Die alkalische Hydrolyse von einfachen Estern in absoluten Alkoholen. I. Die Ordnung der Reaktion

AULIS KOIVISTO

Chemisches Institut der Universität Helsinki, Finnland

Zahlreiche Untersuchungen bezeugen, dass die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse in Wasser-Alkoholgemischen stark vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängt¹. In wasserfreien Alkoholen verursacht Alkalialkoholat keine Salzbildung. Dagegen findet eine Umesterung statt, wenn die Alkoxygruppe des Esters verschieden ist von derjenigen des als Lösungsmittel dienenden Alkohols.

In Lösungen von Alkalihydroxyd in Wasser-Alkoholgemischen herrscht das Gleichgewicht

woraus

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{OR}^-][\text{H}_2\text{O}]}{K[\text{ROH}]} \quad ; \quad K = \text{Gleichgewichtskonstante} \quad (2)$$

Es wird allgemein angenommen, dass die Hydrolyse durch das Hydroxyl-Ion katalysiert wird. Seine Konzentration ist in absoluten Alkoholen nach Gleichung (2) proportional der zweiten Potenz der Konzentration des gelösten Alkalihydroxyds. Es ist nämlich anzunehmen, dass die Reaktion der Gleichung (1) in verdünnten Lösungen ziemlich quantitativ von links nach rechts verläuft, wobei dann die Konzentrationen des Alkalialkoholats und des Wassers ebenso gross wie die stöchiometrische Alkalikonzentration sind. Man kann also schreiben

$$[\text{OH}^-] = \frac{c^2}{K[\text{ROH}]} \quad (3)$$

wo c die stöchiometrische Konzentration des Alkalis ist.

Wenn also das Hydroxyl-Ion die die Hydrolyse katalysierende Partikel ist, so ist die Geschwindigkeit der Hydrolyse in absoluten Alkoholen proportional zur zweiten Potenz der Konzentration des gelösten Alkalis, und die Gesamtordnung der Hydrolyse ist 3.

Wenn wiederum die Geschwindigkeit der Hydrolyse proportional dem Produkt der Konzentrationen des Totalalkalis und des Wassers ist, d.h. wenn

das Wasser an der Reaktion in deren geschwindigkeitsbestimmenden Stufe teilnimmt, so ist auch dann die Ordnung der Hydrolyse in absoluten Alkoholen gleich 3.

Bei früheren Hydrolyseversuchen in absoluten Alkoholen ist die Alkalikonzentration gering gewesen, meistens 0,05 *N*. Die Wasserkonzentration lässt sich nur mittels effektiver Trockenmittel und unter sorgfältiger Behandlung beträchtlich erniedrigen. Darauf ist es zurückzuführen, dass die bisherigen Versuche kein richtiges Bild über die Kinetik der Esterhydrolyse in absoluten Alkoholen ergeben haben. Wegscheider² hat jedoch festgestellt, dass die gewöhnliche Gleichung zweiter Ordnung keine Konstanz für *k* gibt.

Es war deshalb wünschenswert, die Esterhydrolyse in absoluten Alkoholen erneut zu untersuchen, und zwar in Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *iso*-Propanol, mit dem Acetat des jeweiligen Alkohols als Esterkomponente und mit Natriumhydroxyd als Katalysator.

VERSUCHE

Die Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *iso*-Propylacetate wurden aus Essigsäureanhydrid und den entsprechenden Alkoholen dargestellt. Nach 2–3facher Destillation enthielt der Ester weder Essigsäureanhydrid noch Essigsäure. Durch vollständige Hydrolyse wurde festgestellt, dass der Reinheitsgrad der Ester wenigstens 99 % betrug.

Methanol und Äthanol waren gewöhnliche absolute Handelswaren, *n*- und *iso*-Propanol von May & Baker für Laboratoriumszwecke. Vor dem Trocknen wurden die Alkohole mit wenig Natriumhydroxyd gekocht, um eventuell vorhandene verseifbare oder saure Substanzen zu entfernen. Das Destillat wurde mit Aluminiumalkoholat³ getrocknet, im Falle Methanol mit Magnesiummethylat.⁴

