesentlich, indem praktisch nur die Reaktionen $I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow VIII \rightarrow X$ verlaufen, und zwar die Stufenfolge $I \rightarrow II \rightarrow IV$ mit sehr großer, die Stufenfolge $IV \rightarrow VIII \rightarrow X$ mit sehr geringer Geschwindigkeit. Es verseift also die Diacetylweinsäuredimethylester rasch zu Diacetylweinsäure und letztere verseift ihrerseits langsam zu Weinsäure weiter. Die Aufgabe lief also darauf hinaus, diese beiden Stufenreaktionen nach den schon bekannten und geübten Methoden zu messen.

Verseifung der Diacetylweinsäure.

Aus Weinsäure (*d*-Weinsäure) und Essigsäureanhydrid wurde nach A. Wohl und C. Oesterlin² Diacetylweinsäureanhydrid in fast quantitativer Ausbeute dargestellt. Wie S. Deakin und A. C. D. Rivette³ gefunden haben, geht letzteres Anhydrid in wässriger Lösung so gut wie momentan in Diacetylweinsäure über.⁴ Zur Auflösung des Anhydrids wurde dieses in etwas säurefreiem Aceton gelöst und die Lösung hernach mit Wasser und der zur Verseifung erforderlichen Natronlauge versetzt. Die Menge des angewandten Acetons betrug 50 cm^3 pro Liter Reaktionsgemisch.

¹ Vgl. A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie, 99 (1921), 310.

² Ber. chem. Ges., 34 (1901), 1144.

³ Journ. Chem. Soc. Lond. 101 (1912), 127, nach Chem. Cent. 1912 I, 997.

⁴ Ich habe die Hydratisierungsgeschwindigkeit mit Hilfe von Jodid-Jodat (vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 43 [1922], 493) zu messen versucht und den Befund von Deakin und Rivette bestätigen können. Die obere Grenze der Halbwertszeit der Reaktion beträgt bei 15° schätzungsweise eine halbe Minute. (A. S.)

Die Messungen wurden bei 25° vorgenommen. Bezüglich ihrer Durchführung und Berechnung sei auf die früheren Arbeiten aus unserem Institut verwiesen. Bei den beiden folgenden Zeitversuchen wurden die Analysenproben mit Salzsäure fixiert und der Säureüberschuß mit Baryt und Phenolphthalein zurückgemessen.

1. Versuch.

$0\cdot025 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_7 + 0\cdot1 \text{ NaOH}$, bzw. $0\cdot025 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Na}_2 + 0\cdot05 \text{ NaOH}$.

$t_2 - t_1$	$b - u$	k_{ae}	k_m
—	0·04955	—	—
19	0·03832	0·31	0·75
16	0·03219	0·31	1·10
28	0·02527	0·30	4·32
37	0·02015	0·27	—
39	0·01691	0·24	—
45	0·01424	0·25	—
71	0·01144	0·24	—

2. Versuch.

Zusammensetzung wie bei Versuch 1.

$t_2 - t_1$	$b - u$	k_{ae}	k_m
—	0·04704	—	—
10	0·04017	0·36	0·86
20	0·03196	0·32	1·10
30	0·02481	0·30	—
40	0·01956	0·27	—
80	0·01414	0·25	—
100	0·01080	0·22	—
150	0·00815	0·20	—

Die Koeffizienten k_{ae} zeigen ein geringes, aber merkliches Gefälle, woraus zu schließen ist, daß k_1 etwas größer als $2k_2$. Der Wert von k_1 folgt ziemlich sicher aus der bekannten Einschließung $2k_{ae} \leq k_1 < k_m$, aber der Wert von k_2 ist für kleine $n = k_1 : k_2$ aus den Endwerten von k_{ae} — wie früher dargelegt wurde¹ — nur unsicher zu ermitteln. Am besten verfährt man hier noch, wenn man das gefundene Gefälle von k_{ae} mit dem für spezielle Werte von n berechneten vergleicht. Aus diesem Vergleich wollen wir schließen, daß unser n in der Nähe von 3·5 liegt und als wahrscheinlichste Werte für die Konstanten der Stufenverseifung annehmen:

$$\underline{k_1 = 0\cdot73,}$$

$$\underline{k_2 = 0\cdot20.}$$

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 376.

