

Über katalytische Esterumsetzung.

(I. Mitteilung.)

Ein Beitrag zur Theorie der Verseifung

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Vor Jahren hatte Skraup¹ im hiesigen Institut die Beobachtung gemacht, daß bei der Verseifung von Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge beim Arbeiten bei Zimmertemperatur sich unter Dunkelfärbung der Reaktionsmasse alsbald in größerer Menge Essigsäureäthylester gebildet hatte, der durch das selbst im Überschuß vorhandene Alkali auch nach mehreren Tagen nicht vollständig verseift war.

Zur systematischen Aufklärung der hier obwaltenden Verhältnisse studierte ich da zunächst, um zu erfahren, ob die beiden Äthylgruppen oder die vier Acetylgruppen in dem Diäthylschleimsäuretetraacetat oder die Kombination beider Gruppen der Grund dieser Erscheinung sind, einmal die Kinetik der Abspaltung der vier Acetylgruppen in der nicht äthylierten Tetraacetylschleimsäure, das andere Mal die Kinetik der Abspaltung der beiden Äthylgruppen in der nicht acetylierten Diäthylschleimsäure mittels alkoholischer Natronlauge. Wegen der Schwerlöslichkeit der beiden Ester wurde als Versuchstemperatur die Temperatur von 60° gewählt.

¹ Monatshefte für Chemie, 14, 479 (1893).

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Diäthylschleimsäure mit etwas mehr einer zirka 0·2normalen Natriumhydroxydlösung, als zur vollständigen Abspaltung der Äthylgruppen nötig ist, so wird innerhalb 2 bis 3 Minuten die zur vollständigen Verseifung des Esters nötige Menge Natriumhydroxyd verbraucht. Zugleich hatte sich fast quantitativ rein weißes schleimsaures Natrium abgeschieden. Bildung von Essigäther konnte nicht nachgewiesen werden. Versetzt man hingegen eine alkoholische Lösung von Tetraacetylschleimsäure mit alkoholischer Natronlauge (und zwar etwa 10% weniger, als zur vollständigen Verseifung der vier Acetylgruppen und Neutralisation der beiden Carboxylgruppen nötig ist), werden sofort nur zwei Mole NaOH auf ein Mol Ester verbraucht, und zwar zur Neutralisation der beiden Carboxylgruppen. Die übrige Natronlauge wird erst ganz allmählich in zeitlich meßbarer Reaktion verbraucht. Trotzdem hatte sich aber sofort nach dem Vermischen nahezu quantitativ schleimsaures Natrium abgeschieden, indem sich gleichzeitig reichliche Mengen von Äthylacetat gebildet hatten, dessen Menge durch Überdestillieren und Verseifung in wässriger Natronlauge zu 78% der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge ermittelt wurde. Es scheinen also die vier Acetylgruppen des Diäthylschleimsäuretetraacetats die Träger der Fähigkeit der Äthylacetatbildung unter gegebenen Umständen zu sein, ihre Abspaltung erfolgt momentan ohne Verbrauch von Natriumhydroxyd. Behandelt man nun Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Kalilauge in der gleichen Weise, wie ich bei der Tetraacetylschleimsäure es angegeben habe, so werden, wie bei der Diäthylschleimsäure es der Fall ist, zwei Mol NaOH auf 1 Mol Ester sofort verbraucht, wahrscheinlich zur Abspaltung beider Äthylgruppen. Die übrige Menge Natriumhydroxyd wird wie bei Tetraacetylschleimsäure in zeitlich meßbarer Reaktion verbraucht.

Andererseits werden auch die Acetylgruppen des Diäthylschleimsäuretetraacetats, ähnlich wie bei der Tetraacetylschleimsäure es der Fall ist, ohne praktischen Verbrauch von NaOH wenigstens zum allergrößten Teil abgespalten, da sofort nach dem Vermischen der alkoholischen Esterlösung mit der

alkoholischen Natriumhydroxydlösung sich zirka 65% Äthylacetat der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge gebildet hatten. Auch scheidet sich hier beim Diäthylschleimsäuretetraacetat sofort nach dem Vermischen schleimsaures Natrium in größerer Menge aus. Doch ist dieses, jedenfalls durch Produkte einer Nebenreaktion bisher unaufgeklärter Natur, gelblich bis dunkelbraun gefärbt und kann infolgedessen nur schwer aus den sirupösen Mutterlaugen gewonnen werden.

Arbeiten bei hoher Temperatur und großer Verdünnung machen die Gewinnung von schleimsaurem Natrium leichter. Möglicherweise beruht diese Nebenreaktion auf intermediärer Laktonbildung¹ und ist durch die Kombination von äthylierten Carboxyl- und acetylierten Hydroxylgruppen bedingt. Möglicherweise steht auch die geringere Ausbeute an Äthylacetat aus dem Diäthylschleimsäuretetraacetat gegenüber der Tetraacetylschleimsäure in einem ursächlichen Zusammenhange mit erwähnter Nebenreaktion.

Die so unerwartet rasche Abspaltung der beiden Äthylgruppen aus der Diäthylschleimsäure — und wie wir später sehen werden, auch aus dem Diäthyltetraacetylschleimsäureester — hat ihren Grund in der praktischen Unlöslichkeit des schleimsauren Natriums. Das im ersten Moment durch Verseifung gebildete Salz fällt aus, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch das in Lösung befindliche eine Reaktionsprodukt nicht verlangsamt wird, sondern, wenn ich mich so ausdrücken darf, die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion erhalten bleibt.

Die Tatsache, daß Äthylacetat, einmal gebildet, neben überschüssiger Natronlauge so beständig ist, wird leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß, wie ich zeigen konnte,² die Verseifungsgeschwindigkeit von Essigsäureäthylester in alkoholischer Natronlauge *ceteris paribus* etwa tausendmal

¹ Von Skraup und Fortner wurde je nach der Art der Acetylierung von Diäthylschleimsäure einmal das Diäthylschleimsäuretetraacetat, das andere Mal das Äthylschleimsäuretriacetyllakton erhalten. Monatshefte für Chemie, 15, 200 (1894).

² Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. CXIII, Abt. IIb, Dezember 1904.

kleiner ist als in wässriger Natronlauge. Nur die Bildung von Essigsäureäthylester bedarf einiger Aufklärung.

Über einen »Esteraustausch«, wenn ich so die Bildung eines Esters aus einem anderen — in unserem Falle Essigsäureäthylester aus der komplizierter zusammengesetzten Tetraacetylschleimsäure und Diäthyltetraacetylschleimsäure — nennen will, finden sich in der Literatur mancherlei Angaben.

So beobachtete Claisen¹ bei der Behandlung von Phenylbenzoat mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung die Bildung von Benzylalkohol und Methylbenzoat und in neuerer Zeit Kossel und Krüger² die Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol und Natriumäthylat sowie die Bildung von Essigsäureäthylester aus Triglyceriden durch Behandeln mit äquivalenten Mengen Natriumäthylat.

Der Umstand, daß genannte Autoren Natriumalkoholat bei ihren Versuchen und ich eine Lösung von Natriumhydroxyd in absolutem Äthylalkohol zur Verseifung der Schleimsäureester verwandte, gestatten gleichwohl einen Vergleich, da man annehmen muß, daß das Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zum größten Teil als Natriumalkoholat vorhanden ist. (Vergl. hierzu: Lobruy de Bruyn, Zeitschrift für physik. Chemie, 49, 336; Tijmstra, *ibid.* 345; R. Kremann, l. c.)

Die Frage der Umsetzung der Triglyceride in Fettsäureäthylester durch alkoholische Kalilauge wurde neuerdings von Henriques³ eingehender studiert und als erster machte er die Beobachtung, daß zur vollständigen Verseifung unzureichende Mengen von alkoholischer Kalilauge eine fast vollständige Abspaltung von Fettsäureäthylester bewirken. Außer Tribenzoin untersuchte Henriques meist tierische und pflanzliche Fette, also chemisch inhomogene Stoffe, in dieser Richtung. Es lag nun der Gedanke nahe, daß die Abspaltung von Äthylacetat, dem Ester eines einwertigen Alkohols, eine allgemeine Eigenschaft der Ester mehrwertiger Alkohole sei und ich untersuchte deshalb neben den eingangs erwähnten Estern der Schleim-

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 20, 646.

