

Zur Verseifung der Ketocarbonsäureester

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad., Friedrich Pfaff und Hieronymus Airoidi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1924)

Theoretischer Teil.¹

Die Ketocarbonsäureester sind nicht nur in der präparativen Chemie, sondern auch in der Kinetik der Esterverseifung ein Kapitel für sich. Auch hier ist ihr Verhalten je nach der Stellung der Ketogruppe zur Carboxylgruppe ein verschiedenes. Als typische Vertreter eines α -, β - und γ -Ketocarbonsäureesters seien die Ester der Brenztraubensäure, Acetessigsäure und Lävulinsäure in ihrem Verhalten bei der Verseifung besprochen. An diesen theoretischen Teil sollen sich einige kinetische Messungen anschließen, die unser bisheriges Wissen über die Verseifung des Lävulinsäureesters und Brenztraubensäureesters ergänzen.

Lävulinsäureester.

Dieser Ester sowie voraussichtlich auch die Ester der δ - ϵ -..... ω -Ketocarbonsäuren verhalten sich normal, d. h. nicht wesentlich anders als die Ester der betreffenden Stammsäuren. M. H. Palomaa² hat die Verseifung des lävulinsäuren Äthyls in zirka 0.2 norm. HCl bei 25° gemessen und für die Konstante der sauren Verseifung gefunden

$$k_s = 0.00151 \quad (25^\circ).$$

Wir haben die Messungen für zwei andere Katalysatorsäurekonzentrationen wiederholt und gefunden

$$\begin{array}{ll} 0.1 \text{ HCl} \dots\dots\dots & 0.000156 \\ 0.05 \text{ HCl} \dots\dots\dots & 0.0000777 \end{array}$$

also im Mittel und in guter Übereinstimmung mit Palomaa

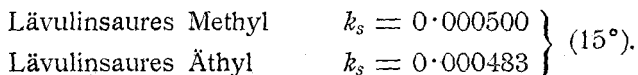
$$k_s = 0.00156 \quad (25^\circ).$$

J. J. Sudborough³ fand für 15° und auf unsere Einheiten (Minute, natürl. Logarithmus) umgerechnet

¹ Von A. Skrabal.

² Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4, No. 2.

³ Journ. Chem. Soc. Lond., 101 (1912), 1227.



Was die alkalische Verseifung anlangt, finden wir in der Literatur keine Angaben. Eine von uns durchgeführte Messung ergab für den Lävulinsäureäthylester

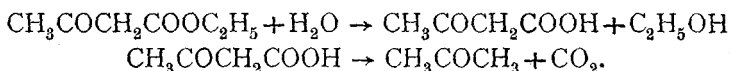
$$k_a = 7.7 \quad (25^\circ).$$

Acetessigsäureester.

Die saure Verseifung dieses Esters ist noch nicht gemessen worden. M. H. Palomaa schätzt die Konstante des Äthylesters auf

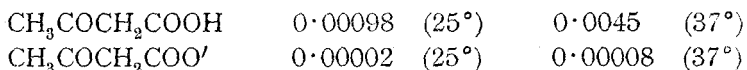
$$k_s = 0.00107 \quad (25^\circ).$$

Die Ursache unserer mangelhaften Kenntnisse ist darin gelegen, daß die bei der Hydrolyse freiwerdende Acetessigsäure der Ketonspaltung unterliegt und sich so der Messung durch Titration entzieht. Bei der Hydrolyse des Acetessigesters handelt es sich somit um eine Folgewirkung



Die Kinetik der Ketonspaltung ist dank der schönen Untersuchungen von Erik Widmark,¹ die durch G. Ljunggreen² bestätigt wurden, klargestellt. Nach diesen Messungen ist die Ketonspaltung eine monomolekulare, von der Konzentration von H⁺ und OH⁻ unbeeinflusste Reaktion. Sowohl die undissoziierte Acetessigsäure wie auch ihr Anion unterliegen der Ketonspaltung, und zwar reagiert erstere rund 50 mal rascher als letzteres.

Die Konstanten der Ketonspaltung (Minute als Zeiteinheit) sind



Wird daher Acetessigsäureäthylester etwa in 0.1 norm. HCl verseift, so erfolgt — unter Benutzung des von Palomaa geschätzten Wertes — die Bildung der Acetessigsäure mit der Geschwindigkeitskonstanten $1.07 \cdot 10^{-4}$, ihr weiterer Zerfall mit der fast zehnmal größeren Konstanten $9.8 \cdot 10^{-4}$. Die übliche Methode der Messung der sauren Esterhydrolyse (Titration der freiwerdenden Säure) muß hier demnach versagen.