Die Gruppengeschwindigkeiten, mit welchen das Acetyl aus dem sekundären Anion der Diacetylweinsäure, beziehungsweise der Monacetylweinsäure herausverseift, sind daher 0·36, beziehungsweise 0·20, also nicht sehr verschieden und wesentlich kleiner als die Geschwindigkeiten, mit welchen das Acetyl in den verschiedensten neutralen Molekülen reagiert.¹ im Einklang mit den sonstigen Erfahrungen, die man hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit der Anionen gemacht hat.²

An das aufgefundene Konstantenverhältnis rund 3·5 knüpfen sich einige die Theorie der Verseifung symmetrischer Diester betreffende Bemerkungen. Es handelt sich um folgenden Tatsachenbestand:

1. Beim Äthylendiacetat ist das Konstantenverhältnis der sauren Verseifung $n = 2$, die beiden identischen reaktionsfähigen Gruppen reagieren voneinander unabhängig, d. h. mit der nämlichen Geschwindigkeit, ob nun die andere noch da oder schon verseift ist. An dieser Beziehung wird nichts geändert, wenn man von der sauren Verseifung zur alkalischen übergeht. Auch für die alkalische Verseifung ist $n_a = 2$.

2. Beim Oxalsäureester und den Estern mancher anderen symmetrischen Dicarbonsäure (Malonsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Weinsäure) ist das Konstantenverhältnis der sauren Verseifung ebenfalls $n = 2$. Geht man aber von der sauren Verseifung zur alkalischen über, so ändert sich das Konstantenverhältnis ganz gewaltig. Beispielsweise ist für den Oxalsäuremethylester $n_a = 19000$. Es hat sich ferner ergeben, daß n_a im allgemeinen um so größer, je größer das Konstantenverhältnis $\Delta = \delta_1 : \delta_2$ der stufenweisen elektrolitischen Dissoziation der freien Dicarbonsäure ist.

3. Für die saure Verseifung der Diacetylweinsäure ist nach unseren Messungen und denen von J. Rath wenigstens angenähert abermals $n = 2$. Der Übergang zur alkalischen Verseifung ändert dieses Verhältnis nicht oder nur sehr wenig, wie sich aus unserem Befund $n_a = 3·5$ ergeben hat.

Die Sachverhalte 1 und 2 sind in der Theorie begründet, die der eine von uns entwickelt hat.³ Wir wollen hier vom Standpunkt dieser Theorie den Fall 3 untersuchen.

Die stufenweise Hydrolyse der Diacetylweinsäure und die inverse Reaktion der Acetylierung der Weinsäure führen zu dem Gleichgewichte

$$\frac{M^2}{DW} = nn' = K,$$

¹ Siehe in der Zusammenstellung bei A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie, 99 (1931), 311, die Zahlen unter n_a .

² Literatur bei A. Skrabal und G. Muhry, Monatshefte für Chemie, 42 (1921), 60.

³ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

wo n das Konstantenverhältnis der sauren Hydrolyse, n' das der sauren Acetylierung, M, D, W die Konzentrationen von Monacetylweinsäure, Diacetylweinsäure und Weinsäure im Gleichgewichte und K die Konstante dieses Gleichgewichtes bedeutet. Die Bedingungen, unter welchen n und n' gefunden worden sind, seien ferner derart, daß alle drei Säuren so gut wie vollkommen als undissoziierte Säuren vorliegen.

Gehen wir zu den Bedingungen über, wo die Verseifung und ebenso die Acetylierung eine alkalische ist, so sind dies auch die Bedingungen, unter welchen die drei Säuren als sekundäre Anionen vorliegen, und bezeichnen wir die Konzentration der letzteren durch zweifache Strichlierung der Symbole, so gilt analog

$$\frac{M''^2}{D'' W''} = n_a n'_a = K_a,$$

wo n_a , beziehungsweise n'_a die Verhältnisse der Konstanten der stufenweisen alkalischen Verseifung, beziehungsweise Acetylierung sind.

Nun sind $K_a = n_a n'_a$ und $K = n n'$ voneinander nicht unabhängig, sondern, wie sich leicht zeigen läßt, durch die Beziehung verknüpft

$$K_a = \frac{(\delta'_1 \delta'_2)^2}{\delta''_1 \delta''_2 \delta_1 \delta_2} K,$$

wo die ungestrichenen δ die beiden Dissoziationskonstante der Weinsäure, die einfach gestrichenen die der Monacetylweinsäure und die doppelt gestrichenen die der Diacetylweinsäure bedeuten.