² Zeitschrift für physiolog. Chemie, 15, 321.

³ Zeitschrift für angew. Chemie, 1898, 338 bis 345.

säure, Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithexacetat in dieser Hinsicht.

Genannte Ester erwiesen sich zum Studium dieser Verhältnisse deshalb als besonders geeignet, weil ihre Ester und die aus ihnen abgespaltenen Alkohole einen relativ hohen Siedepunkt hatten, so daß sie die nahezu quantitative Bestimmung des Äthylacetats durch Destillation im Wasserbad und nachheriger Verseifung in wässriger Natronlauge gestatteten.

Es ergab sich nun, daß bei der Temperatur von 60° , die deshalb zu den Versuchen gewählt wurde, um für die verschiedenen auch schwerer löslichen Ester unter gleichen Bedingungen homogene Lösungen zu erhalten, die Abspaltung von Äthylester bei Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithexacetat bei Zugabe von 5% beziehungsweise 3% und 7% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge alkoholischer Natronlauge sofort nach dem Vermischen einen Maximalwert von 93% beziehungsweise 86% und 88% der den Acetylgruppen entsprechenden Menge Essigester erreicht. Gibt man mehr Natronlauge zu, etwa bis 94% der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge, so wird die Ausbeute an Essigäther nicht gesteigert.

Bei Zugabe geringerer Mengen NaOH als 5% , 3% und 7% der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge nehmen bei Bestimmung der Essigäthermenge sofort nach dem Vermischen, wie dies bei allen obigen Versuchen geschah, proportional der Abnahme der zugegebenen Menge NaOH ab. Man kann aber auch bei Zugabe ganz geringer Mengen NaOH, selbst von nur 1% und noch weniger der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, die maximale Esterausbeute erreichen, wenn man die kleine Menge NaOH einige Minuten auf die alkoholische Esterlösung wirken läßt. Bei Tetraacetylschleimsäure nehmen die Essigesterausbeuten, die bei Zugabe größerer Mengen NaOH, zirka 87% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, ceteris paribus einen kleineren Wert haben als bei den drei früher besprochenen Acetaten, mit der zugegebenen Menge Natriumhydroxyd rasch ab.

Weniger rasch ist diese Abnahme bei der Diäthyltetraacetylschleimsäure, die anfangs bei Zugabe von zirka 87%

der zur vollständigen Verseifung theoretisch nötigen Menge NaOH allerdings einen um 15% kleineren Wert der Essigester- ausbeute — vielleicht infolge der oben erwähnten Neben- reaktion — gibt als *ceteris paribus* Tetraacetylschleimsäure. Auch wenn man nur soviel oder noch weniger, bis zirka 10%, der zur Abspaltung der unmeßbar rasch verlaufenden Ver- seifung der beiden Diäthylgruppen nötigen Menge NaOH zugibt, bilden sich merkliche, deutlich meßbare Mengen Essigäther. Dies deutet eben darauf hin, daß unter gegebenen Bedingungen die Essigätherbildung mit noch größerer Geschwindigkeit erfolgt als die unmeßbar schnell verlaufende Verseifung der beiden Äthylgruppen.

Es ist beabsichtigt, durch Erweiterung des bisherigen selektiven Tatsachenmaterials eventuelle Konstitutionseinflüsse aufzuklären. Denn unzweifelhaft nehmen die beiden letzt- erwähnten Ester infolge der beiden die Acetylgruppen ein- schließenden Carboxylgruppen, die den Esteraustausch viel- leicht sterisch erschweren, eine Ausnahmstellung ein gegen- über den drei anderen früher untersuchten Estern.

Die bisher gemachten Beobachtungen, daß die Menge des gebildeten Esters von der Zeit und Menge des zugegebenen NaOH abhängt, daß weiterhin selbst ganz geringe Mengen NaOH unverhältnismäßig bedeutende Mengen Essigester bilden können und weiterhin von einem gewissen Betrage zugefügten Natriumhydroxyds an die einen Maximalwert erreichte Essig- esterausbeute unabhängig ist von der Menge Natriumhydroxyd, deuten darauf hin, daß wir es hier mit einer jener Reaktionen zu tun haben, die wir mit dem Sammelnamen katalytische Reaktionen zusammenfassen. Ich studierte daher die Essig- esterabspaltung aus Triacetin durch kleine Mengen NaOH bei 25°, bei welcher Temperatur wegen der geringen Verseifungs- geschwindigkeit des Äthylacetats anzunehmen war, daß inner- halb eines Zeitintervalles von 30 Minuten bis einer Stunde die Menge und damit die Wirkung des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds annähernd konstant bleiben würde.

In der Tat ließ sich feststellen, daß bei 0·29, 0·58, 1·46 und 2·91% von derjenigen Menge Natriumhydroxyds, die zur vollständigen Verseifung nötig ist, es möglich ist, die Reaktion

des Esteraustausches zeitlich zu verfolgen. Es ergab sich hiebei eine Proportionalität, wenn auch keine ganz direkte, zwischen der Geschwindigkeit des Esteraustausches und der Menge des Katalysators Natriumhydroxyd.

Sind größere Mengen des als Katalysator wirkenden Natriumhydroxyds vorhanden, dann ist eben die Reaktionsgeschwindigkeit derartig katalytisch beschleunigt, daß sofort nach dem Vermischen sich unmeßbar rasch die maximale Menge Ester bildet, die durch Zusatz noch größerer Mengen NaOH natürlich nicht gesteigert werden kann.

Von den einschlägigen stöchiometrischen Beziehungen ist zu bemerken, daß die Methylesterbildung bei Anwesenheit kleiner Mengen von NaOH aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung mit größerer Geschwindigkeit als die Bildung von Essigsäureäthylester in äthylalkoholischer Lösung *ceteris paribus* erfolgt.

Ebenso scheint die Abspaltung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat unter sonst gleichen Bedingungen schneller zu erfolgen als als Triacetin.

Vorversuche ergaben, daß nicht nur Ester mehrwertiger Alkohole, sondern auch Ester einwertiger, höher molekularer Alkohole in Lösungen niedriger molekularer Alkohole sich unter Vermittlung von NaOH als Katalysator in Ester der letzteren umwandeln. Für diese Anschauung spräche auch der von mir beobachtete und damals als unaufgeklärt bezeichnete Umstand,¹ daß die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester verschiedener Alkohole mit alkoholischer Natronlauge gleich ist, während nach Reicher² die Geschwindigkeitskonstanten bei der Verseifung in wässriger Natronlauge mit steigendem Molekulargewicht abnehmen. Man kann diesen Umstand folgendermaßen erklären:

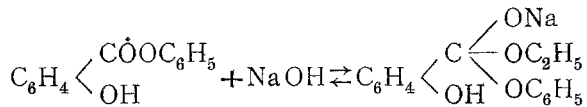
In alkoholischer Lösung bildet sich katalytisch unmeßbar rasch der einfacher zusammengesetzte Ester, z. B. bei der Verseifung von Amylester in methylalkoholischer Lösung Methyl-ester und Amylalkohol. So mißt man dann eigentlich nicht die

¹ Monatshefte für Chemie.

² Liebig's Annalen, 232, 111 (1886).

Verseifungsgeschwindigkeit des Amylesters, sondern die des Methylsters, woraus sich die Konstanz der Werte für die verschiedenen Ester erklärt.

Über die Theorie der verschiedenen oben mitgeteilten Umsetzungen von Estern finden sich mancherlei Anhaltspunkte in der Literatur. Claisen nimmt an, daß der Austausch der Acetylgruppen eines Esters, z. B. Bildung von Salicylsäureäthylester aus Salol nach:



unter Bildung eines additionalen Zwischenproduktes aus Natriumalkoholat und Ester erfolgt. Kossel und Krüger stehen dieser Ansicht sehr reserviert gegenüber, weil sie dieses Zwischenprodukt nicht fassen konnten und Obermüller,¹ ein Schüler Kossel's, vertritt die Ansicht, daß die Bildung von Äthylester aus Triglyzeriden und Natriumalkoholat unter Bildung von Glycerinnatrium vor sich gehe, das seinerseits durch das unbedingte zugegen sein müssende Wasser zu Glycerin und Natriumhydroxyd gespalten wurde. Sekundär verseift dieses dann den gebildeten Äthylester.

