

Über die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoessigsäureäthyläthers

Von

Anton Skrabal, k. M. Akad. und Milka Baltadschiewa

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

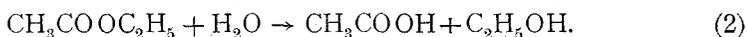
(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1924)

Die Untersuchung ist eine Fortsetzung der Arbeit von A. Skrabal und O. Ringer¹ über die Hydrolyse des Orthoameisensäureäthers, auf welche hier ein für allemal verwiesen sei.

Das Präparat. Vom Acetonitril ausgehend wurde nach A. Pinner² der salzsaure Acetiminäther hergestellt und dieser nach H. Reitter und E. Heß³ in Orthoessigsäureäther übergeführt. Das über Chlorcalcium getrocknete Präparat ging bei der Destillation zwischen 145 und 146° über.

Zuweilen erhielten wir bei der Destillation eine zwischen 77·5 bis 78° übergehende Fraktion, die eine leichtbewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit vorstellte. Nach ihren Reaktionen und ihrer leichten Zersetzlichkeit zu schließen, halten wir es nicht für unwahrscheinlich, daß dieselbe das auf andere Weise von H. Scheibler und H. Ziegner⁴ dargestellte Ketenacetal $\text{CH}_2:\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ist. Wir behalten uns vor, hierauf gelegentlich zurückzukommen.

Die Hydrolyse des Orthoessigsäureäthers erfolgt nach dem Stufenschema



Von den beiden Reaktionen ist die zweite ihrer Kinetik nach bekannt. Gegenstand unserer Untersuchung ist die Kinetik der ersten Reaktion.

Die Reaktion in alkalischer Lösung. Zur Messung des Fortschrittes der Reaktion wurden 20 cm^3 des Reaktionsgemisches mit 0·1 norm. Essigsäure (!) titriert. Der Verbrauch in Kubikzentimetern findet sich unter V . Aus ihm und den Mischzeitkonzentrationen, angegeben im »Kopf« der Versuche, berechnen sich $(a-x)$ und $(b-x)$, die Konzentrationen des Orthoäthers und Natrons. Zeiteinheit ist wieder die Minute, Versuchstemperatur 25°.

¹ Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 9.

² Nach L. Vanino, Handb. der präparativen Chemie, II. Bd. (Stuttgart 1914), p. 251.

³ Ber. chem. Ges., 40 (1907), 3020.

⁴ Ber. chem. Ges., 55 (1922), 789.

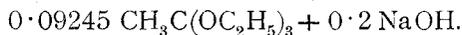
1. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$b - x$	$a - x$	$10^4 k'$
—	18.95	0.09475	0.09935	—
1040	9.15	0.04575	0.05035	2.84
625	6.49	0.03245	0.03705	2.13
882	3.50	0.01750	0.02210	2.54

Mittel... 2.50

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$b - x$	$a - x$	$10^4 k'$
—	35.79	0.17895	0.07140	—
940	30.03	0.15015	0.04260	2.38
601	27.61	0.13805	0.03050	2.41
884	24.85	0.12425	0.01770	2.67
1517	23.13	0.11565	0.00810	2.24

Mittel... 2.42

Die berechnete Konstante k' ist die der ersten Ordnung

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

Sie ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und von der Konzentration des verseifenden Natrons unabhängig. Die gemessene Reaktion ist somit eine Wasserverseifung. Als Mittel aus beiden Versuchen ergibt sich für die Konstante der Wasserverseifung $2.3 \cdot 2.46 \cdot 10^{-4}$ oder

$$\underline{k_w = 5.7 \cdot 10^{-4}}$$

Mit dieser Geschwindigkeit hydrolysiert der Orthoessigäther zu Äthylacetat, das unter den Bedingungen der Versuche 1 und 2 in so gut wie momentaner Reaktion zu Natriumacetat verseift. Die Richtigkeit dieser Annahme, die zugleich die notwendige Voraussetzung für unsere Methode der Ermittlung von k_w ist, geht daraus hervor, daß unter den Bedingungen unserer Versuche $6.7 [\text{OH}']$, wo 6.7 die Konstante der alkalischen Verseifung des Äthylacetats ist, immer sehr groß gegenüber $5.7 \cdot 10^{-4}$ ist.

Die Reaktion in salzsaurer Lösung. Von dem hergestellten Reaktionsgemisch wurden 20 cm^3 mit 0.1 norm. Baryt titriert.

3. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^4 k'$
—	27.50	0.0753	—
213	29.73	0.0657	2.78
957	36.89	0.0352	2.86
501	39.19	0.0254	2.85
818	41.70	0.0147	2.90

Mittel... 2.85

Die gefundene Konstante erster Ordnung entspricht der Geschwindigkeit, mit welcher sich in unserer Lösung Essigsäure bildet. Auf den natürlichen Logarithmus und auf Normalsalzsäure umgerechnet lautet sie

$$k = 2.3 \cdot 2.85 \cdot 10^{-4} \cdot 10 = 0.00656,$$

also identisch mit der Konstanten der sauren Verseifung von Äthylacetat, für welche M. H. Palomaa¹ 0.00658 gefunden hat.

Daraus geht hervor, daß der Orthoäther in 0.1 norm. HCl in momentaner Reaktion restlos in Essigsäureäthylester übergeht, der mit der bekannten Geschwindigkeit zu Essigsäure hydrolysiert. Das ($a - x$) unserer Tabelle ist daher die laufende Konzentration des Essigesters.

Die rasche saure Hydrolyse, die nach den Erfahrungen beim Orthoameisensäureäther vorausszusehen war, macht sich auch äußerlich bemerkbar. Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung von Orthoessigsäureäther mit Salzsäure, so tritt Erwärmung und merkliche Verdampfung ein. Bei unserer Messung haben wir deshalb vor der ersten Probeentnahme den Ausgleich der Temperatur abgewartet. Tut man dies nicht, so fällt natürlich infolge der höheren Temperatur die erste Konstante merklich zu hoch aus.

Die Messung der sauren Verseifung. Wir waren somit wieder vor die Aufgabe gestellt, die rasche Reaktion der sauren Hydrolyse durch Anwendung von Puffergemischen meßbar zu machen. Wir benutzten einen Puffer aus Primär-Sekundärphosphat.

Zur Analyse des Reaktionsgemisches mußte das gebildete Äthylacetat, das bei der gewählten Azidität zeitlich stabil ist,² durch Verseifung mit Natron und Rücktitrierung des Natronüberschusses bestimmt werden.

¹ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom 4 (1913), No. 2.

² Seine Zerfallskonstante ist bei der Azidität der Versuche

$$6.7.2 \cdot 10^{-7} + 0.00658.5.10^{-8} = 1.34 \cdot 10^{-6},$$

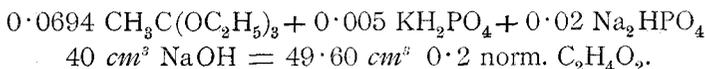
also verschwindend klein gegenüber der Zerfallskonstante (siehe später) 0.052 des Orthoäthers.

Unser zunächst angewandtes Reaktionsgemisch enthielt pro Liter $0\cdot01 \text{ KH}_2\text{PO}_4$ und $0\cdot02 \text{ Na}_2\text{HPO}_4$. Es erwies sich als ein wenig zu sauer, die Reaktion war in ihm nach kurzer Zeit praktisch zu Ende. Wir benutzten daher späterhin ein Reaktionsgemisch, das auf ebensoviel Sekundärphosphat nur $0\cdot005$ Primärphosphat enthielt. Viel weniger sauer durfte das Gemisch darum nicht gemacht werden, weil ansonsten die Wasserverseifung zu merklich ins Gewicht fällt, unser Bestreben aber dahin gehen mußte, die saure Verseifung bloßzulegen.

Zur Analyse wurden 50 cm^3 Probe mit 40 cm^3 zirka $0\cdot25$ norm. NaOH fixiert, worauf nach 10 Minuten Wartezeit mit $0\cdot2$ norm. Essigsäure und einpromilligem Phenolphthalein zurücktitriert wurde. Die Lauge wird bei dieser Titrieremethode zu Natriumacetat, das vorhandene Phosphat zu Sekundärphosphat titriert. Lauge und Wartezeit erscheinen so bemessen, daß einerseits Äthylacetat vollständig verseifen, andererseits nicht Essigester aus dem Orthoäther durch Wasserverseifung merklich nachgeliefert werden konnte. Zwischen beiden entgegengesetzten Fehlern mußte der Durchgang gesucht werden. Dazu kommt noch, daß sich auch die Umsatzvariable als kleine Differenz ermittelt, namentlich, wenn man, um die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats zu erhöhen, das verseifende Natron reichlich bemißt.

Aus dem Verbrauch V an $0\cdot2$ norm. Essigsäure, dem Titer der Verseifungslauge und der Mischzeitkonzentration des KH_2PO_4 berechnet sich sehr leicht die Umsatzvariable.