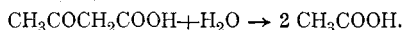
¹ Acta med. Scand., 53 (1920), 393. Vgl. auch E. Widmark und C. A. Jeppsson, Skand. Arch. f. Physiol., 42 (1922), 43. Die Forscher haben die Geschwindigkeit auch in einer durch Essigsäure-Acetat gepufferten Lösung gemessen. Aus ihr und dem bekannten [H⁺] folgt für die elektrolytische Dissoziationskonstante der Acetessigsäure $3.16 \cdot 10^{-4}$ für 25°.

² Ber. chem. Ges., 56 (1923), 2469.

Der Ketonspaltung der Acetessigsäure verläuft die der *d*-Camphocarbonsäure vollkommen analog. Auch hier ist nach den Messungen von G. Bredig und R. W. Balcom¹ Wasserstoffion ohne Einfluß und die undissoziierte Säure spaltet rascher als das Anion. Ebenso ist der Temperatureinfluß ungefähr der gleiche.

Die Ketonspaltung der β -Ketocarbonsäuren ist nur ein Sonderfall der allgemeineren Reaktion der Kohlendioxydspaltung der Carbonsäuren.² Obwohl letztere vorzugsweise in nichtwässerigen Medien gemessen wurde, gibt sich die Einheitlichkeit des kinetischen Charakters zu erkennen.

Kinetisch noch nicht untersucht ist unseres Wissens die Säurespaltung³ der Acetessigsäure



Würde diese Reaktion analog der Ketonspaltung, beziehungsweise Kohlendioxydspaltung von der Azidität unbeeinflußt verlaufen, so könnte sie gegenüber der letzteren Reaktion niemals die Oberhand gewinnen, d. h., man würde — wenigstens im wässrigem Medium — eine Säurespaltung gar nicht kennen. Weil man aber Säurespaltung beobachtet, so folgt hieraus, daß diese Reaktion durch Hydroxylion beschleunigt wird.

Ketonspaltung, Säurespaltung, Pinakolinumlagerung, Aldolkondensation und viele andere hiehergehörige Reaktionen haben den Umstand gemein, daß bei ihnen C-C-Bindungen gelöst oder hergestellt werden. In ihrem kinetischen Verlauf zeigen sie aber weitgehende Analogien mit den Reaktionen der Bildung und des Zerfalls von Estern, Äthern und Carbonsäureanhydriden, bei denen C-O-Bindungen gesprengt oder geknüpft werden. Es steht daher zu erwarten, daß die genaue kinetische Kenntnis der letzteren Reaktionen ihr Licht auch auf die Kernsynthesen und Kernzerlegungen werfen wird.

Wesentlich verschieden von den anderen Estern verläuft die Verseifung des Acetessigsäureesters durch Alkalien.

In ausgezeichneten Untersuchungen haben H. Goldschmidt und seine Schüler⁴ gezeigt, daß Acetessigester mit Natron nach einer Reaktion erster Ordnung verseift, und die Theorie dieser Erscheinung dargelegt. Nach dieser ist der Acetessigester eine derart starke Säure (Konstante $2 \cdot 10^{-11}$, sowohl für den Methyl- wie Äthylester), daß er in alkalischer Lösung als Salz, als Natracetessigester, vorliegt. Gemessen wird die Verseifung des hydrolysierten Anteils des Salzes, des undissoziierten Acetessigesters, der nach dem allgemeinen Gesetz der alkalischen Esterverseifung (Konstante k_a) reagiert. Die Geschwindigkeit der Verseifung des Anions des Natracetessigesters ist verschwindend klein. Weil die Konzentration des Anions groß gegenüber der des undissoziierten Acetessigesters ist, resultiert das einfache Gesetz erster Ordnung.

¹ Ber. deutsch. chem. Ges., 41 (1908), 740.

² Vgl. u. a. G. Bredig und D. M. Lichty, Zeitschr. Elektrochem., 12 (1906), 459; H. Goldschmidt und R. Bräuer, Ber. chem. Ges., 39 (1906), 109; H. Silberstein, Ber. chem. Ges., 17 (1884), 2664; J. Lindner, Monatsh. f. Chem., 28 (1907), 1041; R. C. Banerji und N. R. Dhar, Zeitschr. anorg. Chem. 134 (1924), 172.

³ Vgl. hierüber E. Knoevenagel, Ber. chem. Ges., 35 (1902), 392.

⁴ H. Goldschmidt und L. Oslan, Ber. chem. Ges., 32 (1899), 3390 und 33 (1900), 1140; H. Goldschmidt und V. Scholz, Ber. chem. Ges., 40 (1907), 624.

Bei dem viel schwächer sauren Äthylacetessigsäureäthylester (Konstante $0.9 \cdot 10^{-12}$) ist letzteres nicht mehr der Fall und demgemäß verseift er nach keinem einfachen Zeitgesetze mehr.