In neuester Zeit sind die Beobachtungen von Bull,² daß wasserfreies Natriumalkoholat mit einem fetten Öle Mononatriumglyzerat und Fettsäureäthylester bildet, »indem auf ein Mol Glycerin ein Mol Natriumalkoholat in Reaktion tritt, während eine Verseifung drei Mole NaOH nötig hätte«, sowie die früher erwähnten Untersuchungen von Henriques Gegenstand eingehender theoretischer Erörterungen seitens F. Goldschmiedt³ geworden.

Sie führen ihn zur gleichen Ansicht über die Ionisation der Ester, die Euler⁴ auf Grund seiner Untersuchungen über

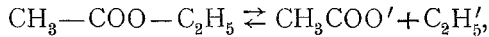
¹ Zeitschrift für physiolog. Chemie, 16, 153.

² Chem. Zeitung (Cöthen), 24, 814 bis 815.

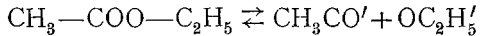
³ Zeitschrift für Elektrochemie, 10, 221 bis 222.

⁴ Zeitschrift für physikal. Chemie, 36, 405 bis 412.

die Hydrolyse der Fettsäureester vertritt, daß die Ester nicht in gewöhnliche Säureanionen und Alkylkationen, z. B.:



sondern in Acylkationen und Alkoxyanionen



gespalten sind.

Die Bildung von Essigäther aus Triglyzeriden soll nach Goldschmiedt vor sich gehen durch Austausch von Glyceroxyanion gegen das Äthoxyanion, welches letzteres in alkoholischer Lösung im Gleichgewicht ist mit Hydroxyl- und Natriumion, indem sich des Äthoxyion mit dem Acylian zu dem Fettsäureäthylester umsetzt, dem eben eine geringere Dissoziation zukommt als dem Glyzerid. Zugleich bildete sich Natriumglyzerinat, das seinerseits in wasserhaltigem Alkohol durch Wasser in Glycerin und Alkali zerlegt wird.

Diese Theorie trifft jedoch nur unter der Annahme zu, daß die gesamte zur Verseifung nötige Menge NaOH vorhanden ist. Bei Anwesenheit geringerer Mengen ist meiner Meinung nach nach der Goldschmiedt'schen Ansicht die Bildung größerer Mengen von Fettsäureester schwer zu erklären.

Meine bisherigen Versuche machen meiner Anschauung nach folgende Auffassung der besprochenen Esterbildung wahrscheinlich: »In alkoholischer Lösung besteht zwischen Estern mehrwertiger sowie höher molekularer einwertiger Ester ein Gleichgewicht zwischen diesen einerseits und dem Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols andererseits, das ganz auf Seite des einfacher zusammengesetzten Esters liegen dürfte. So existiert z. B. in äthylalkoholischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen Äthylacetat einerseits, Amylacetat, Glykoldiacetat, Triacetin, Mannithexacetat, Tetraacetylschleimsäure u. a. andererseits, das dann erreicht sein dürfte, wenn die gebildete Menge Essigsäureäthylester je nach der Natur des betreffenden komplizierter zusammengesetzten Esters 78 bis 95% beträgt.

Doch sind die höher molekularen, mit höherem Energieinhalt ausgestatteten Ester relativ stabil und setzen sich nur

mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit mit den als Lösungsmittel fungierenden Alkoholen unter Bildung der einfacher zusammengesetzten Ester geringeren Energieinhaltes um.

Geringe und natürlich auch größere Mengen von Alkali beschleunigen in außerordentlichem Maße katalytisch die Erreichung dieses Gleichgewichtes.«

Die Bildung von Estern niedrigeren Energieinhaltes aus solchen höheren Energieinhaltes steht ganz im Einklange mit dem allgemeinen Energieprinzip, daß die Verbindungen ihre freie Energie zu vermindern streben und freiwillig solche Vorgänge verlaufen, die mit Entropiezunahme verbunden sind.

Auch ohne Katalysator kann der einfachere Ester gewonnen werden. So finden sich in der Literatur Angaben,¹ daß Glykoldiacetat beim Kochen in alkoholischer Lösung in Glykol und Äthylacetat zerfällt.

Versuche, ohne Katalysator die Abspaltung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat zeitlich zu verfolgen, führte bisher nicht zum gewünschten Resultat. Es konnte nämlich bei relativ kurz dauernden Versuchen eine Essigätherausbeute von 68% nachgewiesen werden, während andere Versuche von bedeutend längerer Dauer nur ganz geringe Esterausbeuten ergaben. Hier ist jedenfalls an einen durch die Alkalität der Gläser bedingten ungleichen katalytischen Einfluß der Gefäßwände zu denken.

Ob die in maximo gewonnene Estermenge dem wirklichen Gleichgewichtszustand entspricht, läßt sich a priori nicht ohne weiteres entscheiden. Es wäre möglich, daß der Katalysator während der Reaktion infolge Verbrauches zur Verseifung gebildeten Äthylacetats in seiner Wirkung derartig geschwächt wird, daß der Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht wird. Andererseits wird bei Zugabe größerer Mengen NaOH so viel Essigäther stets verseift, daß der Gleichgewichtszustand gestört wird und die Möglichkeit für stete Esternachbildung gegeben ist. Für die Annahme, daß ein Gleichgewichtszustand sich ausbildet, spricht die Tatsache, daß die Verseifungsgeschwindigkeit

¹ Demole, Liebig's Annalen, 177, 45; Seelig, Journal für prakt. Chemie [2], 39, 166.

des aus Triacetin gebildeten Äthylacetats wahrscheinlich infolge neuerlicher Nachbildung von Äthylacetat größer ist als *ceteris paribus* die von Äthylacetat allein.

Andererseits ist die Verseifungsgeschwindigkeit des aus Tetraacetylschleimsäure und noch in merklicherem Maße aus Diäthylschleimsäure gebildeten Äthylacetats, wo die in *maximo* gewonnene Estermenge kleiner ist und damit im Gleichgewicht weniger Essigäther vorhanden ist als beim Triacetin, die Verseifungsgeschwindigkeit wegen der geringeren Menge des zur Verseifung disponiblen Äthylacetats hinwiederum kleiner als die des reinen Äthylacetats allein *ceteris paribus*.

Ferner spricht für ein Gleichgewicht der Umstand, daß die Essigsterausbeute von Mengen von 7% NaOH an konstant bleibt und selbst bei Zugabe von Mengen bis zu 94% der Theorie nicht gesteigert werden können.

Es handelt sich jetzt nur mehr um die Erklärung des Mechanismus der katalytischen Beschleunigung des Ester-austausches durch kleine Mengen Alkali.

Über die Theorie der katalytischen Erscheinungen sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Die älteste und in vielen Fällen auch die gemeinverständlichste ist die Annahme von Zwischenreaktionen, die periodisch verlaufen. Nehmen wir in unserem Falle eine solche Zwischenreaktion an, so müßte selbe im Sinne der Goldschmiedt'schen Ansicht vor sich gehen. Durch Zugabe geringer Mengen Natriumhydroxyd werden in der Esterlösung, z. B. Triacetinlösung, die geringe Mengen Glyzeroxylanionen und Acetylkationen enthält, Na' -, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$ - und geringe Mengen OH' -Ionen gebildet.

Infolge der geringeren Dissoziation des Äthylesters werden die $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$ -Ionen mit den Acetylionen zu undissoziiertem Ester zusammentreten, während sich Trinatriumglyzerat bilden müßte. Dieses müßte durch die OH' -Ionen unter Rückbildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}'$ -Ionen in Glycerin- und Natriumionen gespalten werden. Der Anfangszustand ist nun wieder hergestellt und neue Mengen Äthylacetat könnten sich bilden. Durch diesen periodisch verlaufenden Vorgang würde dann in einem unmeßbar kleinen Zeitintervall die fast vollständige Überführung des Triacetins beziehungsweise jedes anderen Esters mehrwertiger

oder höher molekularer Alkohole in Äthylacetat bewirkt werden.