Das analysenreine Natriumhydroxyd wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Der Wassergehalt der getrockneten Alkohole wurde nach dem folgendermassen modifizierten Verfahren von Smith⁵ bestimmt. Aus Natrium und (in der Regel) *n*-Propanol wurde eine ca. 0,1 *N* Alkoholatlösung bereitet, die mit Propylacetat bis zu einem Gehalt von ca. 0,4 *N* versetzt wurde. Die Lösung wurde zur Beseitigung des Wassers während einer Stunde auf 70–80° erhitzt und, durch Calciumchlorid- und Natronkalkrohre gegen Feuchtigkeit und Kohlendioxyd geschützt, in einem Gefäss mit Mikrobürette aufbewahrt.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 1–4 ml Alkohol in eine exsikkatortrockene Glasampulle einpipettiert, aus der der Luftsauerstoff durch Stickstoff verdrängt worden war. Aus der Mikropipette wurde 1 ml der obengenannten Natriumalkoholat-Esterlösung zugefügt. Nach dem Zuschmelzen wurde die Ampulle je nach dem Alkohol und dessen Wassergehalt 10–50 Min. in siedendem Wasser gehalten, wonach sie in eine dem ursprünglichen Alkali entsprechende Salzsäuremenge entleert wurde. Der Alkalischwund gibt die Wassermenge an. Oft wurde zur Beseitigung von Fehlern ein Parallelversuch mit Natriumalkoholat-Estergemisch ausgeführt. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt beim Arbeiten mit oben beschriebenen Mengen 0,002–0,004 Mol Wasser pro Liter. Mit grösseren Substanzmengen dürfte eine grössere Genauigkeit erzielbar sein.

Die Alkalihydroxydlösungen wurden durch Lösen von Natriumhydroxyd in Alkohol oder aus Natrium und Alkohol bereitet, in diesem Fall unter Zusatz der äquivalenten Menge Wasser. Sowohl die Alkali- als die Esterlösungen wurden wie die oben beschriebene Natriumalkoholat-Esterlösung in Gefässen mit Mikrobürette aufbewahrt.

Als Reaktionsgefässe wurden Glasampullen (2–10 ml) benutzt. Verlief die Reaktion bei Zimmertemperatur schnell, so wurde bei der Bereitung des Reaktionsgemisches und beim Zuschmelzen die Ampulle in Eiswasser gehalten. Die Reaktionsdauer wurde dabei von dem Augenblick an gerechnet, in dem die Ampulle in den Thermostaten eingeführt wurde. Nach besonderen Versuchen verlief die Temperierung dieser kleinen Flüssigkeitsmengen durch Schütteln der Ampulle derart schnell, dass der Fehler nicht 1 % überschritt. Die Reaktion wurde durch Eingiessen des Reaktionsgemisches in eine dem ur-

sprünglichen Alkali entsprechende Menge Salzsäure unterbrochen. Die Titration wurde teils mit karbonatfreiem Natriumhydroxyd, teils mit Bariumhydroxyd und Phenolphthalein oder Kresolrot als Indikator ausgeführt. Am Äquivalenzpunkt betrug der Wassergehalt im allgemeinen über 70 %.

Die Thermostaten waren durch Toluolschalter geregelt, die Temperaturschwankungen betrugen 0,02°. (Die Thermometer waren mit einem Standardthermometer verglichen.)

VERSUCHSERGEBNISSE

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—3 wiedergegeben. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind aus den bekannten Geschwindigkeitsgleichungen für Reaktionen 3. Ordnung berechnet worden,

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right) \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)^2} \left[\frac{(b-a)x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] \quad (5)$$

wobei Gleichung (4) benutzt wurde, wenn die Konzentrationen von Ester und Alkali gleich, Gleichung (5), wenn sie verschieden waren. Die Grösse a ist die Ausgangskonzentration des Alkalis, b die des Esters. Als Konzentrationseinheit dient 1 Mol/l, als Zeiteinheit 1 s. Eine Korrektur für die Wärmeausdehnung ist nicht angebracht worden; die Konzentration ist diejenige bei der Bereitungstemperatur der Lösungen (20° C.)

In den Tabellen bezeichnet w den gemessenen Wassergehalt der Lösungen (nicht herrührend von der Reaktion nach Gleichung (1)), p Umsatz in Prozenten während der Zeit t .

Tabelle 1. Beispiele von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei gleicher Konzentration von Alkali und Ester.