Erstere und letztere sind bekannt,¹ die Konstanten der Monacetylweinsäure sind noch nicht gemessen worden. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß die Konstanten dieser Säure in der Mitte zwischen den betreffenden Konstanten der beiden anderen Säuren liegen.

Wenn wir setzen:

$$\left. \begin{aligned} \delta'_1 &= \sqrt{\delta_1 \delta''_1}, \\ \delta'_2 &= \sqrt{\delta_2 \delta''_2}, \end{aligned} \right\} \quad (*)$$

so wird $K_a = K$ identisch und — aus den seinerzeit dargelegten Gründen — auch $n_a = n$: Das Konstantenverhältnis der alkalischen und sauren Verseifung der Diacetylweinsäure ist dasselbe.

Nun werden die Gleichungen (*) voraussichtlich nur angenähert gelten und demgemäß werden auch n_a und n nur annähernd gleich sein.

¹ C. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie, 96 (1920), 381; S. Deakin und A. C. D. Rivette, l. c.

Es bedarf also nicht der Hypothese von der Abstoßung der Hydroxylionen durch reagierende Anionen, um die Verschiedenheit, beziehungsweise Gleichheit des Konstantenverhältnisses der alkalischen Verseifung einerseits, der sauren andererseits zu erklären. Der experimentell feststellbare Sachverhalt folgt zwangsläufig aus Überlegungen, die frei von Hypothesen sind.

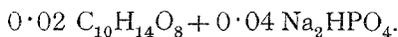
Verseifung des Diacetylweinsäuredimethylesters.

Zunächst wurde aus Weinsäure der Dimethylester hergestellt und letzterer acetyliert.² Nach dem Erhitzen des Esters mit Acetylchlorid im Überschuß unter Rückfluß durch einige Stunden, wurde am Wasserbade das unveränderte Acetylchlorid abdestilliert, worauf der Kolbeninhalt bei langsamem Erkalten erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol resultierte der reine Diacetylweinsäureester vom Schmelzpunkt 103°.

Da das Methyl dieses Esters sehr rasch reagiert, konnte nicht mit Natron verseift werden. Als Verseifungsmittel geeigneter Alkalinität erwiesen sich sekundäres Phosphat, in welchem die Reaktion langsam vorwärts schreitet, und Borax, der rascher verseift. Die Auflösung des Esters erfolgte wie vorhin beim Diacetylweinsäureanhydrid. Auf 1 l Reaktionsgemisch kamen 75 cm³ Aceton.

Bei dem folgenden Versuch wurde das sekundäre Phosphat mit Salzsäure zu primärem titriert. Die Bremsung der Reaktion erfolgte also erst während der Titration, was aber nichts zur Sache hatte, weil die Verseifung im sekundären Phosphat nur langsam verläuft. Titriert wurde mit Methylrot und dem Titrierexponenten 4·8 gegen eine Vergleichsfärbung.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^4 k_{ae}$
—	0·03959	
310	0·03237	0·77
1030	0·02575	0·87
620	0·02363	0·86
1080	0·02117	0·80
1620	0·01859	0·81
3000	0·01545	0·84
4540	0·01255	0·86

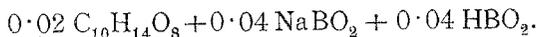
Mittel . . . 0·83

¹ Vgl. die ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit über die Verseifung der Methylester der stereoisomeren Weinsäuren von A. Skrabal und L. Hermann.

² Siehe hierüber W. H. Perkin, Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 274, und A. Pictet, Ber. chem. Ges., 15 (1882), 2242.

Bei dem Boraxversuch wurden die Analysenproben mit Glycerin versetzt und die aus der Borsäure gebildete Komplexsäure in bekannter Weise titriert. Durch die Überführung der Borsäure in die stärkere Glycerinborsäure wurde das reagierende System gleichzeitig fixiert, was in Anbetracht der größeren Verseifungsgeschwindigkeit auch angezeigt erschien.

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$b - u$	k_{ac}
—	0·03245	—
12	0·02555	0·0355
15	0·02080	0·0340
20	0·01704	0·0325
25	0·01406	0·0321
30	0·01158	0·0341

Mittel... 0·0336

Bei beiden Versuchen ist der nach Äquivalenten berechnete Koeffizient innerhalb der Titrationsfehler so gut wie konstant. Ein Gefälle ist mit Sicherheit nicht feststellbar. Hieraus folgt, daß das Konstantenverhältnis $n = 2$ oder nicht weit hiervon entfernt ist: Die Methyl-verseifen voneinander unabhängig, d. h. mit derselben Geschwindigkeit, ob nun das zweite Carboxyl verestert oder ionisiert ist.