Die Rückbildung von Natriumäthylat aus Glycerinat stünde jedoch im Widerspruch mit der allgemeinen Tatsache, daß den Ionen der mehrwertigen und höher molekularen Alkohole eine größere Elektroaffinität zukommt als dem Äthoxylion. Es muß also eher Bildung von Glycerinat aus Äthylat erfolgen, als daß der umgekehrte Vorgang eintritt.

In unserem besprochenen Falle dürfte am besten die Euler'sche Auffassung der katalytischen Wirkung¹ als eine solche erhöhter Ionenkonzentration den beobachteten Tatsachen gerecht werden.

Wie erwähnt wurde, dürften mehrwertige Ester in alkoholischer Lösung einem Gleichgewicht zustreben, das ganz auf Seite des einfacher zusammengesetzten Esters liegt. Nur ist die Geschwindigkeit, mit der dieses Gleichgewicht erreicht wird, unmeßbar klein, infolge der minimalen Konzentration der miteinander reagierenden Äthoxylionen einerseits, Acetylionen andererseits.

Zugabe von geringen Mengen Alkali bewirkt, daß sich die Natriumverbindung des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols bildet, die von ungleich stärkerer Dissoziation ist, wodurch die Möglichkeit für eine raschere Bildung von Äthylacetat gegeben ist, ganz ähnlich wie bei der Wirkung von Phenolphthaleïn als Indikator die freie Säure ungespalten ist, ihr Natriumsalz bei Gegenwart von geringen Mengen Alkali aber stark dissoziiert.

Es dürfte diese Art der Erklärung der katalytischen Wirkung kleiner Mengen Alkali beim Esterumtausch nach den bisherigen Beobachtungen am besten gerecht werden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, nur noch ganz kurz auf den Mechanismus der Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole zu sprechen zu kommen.

Durch Jahre zieht sich ein unerquicklicher Streit zwischen Lewkowitsch und Balbiano hin, ob die Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole stufenweise erfolge oder nicht.

¹ Euler, Zeitschrift für physik. Chemie, 36, 641.

Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung kann eine Entscheidung überhaupt nicht getroffen werden, da die Abspaltung der Acetylgruppen katalytisch mit unmeßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so daß hier eine Untersuchung über stufenweise oder nicht stufenweise Abspaltung aussichtslos und schließlich auch belanglos ist.

Die von Geitel¹ unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes abgeleiteten Zahlen der Verseifungsgeschwindigkeit des Triacetins in alkoholischer Lösung, die auf eine stufenweise Abspaltung hindeuten, sagen, wie Fanto² ganz richtig bemerkt, nichts aus, weil sie eben nur die Verseifungsgeschwindigkeit des momentan gebildeten Äthylacetats bedeuten. Bei der Verseifungsgeschwindigkeit in wässriger Lauge kann man auf den Mechanismus des Reaktionsverlaufes deshalb keinen Schluß ziehen, weil die bisher untersuchten Ester in Wasser schwer löslich waren und unter diesen Umständen, wie ich zeigte,³ ein rein physikalischer Vorgang, der der Auflösungsgeschwindigkeit, die Reaktionsanordnung bestimmt.

Die Untersuchungen Knoblauch's über die Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren machen es nach einem Analogieschluß jedoch wahrscheinlich, daß ebenso die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole stufenweise verläuft.

Eine Stütze für diese Ansicht hoffe ich durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, das sich durch relative Leichtlöslichkeit in Wasser auszeichnet, und eventuell verdünnten Triacetinlösungen beibringen zu können und bitte deshalb die Fachgenossen, mir einstweilen dieses Gebiet zu reservieren.

¹ Journal für prakt. Chemie, 55, 429 (1897).

² Monatshefte für Chemie, 25, 919 (1904).

³ Sitzungber. der kaiserl. Akad. der Wiss. in Wien, mathem.-naturw. Kl., Bd. CXIII, Abt. IIb, Dezember 1904.

Experimenteller Teil.

1. Die Verseifung des Schleimsäureesters in alkoholischer Natronlauge.

Um die von Skraup beobachtete Bildung von Äthylacetat bei der Behandlung von Diäthylschleimsäuretetraacetat mit alkoholischer Natronlauge aufzuklären, untersuchte ich zunächst die Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Diäthylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure, um zu erfahren, welche Gruppen die Träger der Fähigkeit der Äthylacetatbildung in dem Diäthylschleimsäuretetraacetat sind.

Herr Hofrat Skraup hatte die Liebenswürdigkeit, die bei seinen damaligen Versuchen verwendeten Präparate von Diäthylschleimsäure und Diäthylschleimsäuretetraacetat mir zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Die Tetraacetylschleimsäure wurde nach der Vorschrift von Skraup¹ gewonnen durch Acetylieren von Schleimsäure mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich die Tetraacetylschleimsäure in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. Ich konnte die von Skraup gemachte Beobachtung wiederholen, daß man dieselbe Tetraacetylschleimsäure vom gleichen Schmelzpunkt auch erhält, wenn man genau nach der Vorschrift von Maquenne² mit $ZnCl_2$ acetyliert und nicht ein Acetylprodukt vom höheren Schmelzpunkt 266°, wie Maquenne ihn angibt.

Zum Studium der Abspaltungsgeschwindigkeit der Diäthylbeziehungsweise Acetylgruppen der drei genannten Schleimsäureester füllte ich je 0·15 g Diäthylschleimsäure, 0·206 g Tetraacetylschleimsäure und 0·266 g Diäthylschleimsäuretetraacetat — das sind ungefähr die einer 0·05 normalen Lösung entsprechenden Mengen — in kleine, 50 cm^3 fassende Fläschchen, löste in 10 bis 15 cm^3 siedendem Alkohol und ließ die Lösungen in einem Thermostaten von 60° diese Temperatur

¹ Monatshefte für Chemie, 14, 470 (1893).

² Beibl., 48, 720.

annehmen. Hierbei mußte sehr gut geachtet werden, durch Schütteln u. dgl. eine Kristallisation zu vermeiden, da sich diese Lösungen infolge der Schwerlöslichkeit der Ester im unterkühlten Zustande befanden und andererseits doch beabsichtigt war, in homogenen Lösungen die Verseifungsgeschwindigkeit zu studieren.

Sodann ließ ich eine etwas geringere Menge absolut alkoholischer Natronlauge, die gleichfalls auf 60° vorgewärmt war, zufließen und schüttete der Reihe nach die einzelnen Fläschchen in verschiedenen Zeitintervallen in bereitstehende titrierte, 0·05 normale Salzsäure und titrierte mit 0·05 normaler Barytlösung zurück, um den zeitlichen Verlauf des Verbrauches an Alkali zu ermitteln.

Es ergab sich, daß sofort bei der Vermischung der Lösungen von Diäthylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure mit alkalischer Natronlauge ein rein weißer, bei Diäthyltetraacetylschleimsäure unter Gelbfärbung der Lösung ein braun gefärbter Niederschlag ausfiel. Zugleich hatten sich bei Tetraacetylschleimsäure sowie bei dem Diäthylschleimsäuretetraacetat sofort nach dem Vermischen mit der alkoholischen Natronlauge reichliche Mengen von Äthylacetat abgeschieden, während ceteris paribus bei der Verseifung von Diäthylschleimsäure Bildung von Äthylacetat nicht nachzuweisen war.

Die Versuchsergebnisse des Studiums des zeitlichen Verbrauches an Natriumhydroxyd bei der Verseifung der drei Schleimsäureester in alkoholischer Lösung sind in den nachfolgenden Tabellen I, II und III wiedergegeben.

Wie aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, kann man bei der Tetraacetylschleimsäure den Verlauf der Reaktion des Alkaliverbrauches nach der Neutralisation der beiden Carboxylgruppen zeitlich verfolgen.

Die Diäthylschleimsäure wird innerhalb 2 bis 3 Minuten nahezu vollständig verseift.

Bei dem Diäthylschleimsäuretetraacetat wurden anfangs mit der gleichen Schnelligkeit, wie sie bei der Verseifung der Äthylgruppen in der Diäthylschleimsäure beobachtet wurde, zwei Moleküle NaOH auf ein Mol Ester verbraucht, ebenfalls zur Abspaltung der Äthylgruppen. Sodann erfolgte der Verbrauch

Tabelle I.