Bei den dialkylierten Acetessigestern ist die Säureeigenschaft ganz verschwunden. Sie verseifen daher wie alle anderen Ester nach dem Gesetze zweiter Ordnung.

Die beobachteten Konstanten erster Ordnung k_1 , die aus ihnen abgeleiteten Konstanten k_a der alkalischen Verseifung, sowie die direkt gemessenen k_a sind für 25° und die Minute hier zusammengestellt.

	k_1	k_a	
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$	0.0279	43.0	G. Ljunggren ¹
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	0.0186	28.6	Goldschmidt
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$		ca. 10.0	Goldschmidt
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOCH}_3$		2.43	Goldschmidt
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$		0.76	V. Rothmund und K. Wagner ²
$\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$		0.0058	Goldschmidt.

Brenztraubensäureester.

Die saure Verseifung des Äthylesters bei 15° hat J. J. Sudborough³ gemessen. Auf unsere Einheiten bezogen lautet seine Konstante

$$k_s = 0.00332 \quad (15^\circ).$$

M. H. Palomaa findet ebenfalls für den Äthylester aber für 25°

$$k_s = 0.00722 \quad (25^\circ),$$

während unsere Messungen ergeben haben

$$k_s = 0.00816 \quad (25^\circ).$$

Der geringe Grad der Übereinstimmung ist vielleicht auf die Verschiedenheit der Titrationsmethode zurückzuführen. Palomaa hat mit Äthylamin und Azolithmin als Indikator, wir haben mit Ammoniak und Alizarin titriert. Die Notwendigkeit der Anwendung schwacher Basen und saurer Titrierexponenten ergibt sich aus der raschen alkalischen Verseifung des Brenztraubensäureesters.

Letztere war bisher noch nicht gemessen worden. Wir haben sie nach den beim Oxalsäureester geübten Methoden untersucht und mit Hilfe eines Phosphatpuffers gefunden

$$k_a = 1.1 \cdot 10^5 \quad (25^\circ).$$

¹ Ber. chem. Ges., 56 (1923), 2469.

² Nach H. Meyer, Monatsh. f. Chem., 27 (1906), 1096.

³ Journ. Chem. Soc. Lond., 101 (1912), 1227.

Das ist dieselbe Größenordnung, wie sie bei den Estern der Oxalsäure und Oxamidsäure¹ und des Milchsäurelactids² an unserem Institut festgestellt wurde. Bei der starken Dissoziation der Brenztraubensäure (Konstante³ $5 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$) war dieses Ergebnis einigermaßen vorauszusehen.

Der Brenztraubensäureester hat die eigentliche Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung gegeben. Auf Grund der bei den Estern der Sulfonsäuren und Mineralsäuren (Halogenwasserstoffsäuren, Phosphorsäure, Schwefelsäure) gemachten Beobachtungen kommen nämlich S. C. J. Olivier und G. Berger⁴ zu dem Schlusse, »daß die Hydrolyse der Ester, die sich von starken Säuren herleiten, durch Wasserstoffion **nicht** beschleunigt wird«.

Dieser Satz, der offenbar besagen soll, daß die Ester starker Säuren eine merkliche Wasserverseifung zeigen, oder — in unserer Bezeichnungsweise⁵ — daß es Wasserstoffionbereiche gibt, in denen das k_w dieser Ester groß gegenüber ($[H^+]k_s + [OH^-]k_a$) ist, mag für Mineralsäureester fallweise gelten. Letztere sind jedoch noch sehr wenig untersucht. Für Carbonsäureester, über welche viel mehr Material vorliegt, gilt er nicht. Was die Wasserverseifung anlangt, bestehen hier ganz andere Zusammenhänge.⁶

Olivier und Berger wollen ihren Satz auch auf die Carbonsäureester ausgedehnt wissen und stützen ihn durch eine Messung von Sudborough, welcher gefunden hat, daß Brenztraubensäureester, zum Unterschied von den Estern der Propionsäure und Lävulinsäure, durch Wasser allein mit gut meßbarer Geschwindigkeit hydrolysiert.

Die Wasserverseifung ist eine durch Wasserstoffion unkatalysierte Reaktion, und sie ist als eine solche nachgewiesen, wenn ihre Geschwindigkeit über einen endlichen Bereich der Wasserstoffionkonzentration von letzterer unabhängig ist. Um diesen Nachweis zu erbringen, darf man nicht — wie dies in der kinetischen Literatur meistens üblich ist — vom »Anfang der Reaktion an integrieren«, man muß vielmehr, um den Einfluß einer mit dem Fortschritt der Reaktion sich ändernden Größe möglichst deutlich hervortreten zu lassen, die Integration »von Intervall zu Intervall« vornehmen.⁷ Ich habe daraufhin die Messung von Sudborough am Brenztraubensäureäthylester umgerechnet, wobei ich jene Titrationsen, die als offensichtlich fehlerhaft aus der Reihe herausfallen, übersprungen habe. Im übrigen sind Einheiten und Rechnung dieselben wie bei Sudborough.