Das Konstantenverhältnis bei der alkalischen Verseifung des Rechtsweinsäuremethylesters ist — je nach der Konzentration des verseifenden Esters — 14, beziehungsweise 20. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppen ist hier keine unabhängige, sie ist größer, wenn das andere Carboxyl verestert, und kleiner, wenn es ionisiert ist.

Ungefähr waren diese Verhältnisse vorauszusehen. Die unabhängige Reaktion wird um so eher gewährleistet sein, je »separierter« die beiden Gruppen in der Molekel angeordnet sind. Die Separierung kann ebensowohl durch die räumliche Entfernung (Beispiel: Oxalsäureester und Bernsteinsäureester), wie durch die Zahl und Mächtigkeit der trennenden »Scheidewände« (Beispiel: Weinsäureester und Diacetylweinsäureester), natürlich auch durch beide Umstände bedungen sein.

Hand in Hand mit der Annäherung des Konstantenverhältnisses der alkalischen Verseifung an den Grenzwert 2 geht die des Verhältnisses der Dissoziationskonstanten der dem Ester zugrunde liegende Dicarbonsäure $\Delta = \delta_1 : \delta_2$ an den Grenzwert 4. Letzteres Verhältnis ist bei der Diacetylweinsäure tatsächlich klein. Deakin und Rivette, deren Arbeit uns leider nur aus dem Zentralblattreferat bekannt ist, geben für die Konstanten der Säure an $2\cdot5 \times 10^{-2}$ und »zirka« $0\cdot11 \times 10^{-2}$. Das Δ wäre demnach allerdings größer

als aus dem n der Verseifung zu erwarten ist, doch ist zu berücksichtigen, daß die Zahl für die zweite Konstante unsicher sein mag und daß ebensowohl Δ wie n mit der Konzentration variieren, also auf dieselbe Konzentration zu beziehen wären.¹

Bezieht man die gefundenen Konstanten k_{ae} unserer Versuche auf $[\text{OH}'] = 1$ unter Benutzung von $2 \cdot 0 \times 10^{-7}$ für die zweite Konstante der Phosphorsäure und $5 \cdot 7 \times 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Borsäure,² so erhält man $k_{ae} = 1700$, beziehungsweise $k_{ae} = 1900$ in guter Übereinstimmung. Als Mittel wollen wir $k_{ae} = 1800$ annehmen. Das ist der Größenordnung nach die Geschwindigkeit, mit der auch der Ameisensäureester (Dissoziationskonstante der Säure 2×10^{-4}) alkalisch verseift. Das Methyl des Oxalsäureesters (erste Dissoziationskonstante der Säure $5 \cdot 7 \times 10^{-2}$) verseift mit der Gruppengeschwindigkeit 85000. Die drei Ester zeigen deutlich, daß die Verseifungsgeschwindigkeit nicht allein nur von der Säurestärke abhängig ist, obgleich letztere sicher eine mitbestimmende Rolle spielt.

Aus dem $n = 2$ und dem $k_{ae} = 1800$ ergeben sich für die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung des Diacetylweinsäuredimethylesters zu Diacetylweinsäure die Stufenkonstanten:

$$\underline{k_1 = 3600,}$$

$$\underline{k_2 = 1800.}$$

Die Acetylene verseifen alkalisch im Diacetylweinsäureester wahrscheinlich wesentlich rascher als im sekundären Diacetylweinsäureanion, doch dürfte ihre Geschwindigkeit gegenüber der der Methyle noch stark zurückstehen, so daß kaum anzunehmen ist, daß die Verseifung der Acetylene bei den Versuchen 3 und 4 eine Rolle spielt. Eine merkliche Acetylverseifung würde hier für die Methylverseifung ein zu kleines n vortäuschen.

Zusammenfassung.

Es wurde die alkalische Verseifungsgeschwindigkeit der Diacetylweinsäure und ihres Methylesters untersucht.

Im Methylester verseifen die Methyle mit einer weit größeren Geschwindigkeit als die Acetylene. Das Konstantenverhältnis der stufenweisen Methylverseifung ist ungefähr 2 : 1.

Das Konstantenverhältnis der stufenweisen Acetylverseifung in der Diacetylweinsäure ist rund 3 · 5 : 1.

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 41 (1920), 382.

² H. Menzel, Zeitschr. physik. Chemie, 100 (1922), 295.