Verseifung von Tetraacetylschleimsäure mit alkoholischer
Natronlauge bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer <i>t</i> | Zur Zeit <i>t</i> verbrauchte Menge NaOH in Kubik- zentimeter | Zur Zeit <i>t</i> für die Verseifung der Acetyl- gruppen nötige Menge NaOH in Kubik- zentimeter | $k = \frac{800 \times 2.3}{t(a-b)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|-------------------------|-----------------------|--|---|---|
| | | 0.05 normaler Lösung | 0.05 normaler Lösung : <i>x</i> | |
| 1 | 0.0 | 22.5 | 0.0 | 0 |
| 2 | 2.5 | 25.0 | 2.5 | 0.5500 |
| 3 | 4.1 | 26.0 | 3.5 | 0.477 |
| 4 | 10.0 | 30.2 | 7.7 | 0.492 |
| 5 | 10.4 | 30.1 | 7.6 | 0.466 |
| 6 | 25.8 | 39.2 | 16.7 | 0.506 |
| 7 | 47.3 | 43.3 | 20.8 | 0.482 |
| 8 | 90.8 | 45.3 ₅ | 22.8 | 0.357 |
| 9 | 140.0 | 48.0 | 25.5 | 0.270 |
| 10 | 179.0 | 50.4 | 27.9 | 0.282 |

Tabelle II.

Verseifung von Diäthylschleimsäure bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer <i>t</i> | Zur Zeit <i>t</i> verbrauchte Menge NaOH in Kubik- zentimeter | Für die angewandte Menge 0.15 g theoretisch nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter |
|-------------------------|-----------------------|--|---|
| | | 0.05 normaler Lösung | 0.05 normaler Lösung |
| 1 | 0 | 18.7 | } 22.5 |
| 2 | 2.2 | 21.3 | |
| 3 | 2.7 | 22.2 | |
| 4 | 6.5 | 22.4 | |
| 5 | 19.0 | 22.6 | |
| 6 | 31.0 | 22.1 | |
| 7 | 70.0 | 22.5 | |

Tabelle III.

Verseifung von Tetraacetylschleimsäurediäthylester mit alkoholischer Natronlauge bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer t | | Zur Zeit t verbrauchte Menge Na OH in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zeitdauer t des Versuches nach voll- ständiger Abspaltung der Diäthylgruppen | Zur Zeit t verbrauchte Menge Na OH zur Ver- seifung der Acetylgruppen in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | $k = \frac{800 \times 2 \cdot 3}{t(a-b)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ |
|-------------------------|---------------|--|---|---|---|---|
| | | | | | | |
| 1 | 0·0 | | 17·8 | — | — | — |
| 2 | 2·3 | | 21·7 | — | — | — |
| 3 | 3·7 | | 24·0 | 0 | 0 | — |
| 4 | 7·8 | | 25·9 | 4·1 | 1·9 | 0·330 |
| 5 | 8·0 | | 26·7 | 4·3 | 2·7 | 0·370 |
| 6 | 12·0 | | 28·5 | 8·3 | 4·5 | 0·341 |
| 7 | 20·9 | | 32·4 | 17·1 | 8·4 | 0·346 |
| 8 | 31·7 | | 35·2 | 28·0 | 11·2 | 0·310 |
| 9 | 61·3 | | 40·6 | 57·6 | 16·6 | 0·281 |
| 10 | 100·0 | | 45·8 | 96·3 | 21·8 | 0·286 |
| 11 | 131·5 | | 47·4 | 27·8 | 23·4 | 0·255 |
| 12 | 160·0 | | 48·0 | 156·3 | 24·0 | 0·224 |

des übrigen Natriumhydroxyds mit einer zeitlich gut meßbaren, der Größenordnung nach gleichen Geschwindigkeit, wie bei der Tetraacetylschleimsäure.

Ich untersuchte nunmehr den sich sofort beim Vermischen ausscheidenden Körper, der bei Tetraacetylschleimsäure und Diäthylschleimsäure rein weiß war.

Beide Körper erwiesen sich in ihren Eigenschaften identisch; sie enthielten keine Acetylgruppen mehr und waren, wie nach Umkristallisieren aus heißem Wasser die Analyse ergab, schleimsaures Natrium.

1. 0·856 g Substanz aus Diäthylschleimsäure gaben 0·475 g Na_2SO_4 .
2. 0·756 g Substanz aus Tetraacetylschleimsäure gaben 0·418 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen:

| | Berechnet für schleimsaures Natrium | Gefunden |
|-------------|--|----------|
| 1. Na | 18·1 | 18·0 |
| 2. Na | 18·1 | 17·9 |

Auch das braune Reaktionsprodukt des Diäthylschleimsäuretetraacetats bestand unter gegebenen Bedingungen zum großen Teile aus schleimsaurem Natrium.

Löst man das braune flockige Reaktionsprodukt in nur wenig kochendem Wasser, so scheidet sich beim Erkalten schleimsaures Natrium aus, während die Mutterlauge nach dem Eindampfen einen nicht kristallisationsfähigen Sirup vorstellt.

Jedenfalls verläuft hier parallel mit der Abspaltung der Acetyl- und Äthylgruppen eine Nebenreaktion nebenher. Rasches Arbeiten in recht verdünnter Lösung drängt, wie ich beobachten konnte, diese Nebenreaktion zurück; das Reaktionsprodukt hat dann nur einen leichten bräunlichen Ton und kann schleimsaures Natrium bis zu 65% gewonnen werden.

Es erfolgt also die Abspaltung der Acetylgruppen in der Tetraacetylschleimsäure sowie der Diäthyltetraacetylschleimsäure neben der Neutralisation der Carboxylgruppen beziehungsweise der Verseifung der Äthylgruppen momentan, ohne daß Alkali für diesen ersteren Vorgang verbraucht wird.

Es erfolgt eben die Abspaltung der Acetylgruppen durch Bildung von Äthylacetat.

Zum quantitativen Nachweis des gebildeten Äthylacetats wurden 0·434 g Diäthylschleimsäure und 0·378 g Tetraacetylschleimsäure, das sind die 10 cm^3 einer 0·1normalen Lösung entsprechenden Mengen, in 10 bis 15 cm^3 absolutem Alkohol gelöst und 30 beziehungsweise 40 cm^3 einer zirka 0·2normalen alkoholischen Natriumhydroxydlösung zugegeben, sofort nach dem Vermischen mit alkoholischer Salzsäurelösung neutralisiert, der gebildete Essigsäureäthylester überdestilliert und durch Aufsaugen und Verseifen in titrierter wässriger Natronlauge quantitativ bestimmt.

Es ergaben sich folgende Versuchsergebnisse (siehe die Tabelle auf p. 802).

Diese momentane Bildung von etwa drei Viertel der gesamten, den Acetylgruppen entsprechenden Menge Äthylacetat ergibt, daß bei der Verseifung der beiden untersuchten Schleimsäureester der weitere Verbrauch an Natriumhydroxyd, der die Menge von zwei Molen auf ein Mol Ester überschreitet, bedingt ist durch die sekundäre Verseifung des gebildeten Äthylacetats und die Verseifung der Schleimsäureester als solcher innerhalb 2 bis 3 Minuten unter Verbrauch von einem Drittel der theoretischen Menge Natriumhydroxyd eine vollständige ist.

Vergleichsweise studierte ich nun die Verseifung von Äthylacetat unter den gleichen Bedingungen. Je 10 cm^3 beziehungsweise 5 cm^3 einer 0·2normalen Äthylacetatlösung wurden in kleinen Fläschchen im Thermostaten von 60° vorgewärmt und mit äquivalenten Mengen einer 0·2normalen Natriumhydroxydlösung versetzt. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurde der Verbrauch des Alkalis titrimetrisch in bekannter Weise festgestellt. Die Versuchsergebnisse geben die Tabellen IV wieder (p. 803).