¹ A. Skrabal und G. Muhry, Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 47.

² O. Ringer und A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 43 (1922), 507.

³ A. Hantzsch und A. Miolati, zitiert nach Sudborough.

⁴ Rec. trav. chim., 41 (1922), 637.

⁵ A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 31.

⁶ A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 43 (1922), 493, besonders 503

⁷ Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 35 (1914), 1194.

Hydrolyse von $\text{CH}_3\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ durch Wasser allein nach Sudborough.

t	$a-x$	$10^4 k$ (Sudb.)	$10^4 k$ (Skr.)
0	17·05	—	—
68·5	16·05	3·82	3·82
164·5	14·75	3·81	3·81
283·5	12·55	4·69	5·90
367·5	11·10	5·07	6·35
499·0	8·40	6·16	—
552·0	7·65	6·30	8·76
597·0	6·95	6·52	9·27
674·0	5·45	7·34	—
717·0	5·05	7·37	—
840·0	3·85	7·76	10·79
1058·0	2·15	8·50	11·35

Sowohl die erste Konstantenreihe, wie namentlich die zweite zeigen, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse über keinen endlichen Bereich des Umsatzes und damit der Azidität als konstant sich erweist, wie es für den Fall vorliegender Wasserverseifung notwendig wäre.

Im experimentellen Teil wird gezeigt werden, daß sich der ganze Vorgang in der Tat durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_a [\text{OH}'] (a-x) + k_s [\text{H}] (a-x),$$

also ohne das Glied $k_w(a-x)$ der Wasserverseifung, quantitativ beschreiben läßt, daß also kein Anhaltspunkt für das Vorliegen einer unkatalysierten Reaktion gegeben ist.

Die Theorie der Esterverseifung durch Wasser allein bei nicht nachweisbarer »Wasserverseifung« ist am Methylacetat als Beispiel in der klassischen Arbeit von J. J. A. Wijs¹ entwickelt worden, somit schon 30 Jahre alt. Die Erscheinungen beim Methylacetat sind nur quantitativ, nicht qualitativ, von denen beim Brenztraubensäuren Äthyl verschieden.

Weil bei den Estern k_a sehr viel größer ist als k_s , ist die Verseifung im ersten Stadium der Reaktion immer eine alkalische. Ihre Geschwindigkeit ist beim Methylacetat $10 \cdot 8 \cdot 10^{-7}$ ($H^2 = 446$ Tage), beim Brenztraubenester $1 \cdot 1 \cdot 10^5 \cdot 10^{-7} = 0 \cdot 011$ ($H = 63$ Minuten). Dieser relativ rasche Vorgang bildet freie Carbon säure, verzögert sich also sehr stark autokatalytisch, und erreicht mit $2 \cdot 10^{-7} \sqrt{k_a k_s}$ seine Minimalgeschwindigkeit. Sie beträgt beim Methylacetat $0 \cdot 542 \cdot 10^{-7}$ ($H = 24$ Jahre), beim Brenztraubenester $59 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$ ($H = 80$ Tage). Bedenkt man noch, daß die auf das Verseifungsminimum folgende Hydrolyse, die alsbald den Charakter einer reinen Verseifung durch Wasserstoffion annimmt, beim Essigester durch die sich bildende schwache Essigsäure nur wenig,

¹ Zeitschr. f. physik. Chem., 11 (1893), 492 und 12 (1893), 514.

² $H =$ Halbwertszeit.

beim Brenztraubenester durch die 300 mal stärkere Brenztraubensäure sehr kräftig autokatalytisch beschleunigt wird, so versteht man, daß Brenztraubenester — im Gegensatz zu den meisten anderen Estern — durch Wasser allein mit gut meßbarer Geschwindigkeit hydrolysiert wird.

Meßbare Hydrolyse durch Wasser allein, auch bei nicht nachweisbarer Wasserverseifung, wird man bei allen Estern finden müssen, die sich einerseits von einer starken Säure herleiten und andererseits durch eine rasche alkalische Verseifung gekennzeichnet sind. Da aber die Stärke einer Säure und die leichte Verseifbarkeit ihrer Ester durch Alkalien in der Regel Hand in Hand gehen,¹ erklärt es sich, daß sich die Ester starker Säuren so häufig durch Wasser allein mit meßbarer Geschwindigkeit zerlegen lassen.

Zu den derart gekennzeichneten Estern gehört auch der Trichloressigsäureester, den Olivier und Berger als zweites Beispiel eines Carbonsäureesters zur Stützung ihres Satzes anführen. Es kann sein, daß dieser Ester, der sich von einer Carbonsäure herleitet, die weitgehend »mineralisiert« ist, und der sich anders verhalten mag wie die anderen Carbonsäureester, durch eine merkliche Wasserverseifung charakterisiert ist. Nachgewiesen ist sie durch die von Olivier und Berger angestellten Messungen nicht.