Methanol							<i>n</i> -Propanol						
$a = 0,1; w < 0,003; 50^\circ \text{C}$							$a = 0,125; w \approx 0,003; 25^\circ \text{C}$						
$10^{-3}t$	18	58	149	186	407		3	5	6,3	10,8	19,5	43,2	110
p	17,4	36,0	54,1	59,2	70,6		18,1	25,7	30,8	40,8	51,1	65,6	77,7
10^3k	1,29	1,24	1,25	1,34	1,29		5,2	5,2	5,5	5,1	5,2	5,5	5,5

Äthanol							<i>iso</i> -Propanol						
$a = 0,2; w < 0,003; 25^\circ \text{C}$							$a = 0,075; w \approx 0,003; 25^\circ \text{C}$						
$10^{-3}t$	3,6	6,6	23,4	46,2	92,4	172	262	1,8	3,6	5,1	10,2	13,2	40,5
p	13,3	21,3	43,7	56,6	67,1	75,0	79,1	12,1	22,0	27,1	40,7	45,6	64,8
10^3k	1,15	1,16	1,15	1,17	1,12	1,09	1,05	14,7	15,9	15,4	16,1	16,0	15,5

BESPRECHUNG DER ERGEBNISSE

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass die Reaktion gute Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 3. Ordnung liefert. Aus Tabelle 2 wieder ist ersichtlich, dass die Reaktion in Bezug auf Alkali von 2. Ordnung und in Bezug auf Ester von 1. Ordnung ist, denn nur in diesem Falle gibt die entsprechende

Tabelle 2. Beispiele von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Konzentration von Alkali und Ester. 25° C.

Äthanol									
$a = 0,4; b = 0,2; w < 0,003$					$a = 0,2; b = 0,4; w < 0,003$				
$10^{-3}t$	1,57	3,18	4,8	12	2,69	7,8	16,8	32,4	
10^3p	23,4	38,9	49,5	74,3	19,2	39,4	56,7	69,3	
10^3k	1,24	1,22	1,21	1,20	1,16	1,18	1,20	1,16	
n-Propanol									
$a = 0,125; b = 0,0625; w \approx 0,003$					$a = 0,0625; b = 0,125; w \approx 0,003$				
$10^{-3}t$	3	10,7	22,2	28,9	5,81	14,8	58	87	
10^3p	19,1	47,0	68,0	74,3	18,3	35,2	66,8	72,2	
10^3k	5,1	5,1	5,4	5,3	5,3	5,2	5,8	5,2	
iso-Propanol									
$a = 0,1; b = 0,05; w \approx 0,003$					$a = 0,05; b = 0,1; w \approx 0,003$				
$10^{-3}t$	1,53	3,9	10,5	13,4	2,54	3,9	5,4	11,2	
10^3p	19,2	40,7	66,4	71,7	16,4	29,5	34,7	52,0	
10^3k	15,3	16,8	16,7	16,1	16,4	22,6	21,7	23,2	

Tabelle 3. Anfangskonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. $a = b$.

Methanol				Äthanol			n-Propanol			iso-Propanol			
a	10^3k			a	10^3k		a	10^3k		a	10^3k		
	50°	40°	25°		50°	25°		25°	0°		50°	25°	0°
0,5	16,8	6,8	1,61	0,4	144	13,2	0,125	52	3,8	0,075	1 090	156	15,0
0,25	14,0		1,36	0,2		11,6	0,0833	52		0,0375	1 110		
0,125	12,8			0,125		11,0	0,0625	52					
0,1	12,5			0,08		10,7	0,0416	47					
0,05	12,6			0,04		10,3	0,0208	49					

Geschwindigkeitsformel (5) konstante Werte. Wie Tabelle 3 zeigt, wächst die Geschwindigkeitskonstante 3. Ordnung wenigstens in Methanol- und Äthanol-lösungen mit dem Anwachsen der Anfangskonzentration des Alkalis, d.h. die Reaktion hat eine positive Salzwirkung. Unter Berücksichtigung der Wirkungsweise des Wassers, die in der folgenden Arbeit beschrieben wird, wäre eher zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstante mit dem Abnehmen der Anfangskonzentration anwüchse.