Die Geschwindigkeiten der Verseifung der Tetraacetylschleimsäure und des Diäthylschleimsäuretetraacetats sind als Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Vorgänge in der letzten Spalte der Tabelle I und III mitgeteilt und in der Weise berechnet, daß als Anfang der Reaktion der Punkt angenommen wurde, in dem auf ein Mol Ester zwei Mole NaOH verbraucht

| | Zugegebene Menge Lauge | Dieselbe in Kubikzentimeter 0.05 normaler Lösung | Nach Abspaltung der Äthylgruppe beziehungsweise Neutralisation übrig bleibende Menge NaOH | Dieselbe in Prozenten der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge | Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter NaOH in 0.05 normaler Lösung für geb. Äthylacetat | Theoretisch zur vollständigen Verseifung nötigen Menge | Prozent der Esterausbeute |
|---------------------------------|------------------------|--|---|--|---|--|---------------------------|
| Teträthylsclieimsäure | 30.0 | 110.0 | 70.0 | 87.5 | 62.4 | 80.0 | 78.0 |
| | 30.0 | 110.0 | 70.0 | 87.5 | 61.1 | 80.0 | 76.5 |
| | 40.0 | 146.7 | 106.7 | 133.4 | 58.4 | 80.0 | 73.0 |
| Diäthyl-tetracetyl-sclieimsäure | 30.0 | 110.0 | 70.0 | 87.5 | 49.0 | 80.0 | 61.3 |
| | 30.0 | 110.0 | 70.0 | 87.5 | 52.0 | 80.0 | 65.6 |

Tabelle IV.

Verseifung von Essigsäureäthylester in alkoholischer Natronlauge bei 60°.

I.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer t | Zur Zeit t umgesetzte Menge x | Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{400 \cdot x}{t(a-x)a}$ |
|----------------------|---------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 45·0 | — |
| 2 | 5·3 | 6·3 | 38·7 | 0·614 |
| 3 | 11·3 | 11·4 | 33·6 | 0·601 |
| 4 | 20·0 | 16·8 | 28·5 | 0·596 |
| 5 | 34·2 | 21·5 | 23·5 | 0·523 |
| 6 | 52·0 | 25·7 | 19·3 | 0·512 |

II.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer t | Zur Zeit t umgesetzte Menge x | Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{900 \cdot x}{t(a-x)a}$ |
|----------------------|---------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1 | 0 | 0·0 | 18·6 | — |
| 2 | 6 | 2·9 | 15·7 | 0·662 |
| 3 | 20·1 | 7·1 | 11·5 | 0·601 |
| 4 | 37·2 | 9·95 | 8·65 | 0·665 |

worden sind, zur Neutralisation der beiden Carboxylgruppen beziehungsweise Verseifung der beiden Äthylgruppen. Es ist die Geschwindigkeit der Verseifung beider Ester kleiner als die Verseifung von Äthylacetat allein unter sonst gleichen Bedingungen.

Es mag dies seinen Grund darin haben, daß nicht die gesamte Menge Äthylacetat, die den Acetylgruppen entspricht, sofort disponibel ist, sondern sich doch wohl allmählich nachbildet.

Wir kommen also zum Resultat, daß die Reaktion bei der Verseifung sowohl des Schleimsäuretetraacetats als auch des Diäthylschleimsäuretetraacetats, abgesehen von der überaus raschen Verseifung der Diäthylgruppen, die ihren Grund, wie im theoretischen Teile auseinandergesetzt wurde, in der Schwerlöslichkeit des gebildeten schleimsauren Natriums hat, in der praktisch momentanen Abspaltung der Acetylgruppen und Bildung von Äthylacetat, das seinerseits sekundär verseift wird, besteht.

Diese Erscheinung ist ganz analog derjenigen, die Henriques bei der Behandlung von Triglyzeriden mit alkoholischer Natronlauge beobachtet hatte. Er hatte beobachtet, daß sich sofort beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Triglyzeriden selbst mit zur vollständigen Verseifung unzureichenden Mengen alkoholischer Kalilauge nahezu quantitativ sich Äthylacetat bildet.

Diese Beobachtungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft aller Stoffe handelt, die acetylierte Hydroxylgruppen enthalten, und ich untersuchte deshalb neben den beiden Estern der Schleimsäure Glykoldiacetat, Mannithexacetat und Triacetin auf ihre Fähigkeit, bei Zugabe verschiedener Mengen alkoholischer Natronlauge Äthylacetat zu bilden.

II. Die Abhängigkeit der momentanen Bildung von Äthylacetat aus mehrbasischen Estern von der zugegebenen Menge NaOH bei 60°.

Das zu den Versuchen angewandte Mannithexacetat war durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink

nach der Vorschrift von Franchimont¹ hergestellt und durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt von 119° gereinigt worden. Das Glycerinriacetat wurde von Kahlbaum rein vom Siedepunkt 259° bezogen.

Die Darstellung des Glykoldiacetats bereitete einige Schwierigkeiten.

Nach den Literaturangaben² wird dieser Ester durch Behandeln von Silberacetat mit Äthylenbromid gewonnen. Da jedoch bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, erwärmte ich in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Ich konnte hierbei jedoch kein Glykoldiacetat gewinnen, sondern nur Glycerin und reichliche Mengen Essigäther, eine Reaktion, welche von besonderer Bedeutung ist wegen der Deutung der folgenden Versuchsergebnisse.

Es gelang nur beim Erhitzen von Silberacetat mit Äthylenbromid allein oder unter Zusatz von absolut trockenem Äther im zugeschmolzenen Rohre auf zirka 120° durch zirka 8 Stunden Glykoldiacetat³ in guter Ausbeute zu erhalten. Dasselbe kann man auch erreichen, wenn man das Silberacetat durch geschmolzenes Kaliumacetat ersetzt. Nur ist es dann vorteilhaft, eine etwas höhere Erhitzungstemperatur von 140° zu wählen. Durch fraktionierte Destillation konnte das so gewonnene Glykoldiacetat vom konstanten Siedepunkt 187° rein gewonnen werden.

Zum Studium der momentanen Äthylacetatbildung bei den drei besprochenen Estern und den beiden Schleimsäureestern beim Vermischen mit alkoholischer Natronlauge und deren Abhängigkeit von der Menge zugegebenen Natriumhydroxyds verfuhr ich wie folgt. Es wurden in kleine Fläschchen von Tetraacetylschleimsäure, Diäthylschleimsäure und Mannithexacetat so viel eingefüllt, als einer 0·1normalen Lösung entspricht, und in zirka 10 *cm*³ absolutem Alkohol gelöst.

Von Triacetin und Glykoldiacetat wurden je 10 *cm*³ einer stets frisch bereiteten, 0·2- beziehungsweise 0·3normalen

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 12, 2053 (1879).

² Würz, Ann. chim. phys. [3], 55. 433.

³ Demole, Liebig's Annalen, 177, 45.

absolut alkoholischen Lösung in die kleinen, zwischen 20 bis 50 cm^3 fassenden, kleinen Fläschchen eingefüllt. Diese Fläschchen wurden nun im Thermostaten von 60° auf diese Temperatur gebracht und verschiedene Mengen — von 0·24 bis 30 cm^3 — zirka 0·2 normale alkoholische Natronlauge zufließen gelassen. Diese Temperatur wurde gewählt, um für alle untersuchten Ester, die leicht löslichen wie die schwer löslichen, gleiche Versuchsbedingungen (homogene Lösung) zu haben.

Sofort nach dem Vermischen wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und im Wasserbade das gebildete Äthylacetat überdestilliert, in überschüssiger titrierter wässriger Natronlauge aufgefangen und durch Verseifung dessen Menge bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen mitgeteilt, in die in letzter Spalte die Ausbeuten an Äthylacetat in Prozenten der den Acetylgruppen entsprechenden Gesamtmenge eingetragen sind.

Tabelle V.