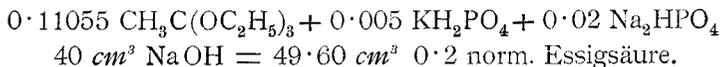
4. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	x	$a - x$	$10^2 k'$
—	43·20	0·02060	0·04880	—
5	39·84	0·03404	0·03536	2·80
6	37·21	0·04456	0·02484	2·55
7	35·20	0·05260	0·01680	2·43
8	33·70	0·05860	0·01080	2·40
33	31·59	0·06704	0·00236	2·00

Mittel... 2·44

5. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	x	$a - x$	$10^2 k'$
—	39·95	0·03360	0·07695	—
5	35·10	0·05300	0·05755	2·52
6	31·20	0·06860	0·04190	2·30
7	28·22	0·08052	0·03003	2·07

Mittel... 2·30

In Ansehung der Meßfehler der Untersuchungsmethode ist sowohl die Konstanz des Koeffizienten erster Ordnung als auch seine Übereinstimmung in beiden Versuchen als eine gute zu bezeichnen. Als Generalmittel ergibt sich der Wert $k' = 2 \cdot 37 \cdot 10^{-2}$ oder $k = 2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 37 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 21 \cdot 10^{-2}$, also eine Zahl, die gegenüber der Konstanten der Wasserverseifung $k_w = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$ genügend groß ist. Damit ist gesagt, daß in den Versuchen 4 und 5 die Wasserverseifung gegenüber der sauren Verseifung nicht merklich ins Gewicht fällt, letztere also »isoliert« erscheint.

Rechnen wir noch unter Benutzung von $2 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Phosphorsäure auf $[H] = 1$ um, so erhalten wir für die Konstante der sauren Verseifung des Orthoessigsäureäthyläthers

$$\underline{k_s = 1 \cdot 0 \cdot 10^6.}$$

Bei unseren Reaktionen in alkalischer Lösung war die geringste Alkalität von der Größenordnung $[OH'] = 0 \cdot 01$, also $[H] = 10^{-12}$. Die Geschwindigkeit der saueren Verseifung war daher im äußersten Falle $10^{-12} \cdot 10^6 = 10^{-6}$, demnach klein gegenüber $5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$. Es verlief daher in diesen Versuchen die Wasserverseifung isoliert.

Theoretisches. Nach den für die Verseifung der Äther gegebenen Regeln¹ war zu erwarten, daß der Äthyläther des tertiären Trigeminols $CH_3C(OH)_3$ rascher durch Säuren hydrolysiert als der des sekundären Trigeminols $CH(OH)_3$. Dies trifft nun in der Tat zu, doch ist der Unterschied — $1 \cdot 0 \cdot 10^6$ gegen $0 \cdot 07 \cdot 10^6$ — nicht so gewaltig, als auf Grund des Verhaltens der Acetale vorauszusehen gewesen wäre.

Die Ursache ist darin gelegen, daß beim $CH_3C(OC_2H_5)_3$ — zum ersten Male bei einem Äther — die Wasserverseifung im merklichen Ausmaß in Erscheinung tritt. Ein Maß für die Reaktionsfähigkeit oder die kinetische Reaktionstendenz eines reagierenden Stoffes ist aber nicht die Geschwindigkeit auf einer der Reaktionsbahnen. Ein solches Maß sind vielmehr die Geschwindigkeiten auf allen möglichen Reaktionswegen.

Ein Gleichnis soll dies noch verdeutlichen. Denken wir uns ein Staubecken. Eine Erhöhung des Zuflusses kann sich ebensowohl in der Vermehrung des normalen Abflusses wie in einem Dammbruch geltend machen. In letzterem Falle hat sich das Stauwasser einen neuen Weg gebahnt, so daß im alten Bette ebensowohl mehr als auch weniger Wasser wie vor der Katastrophe abfließen kann; jedenfalls aber weniger, als bei Standhaltung des Dammes zu beobachten gewesen wäre.

¹ Siehe A. Skrabal und O. Ringer. I. c. und A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chem., 99 (1921), 290.

Der Übergang vom Orthoameisensäureäther zum Orthoessigsäureäther ist gleichbedeutend mit der Erhöhung des Zuflusses unseres Staubeckens. Ist aber die Wasserverseifung des ersteren eine endliche, von Null verschiedene, wenn auch unmeßbar geringe, so ist dieser praktisch belanglose Weg nunmehr durch den Dambruch zu einem Hauptweg geworden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hydrolysegeschwindigkeit des Orthoessigsäureäthyläthers nach



gemessen. Die Kinetik des Vorganges entspricht der Differentialgleichung einer Nebenwirkung von der Form

$$\frac{dx}{dt} = k_w(a-x) + k_s[H](a-x).$$

Für 25° und die Minute als Zeiteinheit ist

$$k_w = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-4}$$

$$k_s = 1 \cdot 0 \cdot 10^6.$$

Die Konstante k_w der Wasserverseifung wurde in natronalkalischer Lösung, die Konstante k_s der saueren Verseifung in einer Lösung von primärem und sekundärem Phosphat gemessen.