Wie erwähnt, ist die Hydrolyse in absoluten Alkoholen von 2. Ordnung in Bezug auf Alkali sowohl in dem Falle, dass die geschwindigkeitsbestimmende Stufe von einem Estermolekül und einem Hydroxyl-Ion geliefert wird, als auch in dem Falle, dass diese Stufe von einem Ester- und einem Wassermolekül geliefert wird, katalysiert durch das Totalalkali. Sogar eine Reaktion zwischen Estermolekül, Wassermolekül und Hydroxyl-Ion in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe führt zu demselben Ergebnis.

Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, wächst die Geschwindigkeit der Hydrolyse in der Reihenfolge Methanol, Äthanol, *n*-Propanol, *iso*-Propanol. In wässriger Lösung sind die Hydrolysegeschwindigkeiten der Acetate dieser Alkohole bei 25° :⁶

Methylacetat,	$k = 0,189$	$k =$ Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung.
Äthylacetat,	$k = 0,113$	
<i>n</i> -Propylacetat,	$k = 0,094$	
<i>i</i> -Propylacetat,	$k = 0,0350$	

In absoluten Alkoholen sind die Geschwindigkeiten bei 25°, ausgedrückt als Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung:

Methylacetat in Methanol,	$k = 0,000128$
Äthylacetat in Äthanol,	$k = 0,00110$
<i>n</i> -Propylacetat in <i>n</i> -Propanol,	$k = 0,0052$
<i>i</i> -Propylacetat in <i>i</i> -Propanol,	$k = 0,0156$

Die Hydrolysegeschwindigkeiten dieser Ester unterscheiden sich in absoluten Alkoholen viel mehr als im Wasser, z.B. Methanol verzögert die Hydrolyse des Methylacetats etwa 600 mal mehr als *iso*-Propanol diejenige des *iso*-Propylacetats. Die hydrolysegeschwindigkeitsverzögernde Wirkung der verschiedenen Alkohole auf die entsprechenden Acetate verhalten sich wie die Zahlen

600	48	8	1
Methanol	Äthanol	<i>n</i> -Propanol	<i>iso</i> -Propanol

Die Stärken von Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *iso*-Propanol als Säuren verhalten sich wie die Zahlen 53, 12,5, 6,6, und 1⁷. Umgekehrt verhalten sich die Hydroxyl-Ion-Konzentrationen in Alkohollösungen, deren Alkalihydroxydkonzentration in Molbrüchen die gleiche ist. In Volumenkonzentrationen ausgedrückt sind die Zahlen 100, 17, 6,6 und 1. Es existiert also eine bemerkenswerte Korrelation zwischen den Säurestärken der Alkohole und deren verzögernder Wirkung auf die Hydrolysegeschwindigkeit. Auf Grund hiervon könnte man annehmen, dass die Esterhydrolyse eine Reaktion zwischen nur Estermolekül und Hydroxyl-Ion ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse von Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl- und *i*-Propylacetat in Methanol, Äthanol, *n*-Propanol bzw. *i*-Propanol bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und Temperaturen ist gemessen worden.

Es wurde gefunden, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse in absoluten Alkoholen proportional der zweiten Potenz der Konzentration des Alkalihydroxyds und der ersten der des Esters ist, womit die Hydrolyse von dritter Ordnung ist. Die Geschwindigkeitskonstante dritter Ordnung wächst mit der Zunahme der Anfangskonzentration des Alkalis, wenigstens in Methanol und Äthanol.

Das Verfahren von Smith zur Bestimmung des Wassergehalts ist modifiziert worden. Der Wassergehalt der in den Versuchen benutzten Alkohole wurde gemessen.

Der Einfluss der verschiedenen Alkohole auf die Geschwindigkeit der Esterhydrolyse in Abhängigkeit der Säurestärken der Alkohole ist erörtert worden.

LITERATUR

1. Siehe z. B. Kremann, R. *Monatsh.* **26** (1905) 279.
2. Wegscheider, R. und Ripper, L. *Monatsh.* **39** (1918) 325.
3. Wislicenus, H. und Kaufmann, L. *Ber.* **28** (1895) 1324.
4. Lund, H. und Bjerrum, J. *Ber.* **64** (1931) 210.
5. Smith, E. L. *J. Chem. Soc.* **1927** 1284.
6. Smith, L. und Olsson, H. *Z. physik. Chem.* **118** (1925) 99; Olsson, H. *Ibid.* **133** (1928) 233.
7. Hine, J. und Hine, M. *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5266.

Eingegangen am 23. April 1954.