Bildung von Essigsäureäthylester aus Tetraacetylschleimsäure bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer | Zugegebene Menge NaOH in Kubik- zentimeter | Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 nor- maler Lösung | Die zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH | | Ausbeute an Essig- säureäthylester | |
|----------------------------|-----------|--|--|---|----------------------|--|----------------------|
| | | | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Pro- zenten | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Pro- zenten |
| 1 | 0 | 15·0 | 55·0 | 15·0 | 18·7 | 32·9 | 41·1 |
| 2 | 0 | 15·0 | 55·0 | 15·0 | 18·7 | 38·0 | 47·5 |
| 3 | 0 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 21·0 | 26·7 |
| 4 | 0 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 21·4 | 27·3 |
| 5 | 0 | 20·0 | 73·3 | 33·3 | 41·6 | 46·3 | 58·4 |
| 6 | 0 | 20·0 | 73·3 | 33·3 | 41·6 | 50·0 | 63·0 |
| 7 | 0 | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 62·0 | 78·0 |
| 8 | 0 | 30·0 | 110·0 | 70·0 | 87·5 | 60·7 | 76·5 |
| 9 | 0 | 40·0 | 146·7 | 106·7 | 133·0 | 58·4 | 73·0 |
| 10 | 5·8 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 54·0 | 64·4 |
| 11 | 12·5 | 12·0 | 44·0 | 4·0 | 5·0 | 51·5 | 67·1 |

Tabelle VI.
Bildung von Essigsäureäthylester aus Tetraacetylschleimsäurediäthylester.

| Nummer | Zeitdauer | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter Lösung 0·05 normaler | Zur Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter Lösung 0·05 normaler | Zur Verseifung der Äthylgruppen nötige Menge NaOH in Kubikzentimeter Lösung 0·05 normaler | Zur Abspaltung der Acetylgruppen verbrauchte Menge NaOH in Prozenten | Zur Abspaltung der Äthylgruppen verbrauchte Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester | |
|--------|-----------|--|--|--|---|--|---|----------------------------------|---------|
| | | | | | | | | in Kubikzentimeter | Prozent |
| 1 | 0 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 49·0 | 61·3 |
| 2 | 0 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 52·0 | 65·6 |
| 3 | 0 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 44·0 | 55·0 |
| 4 | 0 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 45·0 | 56·9 |
| 5 | 0 | 12 | 44·0 | 4 | 40 | 5·0 | 100·0 | 38·0 | 47·5 |
| 6 | 0 | 10 | 36·7 | 0 | 36·7 | 0·0 | 91·7 | 36·5 | 44·3 |
| 7 | 0 | 5 | 18·35 | 0 | 18·35 | 0·0 | 45·9 | 22·0 | 27·5 |
| 8 | 0 | 5 | 18·35 | 0 | 18·35 | 0·0 | 45·9 | 22·0 | 27·5 |
| 9 | 0 | 2 | 7·34 | 0 | 7·34 | 0·0 | 18·4 | 12·0 | 15·0 |
| 10 | 0 | 2 | 7·34 | 0 | 7·34 | 0·0 | 18·4 | 14·0 | 17·5 |
| 11 | 0 | 1 | 3·67 | 0 | 3·67 | 0·0 | 9·8 | 9·0 | 11·3 |
| 12 | 0 | 1 | 3·67 | 0 | 3·67 | 0·0 | 9·8 | 6·5 | 8·1 |
| 13 | 3 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 71·0 | 89·4 |
| 14 | 10 | 30 | 110·0 | 70 | 40 | 87·5 | 100·0 | 67·0 | 84·4 |
| 15 | 2 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 47·0 | 59·4 |
| 16 | 8 | 15 | 55·0 | 15 | 40 | 18·5 | 100·0 | 52·0 | 65·9 |

Tabelle VII.

**Bildung von Essigsäureäthylester aus Triacetylglycerin
bei 60°.**

| Nummer | Zeitdauer | Zugegebene Menge NaOH in Kubikzentimeter | Dieselbe in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | Zur Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester | |
|--------|-----------|--|--|---|---|--------------|
| | | | | | in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 100·5 | 83·3 |
| 2 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 99·1 | 82·6 |
| 3 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 104·8 | 87·5 |
| 4 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 100·8 | 84·2 |
| 5 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 97·0 | 81·2 |
| 6 | 0 | 5·0 | 15·2 | 15·2 | 101·8 | 85·0 |
| 7 | 0 | 5·0 | 15·2 | 15·2 | 103·5 | 86·7 |
| 8 | 0 | 2·0 | 7·5 | 6·1 | 102·6 | 85·8 |
| 9 | 0 | 2·0 | 7·5 | 6·1 | 100·3 | 83·3 |
| 10 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 111·3 | 94·7 |
| 11 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 95·0 | 79·1 |
| 12 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 103·2 | 87·8 |
| 13 | 0 | 0·5 | 1·8 | 1·5 | 87·3 | 72·8 |
| 14 | 0 | 0·5 | 1·8 | 1·5 | 92·0 | 77·1 |
| 15 | 0 | 0·24 | 0·9 | 0·7 | 67·7 | 56·7 |
| 16 | 0 | 0·24 | 0·9 | 0·7 | 68·1 | 56·4 |
| 17 | 3·5 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 95·5 | 79·6 |
| 18 | 8·5 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 88·5 | 73·7 |

Tabelle VIII.
 Bildung von Essigsäureäthylester aus Mannithexacetat
 bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer | Zu- gegebene Menge NaOH in Kubik- zentimeter | Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 nor- maler Lösung | Zur Verseifung der Acetyl- gruppen nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Essigsäureäthylester | |
|----------------------------|-----------|---|---|---|--|----------------------|
| | | | | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Pro- zenten |
| 1 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 107·5 | 89·6 |
| 2 | 0 | 30·0 | 110·0 | 94·0 | 104·5 | 87·0 |
| 3 | 0 | 20·0 | 73·2 | 61·0 | 97·5 | 81·4 |
| 4 | 0 | 20·0 | 73·2 | 61·0 | 103·0 | 85·8 |
| 5 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 95·7 | 80·6 |
| 6 | 0 | 10·0 | 36·6 | 30·5 | 102·0 | 85·0 |
| 7 | 0 | 5·0 | 18·3 | 15·2 | 104·3 | 86·9 |
| 8 | 0 | 5·0 | 18·3 | 15·2 | 106·5 | 88·7 |
| 9 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 76·0 | 63·3 |
| 10 | 0 | 1·0 | 3·7 | 3·1 | 77·0 | 64·2 |
| 11 | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 31·5 | 26·2 |
| 12 | 0 | 0·4 | 1·5 | 1 | 32·0 | 26·7 |
| 13 | 2 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 73·3 | 61·1 |
| 14 | 4 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 96·1 | 80·9 |
| 15 | 6 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 104·5 | 87·2 |
| 16* | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 28·3 | 23·1 |
| 17* | 0 | 0·4 | 1·5 | 1·2 | 26·5 | 23·2 |

* In Nr. 16 und 17 war die Konzentration von Ester und Natriumhydroxyd nur etwa die Hälfte.

Tabelle IX.

Bildung von Essigsäureäthylester aus Glykoldiacetat bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeitdauer | Zu- gegebene Menge KOH in Kubik- zentimeter | Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 nor- maler Lösung | Prozente der zur Verseifung der Acetyl- gruppen nötigen Menge | Ausbeute an Essigsäureäthylester | |
|----------------------------|-----------|--|---|---|--|----------------------|
| | | | | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Pro- zenten |
| 1 | 0 | 20·0 | 70·0 | 58·3 | 110·2 | 91·7 |
| 2 | 0 | 5·0 | 17·5 | 14·6 | 105·0 | 87·5 |
| 3 | 0 | 5·0 | 17·5 | 14·6 | 111·0 | 92·5 |
| 4 | 0 | 2·0 | 7·0 | 5·8 | 112·0 | 93·4 |
| 5 | 0 | 1·0 | 3·5 | 2·9 | 84·5 | 70·4 |
| 6 | 0 | 1·0 | 3·5 | 2·9 | 82·0 | 68·3 |
| 7 | 0 | 0·5 | 1·7 | 1·5 | 73·0 | 60·9 |
| 8 | 0 | 0·5 | 1·7 | 1·5 | 76·0 | 63·3 |
| 9 | 0 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 56·0 | 46·7 |
| 10 | 3 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 85·5 | 71·3 |
| 11 | 6 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 84·5 | 70·4 |
| 12 | 9 | 0·2 | 0·7 | 0·6 | 87·5 | 72·9 |

Um die gewonnenen Versuchsergebnisse anschaulicher zu machen, habe ich dieselben in einem Diagramm vereint, in dem als Abszissen die Menge zugegebener Natronlauge in Prozenten der zur vollständigen Verseifung der Acetylgruppen nötigen Menge, als Ordinaten die Ausbeuten an Äthylacetat eingetragen sind (Fig. 1).