Zur Erbringung dieses Nachweises wäre es erforderlich, auch k_a und k_s des Esters zu messen. Die von uns in dieser Absicht zunächst angestellten Versuche haben wir in Anbetracht der Schwierigkeiten vorläufig aufgegeben. Was die sehr rasche alkalische Verseifung anlangt, bestehen sie darin, daß die geringe Wasserlöslichkeit des Esters die Anwendung der Puffermethode ungünstig beeinflußt. Was die Verseifung durch Säuren betrifft, so wird diese in ihrer Messung durch die Kohlendioxydspaltung der freien Trichloressigsäure verkompliziert. Die Kohlendioxydspaltung, die Olivier und Berger allem Anscheine nach entgangen ist, konnte sowohl durch den Nachweis des gebildeten Chloroforms, wie durch die Titerabnahme gegen Ende der Reaktion sichergestellt werden. Bei der sauren Verseifung des Trichloressigesters liegen also die Dinge genau so wie beim Acetessigester.

Auf dem Gebiete der Carbonsäureester ist somit der Satz von Olivier und Berger nicht einmal durch ein Beispiel belegt. Auf der anderen Seite leiten sich die zyklischen Ester, bei denen Wasserverseifung einwandfrei festgestellt wurde, von Säuren ab, die keineswegs zu den stärksten Carbonsäuren gehören (β -Oxypropionsäure $3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$, β -Oxybuttersäure $3 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$, Lactylmilchsäure $9 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$). Nichtsdestoweniger mag die Stärke einer Säure wie hinsichtlich der sauren und alkalischen Verseifung auch hinsichtlich der Wasserverseifung ihrer Ester eine, wenn auch nur mitbestimmende Rolle spielen, in seiner strikten Fassung ist aber der Satz von Olivier und Berger unhaltbar.

¹ Siehe darüber im folgenden.

Allgemeines über die Esterverseifung.

Wir stellen zusammenfassend die Verseifungsgeschwindigkeiten der Äthylester der drei Ketocarbonsäuren mit denen ihrer drei Stammsäuren (Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure) in eine Parallele. Die eingeklammerten Werte sind geschätzt. Der Wert k_a für Buttersäureester ist auf 25° extrapoliert, bei welcher Temperatur die übrigen Ester gemessen wurden. Unter k finden sich die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation der freien Säuren.

Äthylester der Säure	100 k	1000 k_s	k_a
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00134	7·06 ¹	5·94 ²
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$	0·56	8·16	110000·
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00148	5·21 ³	3·85 ³
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·0316	(1·07)	28·6
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·0016	(4·0)	(1·5)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00255	1·56	7·7

Für die Verseifung der Ester ungesättigter Säuren und ihrer gesättigten Stammsäuren fanden Th. Williams und J. J. Sudborough⁴ bei 20° nachstehende Zahlen:

Äthylester der Säure	100 k	1000 k_s	k_a
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00134	4·57	5·44
$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{COOH}$	0·0056	0·160	5·78
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00149	2·52	3·213
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$	0·00204	0·0863	0·842

Die folgende Liste zeigt die Verseifungsgeschwindigkeiten der Ester einiger Oxy- und Alkoxysäuren bei 25°. Die Werte der sauren Verseifung sind den Messungen von M. H. Palomaa, die der alkalischen einer Arbeit von E. W. Dean⁵ entnommen.

Äthylester der Säure	100 k	1000 k_s	k_a
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	0·0018	6·58	6·56
$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	0·0152	7·16	65·3
$\text{CH}_2(\text{OCH}_3) \cdot \text{COOH}$	0·0294	3·93	128·
$\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$	0·0250	3·61	64·8
$\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$	0·0221	3·57	52·1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00134	7·06	5·94
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	0·0138	7·66	63·7
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$	0·0246	2·11	9·29
$\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	0·00319	1·33	5·02

¹ M. H. Palomaa, l. c.

² E. W. Dean, Amer. Journ. Scien. Sill., [4] 35 (1913), 605.

³ E. W. Dean, Amer. Journ. Scien. Sill., [4] 37 (1914), 331.

⁴ Journ. Chem. Soc. Lond., 101 (1912), 412.

⁵ E. W. Dean, Amer. Journ. Scien. Soll., [4] 35 (1913), 605.

Zunächst bestätigen diese Zusammenstellungen den schon wiederholt aufgezeigten Tatbestand, daß die Konstanten der alkalischen Verseifung eine größere Variationsbreite aufweisen als die der sauren Verseifung. Während k_a um fünf Zehnerpotenzen variiert, fallen die k_s in einen Bereich von nur zwei Zehnerpotenzen.

Vergleicht man k_s und k_a mit den entsprechenden Werten der Stammsäuren, so zeigt sich, daß die Substitution oder Herstellung einer olefinischen Bindung durch Superposition zweier Wirkungen die Verseifungsgeschwindigkeit sowohl zu verlangsamen, wie zu beschleunigen vermag. An sich scheint die Substitution die Verseifung immer zu hemmen, so weit sie die Dissoziationskonstante der Säure erhöht, begünstigt sie die Verseifung. Bei der sauren Verseifung überwiegt in der Regel der hemmende, bei der alkalischen Verseifung in der Regel der beschleunigende Einfluß. Die Erhöhung von k muß eine sehr wesentliche sein, damit auch k_s vergrößert wird (Beispiel: Propionsäure-Brenztraubensäure, Essigsäure-Glykolsäure, Propionsäure-Milchsäure) und die Substitution muß eine sehr wirksame sein, wenn k_a , unbeschadet der Erhöhung von k , verringert werden soll (Beispiel: Buttersäure-Crotonsäure, Propionsäure- β -Äthoxypropionsäure).

Wenn die Substitution, die selbstredend als α -Substitution die Erscheinungen am meisten beeinflußt, zu einer Säure führt, die nur wenig stärker oder sogar schwächer als die Stammsäure ist, so ist die Verseifungsgeschwindigkeit immer eine sehr gehemmte. Hierher gehören die Säuren mit einem tertiären α -Kohlenstoffatom, wie Trialkyllessigsäure, Dialkylacetessigsäure,¹ Dialkylmalonsäure² und Tetraalkylbernsteinsäure.³ Ihre Ester sind gegen verseifende Agentien außergewöhnlich widerstandsfähig. Ganz das gleiche gilt hinsichtlich ihrer Amidierung durch Ammoniak.⁴

Schließlich besteht noch ein Zusammenhang zwischen den Konstanten der Verseifung und denen der Veresterung, wobei man zwischen denen der Veresterungsgeschwindigkeit der undissoziierten Säure und der ihres Anions unterscheiden muß. Grundsätzlich gibt es sowohl eine saure, durch Wasserstoffion beschleunigte Veresterung, wie eine alkalische, durch Hydroxylion

¹ M. Ceresole, Ber. chem. Ges., 16 (1883), 830; H. Goldschmidt, l. c.; V. Rothmund und K. Wagner, l. c.

² M. Conrad, Lieb. Ann., 204 (1880), 138; A. Michael, Journ. prakt. Chem., [2] 72 (1905), 537; E. Preiswerk, Helv. chim. acta, 2 (1919), 647; A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chem., 41 (1920), 339. In neuerer Zeit hat P. Dumesnil, Compt. rend., 172 (1921), 1043, die Verseifung des Diäthylmalonsäureäthylesters gemessen. Die Verseifung erfolgt durch alkoholisches Alkali rascher als durch wässriges. Für 50 prozentigen Alkohol und 85° wurden die Konstanten der alkalischen Verseifung $k_1 = 0.138$ und $k_2 = 0.0122$ gefunden. Nähere Angaben über die Messung und Berechnung der Konstanten fehlen.

³ A. C. Brown und J. Walker, Lieb. Ann., 274 (1893), 41.

⁴ A. Bannow, Ber. chem. Ges., 35 (1902), 856; E. Fischer und A. Dilthey, ebenda, p. 844

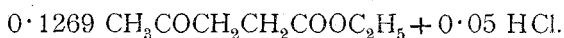
beschleunigte Veresterung. Letztere ist im allgemeinen unmeßbar, für eine vollkommene Theorie der Dynamik des Veresterungsvorganges ist sie aber dennoch von Belang.¹

R. Wegscheider² hat die Parallelität zwischen alkalischer Verseifung und saurer Veresterung aufgezeigt. Aus Symmetriegründen wird man vielleicht auch auf eine Parallelität zwischen saurer Verseifung und alkalischer Veresterung schließen dürfen.

Experimenteller Teil.³

Der Lävulinsäureester wurde nach der üblichen Methode durch Salzsäure verseift. Zur Titration mit Baryt wurden 25 cm^3 des Reaktionsgemisches genommen. Temperatur 25°. Das k' ist die mit Brigg'schen Logarithmen berechnete Konstante erster Ordnung. Zeiteinheit ist die Minute.

1. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^5 k'$
—	0.1257	—
435	0.1211	3.72
1020	0.1110	3.71
1400	0.1008	3.00
1430	0.0903	3.33
1500	0.0802	3.45
2380	0.0647	3.23
2880	0.0519	3.32
2880	0.0413	3.41
2940	0.0334	3.13
2820	0.0267	3.45
2880	0.0215	3.24
2970	0.0169	3.57

Mittel... 3.38

Ein zweiter Versuch mit 0.1 HCl ergab $10^5 k' = 6.79$. Im Mittel folgt für die Konstante der sauren Verseifung

$$k_s = 0.00156.$$

Die alkalische Verseifung wurde sowohl mit Natron wie mit Soda vorgenommen. Im ersten Falle wurden 100 cm^3 Probe mit 20 cm^3 0.1 norm. HCl fixiert und mit Baryt zurückgemessen. Die Verseifung mit Soda wurde wie beim Weinsäureester durchgeführt.⁴

¹ Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chem., 39 (1918), 741.

² Monatsh. f. Chem., 16 (1895), 75, insbesondere 148.

³ Die Messungen am Lävulinester wurden von H. Airoidi, die am Brenztraubenester von F. Pfaff gemacht.

⁴ A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. f. Chem., 40 (1919), 363.

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	k
—	0.01041	—
1	0.00972	6.8
2	0.00834	8.5
7	0.00570	7.9
10	0.00397	7.7

Mittel... 7.7

Bei der Verseifung mit Soda wurden 50 cm^3 Probe mit 0.1 norm. Essigsäure titriert. Letztere Säure hat vor der Salzsäure den Vorteil, daß infolge der geringeren Azidität an der Einflußstelle der Maßlösung die Anhydrierung der Kohlensäure und damit das Nachblassen der Phenolphthaleinfärbung weniger in Erscheinung tritt.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.07760	—
10	0.07324	1.27
20	0.06820	1.00
40	0.06152	1.05
60	0.05380	1.27
130	0.04564	1.05
240	0.03604	1.22
830	0.02440	0.98
1510	0.01560	1.09
2810	0.00964	1.11

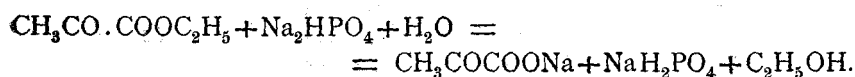
Mittel... 1.12

Berechnet man aus dem k des Sodaversuches die Konstante für $[\text{OH}^-] = 1$ unter Benutzung von $6 \cdot 0 \cdot 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure, so erhält man

$$k_a = 6.7.$$

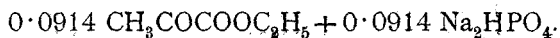
Dieser Wert ist etwas kleiner als $k_a = 7.7$ der Natronverseifung. Ähnliches wurde an unserem Institut auch bei anderen Estern beobachtet.

Der Brenztraubensäureäthylester wurde auf seine alkalische Verseifung in einer Phosphatlösung untersucht. In der Lösung verläuft als Bruttoreaktion



Die laufende Konzentration des Sekundärphosphates wurde durch Titration von 50 cm^3 mit 0.1 norm. HCl , Methylrot als Indikator und 4.5 als Titrierexponenten bestimmt.

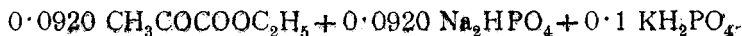
4. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.0718	—
30	0.0516	5.60
90	0.0340	5.56
61	0.0286	5.47
60	0.0248	5.80
62	0.0222	5.18
110	0.0188	5.26
220	0.0142	5.87

Mittel... 5.53

5. Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^3 k$
—	0.0734	—
64	0.0606	5.62
160	0.0438	5.57
180	0.0339	5.63
238	0.0264	5.83
880	0.0148	5.82

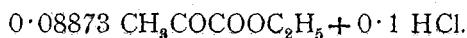
Mittel... 5.69

Als Generalmittel aus beiden Messungen folgt $k = 5.6 \cdot 10^{-3}$. Diese Konstante gilt für $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$. Unter Benutzung von $2 \cdot 10^{-7}$ für die zweite Säurekonstante der Phosphorsäure ergibt sich somit für $[\text{OH}^-] = 1$

$$k_a = 1.1 \cdot 10^5$$

Zur Messung der sauren Verseifung wurden 20 cm^3 des Reaktionsgemisches mit $0.1 \text{ norm. NH}_4\text{OH}$ und Alizarin als Indikator titriert.

6. Versuch.



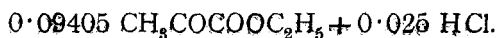
$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.00850	0.08023	—
120	0.01595	0.07278	3.53
130	0.02600	0.06273	3.58
200	0.03550	0.05323	3.57
970	0.06450	0.02423	3.53
600	0.07405	0.01468	3.62
840	0.08180	0.00693	3.88

7. Versuch.



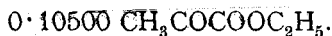
$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.00925	0.06985	—
170	0.01325	0.06585	1.51
410	0.02315	0.05595	1.72
940	0.04130	0.03780	1.81
510	0.04865	0.03045	1.84
810	0.05790	0.02120	1.94
600	0.06250	0.01660	1.77
840	0.06755	0.01155	1.87

8. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.01050	0.08355	—
250	0.01505	0.07900	0.97
850	0.02950	0.06455	1.03
590	0.03850	0.05555	1.10
820	0.04895	0.04510	1.10
620	0.05590	0.03815	1.17
830	0.06345	0.03060	1.15
1440	0.07475	0.01930	1.39

9. Versuch.



$t_2 - t_1$	x	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.00948	0.09552	—
180	0.01041	0.09459	0.238
1140	0.01650	0.08850	0.253
2940	0.03546	0.06954	0.355
2880	0.05436	0.05064	0.478
3180	0.07176	0.03324	0.575
3060	0.08392	0.02108	0.647
3840	0.09402	0.01098	0.737

Die Hydrolyse ist nach diesen Versuchsergebnissen eine durch die entstehende Brenztraubensäure [autokatalytisch beschleunigte Reaktion. Je geringer die Konzentration der Katalysatorsäure, um so deutlicher ist natürlich die Selbstbeschleunigung der Hydrolyse. Bezeichnet man erstere mit s , $[H] = h$, die Konzentration der

Brenztraubensäure wie oben mit x , ihre Dissoziationskonstante mit δ , so ist

$$h = s - \frac{s+\delta}{2} + \sqrt{\left(\frac{s+\delta}{2}\right)^2 + \delta x}.$$

Hiernach berechnet sich für eine Anzahl von x -Werten:

x	h für $s = 0.1$	h für $s = 0.05$	h für $s = 0.025$	h für $s = 0$
0.01	0.1005	0.0510	0.0267	0.00519
0.02	0.1010	0.0520	0.0283	0.00815
0.03	0.1016	0.0529	0.0297	0.01046
0.05	0.1026	0.0546	0.0324	0.01417
0.07	0.1036	0.0563	0.0347	0.01719
0.09	0.1046	0.0579	0.0369	0.01982

Die Parallelität zwischen den h und den Konstanten unserer vier Versuche spricht unzweifelhaft für das Vorliegen einer sauren Verseifung. Die erste Reihe der h für $s = 0.1$ erweist, daß bei dieser Katalysatorsäurekonzentration für die erste Hälfte der Reaktion das h ohne wesentlichen Fehler konstant ($h = s$) gesetzt werden darf. Somit berechnet sich aus dem Versuch 6 für die Konstante der sauren Verseifung

$$k_s = 2.3.3.55.10^{-4}.10 = 0.00816.$$

Daß sich die »Verseifung durch Wasser allein« mit Hilfe der Konstanten k_s und k_a beschreiben läßt, zeigt die folgende Durchrechnung des Versuches 9, bei welcher h intervallweise als konstant angenommen und aus der »effektiven mittleren Konzentration«¹ x_e errechnet wurde.

x_e	h	$10^4 h k_s$	$10^4 [\text{OH}'] k_a$	$10^4 K_{\text{ber.}}$	$10^4 K_{\text{beob.}}$
0.01074	0.005445	0.444	0.0020	0.446	0.547
0.01330	0.006272	0.512	0.0017	0.514	0.576
0.02609	0.009610	0.784	0.0011	0.785	0.816
0.04536	0.01338	1.092	0.0008	1.093	1.099
0.06173	0.01601	1.307	0.0007	1.308	1.322
0.07833	0.01833	1.496	0.0006	1.497	1.488
0.08950	0.01975	1.612	0.0005	1.612	1.695

Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten $K = [\text{H}'] k_s + [\text{OH}'] k_a$ ist namentlich in der zweiten Hälfte der Reaktion eine ausgezeichnete. Aus dem Umstande, daß in der ersten Hälfte der Reaktion $K_{\text{beob.}}$ etwas größer als $K_{\text{ber.}}$ ist, auf ein merkliches k_w zu schließen, wäre ganz unzulässig, weil sowohl die Rechenmethode wie die experimentellen Unterlagen hierzu zu wenig exakt und genau sind.

¹ Literatur bei A. Skrabal, Monath. f. Chem., 38 (1917), 180.

Zusammenfassung.

Es wurden die Erscheinungen, die sich bei der Verseifung der Ketocarbonsäureester beobachten lassen, besprochen und anschließend daran die saure und alkalische Verseifung des Brenztraubensäureesters und Lävulinsäureesters bei 25° mit folgendem Ergebnis gemessen:

	k_s	k_a
$\text{CH}_3\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	0·00816	$1 \cdot 1 \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·00156	7·7

Die Kosten der vorliegenden Untersuchungen wurden zu einem Teil aus einer Spende eines Freundes des Grazer Instituts bestritten. Es sei ihm auch an dieser Stelle gedankt.