Wir sehen, daß bei Glykoldiacetat, Mannithexacetat und Triacetin die Essigsterausbeute konstant bleibt, ob man eine

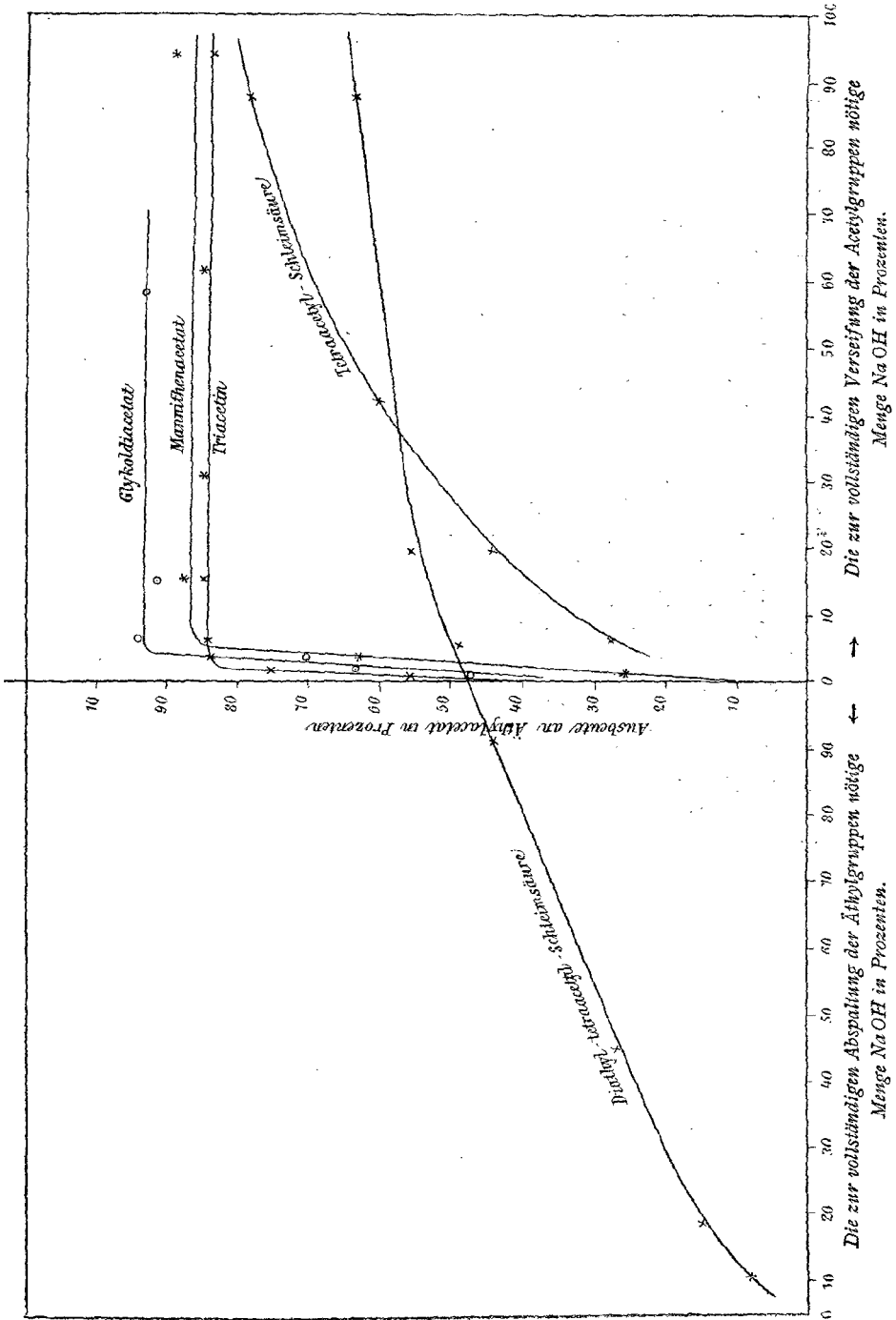


Fig. 1.

Die Abhängigkeit der Ausbeute an Äthylacetat von der Menge NaOH.

Die zur vollständigen Abspaltung der Äthylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten.

Die zur vollständigen Verseifung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH in Prozenten.

große oder kleine Menge alkoholischer Natronlauge zusetzt. Erst bei geringen Zusätzen von Natronlauge, etwa 5%, 3% und 7%, nehmen die Äthylacetatausbeuten, die beim Glykoldiacetat um einige Prozente höher sind als beim Triacetin und Mannithexacetat, rasch mit der Abnahme der Mengen Natriumhydroxyd ab.

Bei der Tetraacetylschleimsäure nehmen die Ausbeuten an Äthylacetat mit der Menge zugesetzter Natronlauge rasch ab, jedoch sind sie immer noch bedeutend höher, als der Menge Natriumhydroxyd äquivalent ist.

Bei der Diäthyltetraacetylschleimsäure, die bei Zusatz größerer Mengen alkoholischer Natronlauge überhaupt geringere Ausbeuten an Äthylacetat gibt, ist die Abnahme der Äthylacetatausbeute mit fallender Menge Natriumhydroxyd viel geringer. Ja, selbst wenn man nur Bruchteile der zur Abspaltung der beiden Äthylgruppen nötigen Menge Natronlauge zugibt, erhält man nicht unbedeutliche Mengen Äthylacetat (siehe Fig. 1, linkes Feld).

Dieser Umstand gibt uns einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit dieses Esteraustausches. Die Bildung des Äthylacetats verläuft eben noch viel rascher als die unmeßbar rasch verlaufende Abspaltung der beiden Äthylgruppen.

Die Abspaltung von Äthylacetat in alkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH schien also eine allgemeine Eigenschaft von Stoffen zu sein, die zwei oder mehrere acetylierte Hydroxylgruppen enthielten. Es schien nun nicht unwahrscheinlich, daß auch Ester einwertiger, höher molekularer Alkohole unter gegebenen Bedingungen in die Ester der niedriger molekularen Alkohole, z. B. Amylacetat, durch alkoholische Natronlauge in Äthylacetat und Amylalkohol übergehen würden. Ein Vorversuch machte dies auch wahrscheinlich.

Durch einen Nullversuch wurde aus 10 cm^3 einer 0.6-normalen äthylalkoholischen Amylacetatlösung die bei Wasserbadtemperatur übergehende Estermenge ermittelt. Nach Zugabe verschiedener Mengen alkoholischer Natriumhydroxydlösung nahm die übergehende Menge Ester infolge der Bildung des leicht flüchtigen Äthylacetats bedeutend zu, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

| Zugegebene Menge NaOH | Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | Die zur vollständigen Verseifung nötige Menge NaOH in Prozenten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|-----------------------------|--|---|--|-----------------|
| | | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 0 | 0 | 0 | 54·0 | 45·0 |
| 0 | 0 | 0 | 64·0 | 53·3 |
| 2 | 7·5 | 6·1 | 91·0 | 75·8 |
| 10 | 36·6 | 30·5 | 110·5 | 92·1 |
| 30 | 110 | 94·0 | 110·5 | 92·1 |

Die im Diagramm eingezeichneten Versuchsergebnisse sind alle solche, bei denen die Wirkung der Natronlauge sofort nach dem Vermischen durch Neutralisation mit alkoholischer Salzsäure aufgehoben wurde.

Wartet man jedoch bei den Versuchen, bei denen nur kleine Mengen Natriumhydroxyd zur Verwendung kamen und die Ausbeute an Äthylacetat sofort nach dem Vermischen nur gering war, nur wenige Minuten, so wird die Esterausbeute ganz enorm gesteigert (siehe Tabelle VIII, Versuch 13, 14 und 15; Tabelle IX, Versuch 10, 11 und 12). Sind jedoch von vornherein größere Mengen Natronlauge zugegeben worden, dann nimmt die Äthylacetatausbeute meist ab, wahrscheinlich infolge sekundärer Verseifung des Äthylacetats (siehe Tabelle V, Versuch 10 und 11; Tabelle VIII, Versuch 17 und 18), nur bei Diäthyltetraacetylschleimsäure bemerken wir auch hier eine Zunahme der Äthylacetatausbeute mit der Zeit (siehe Tabelle VI, Versuch 13 und 14).

Alle diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß die Ester mehrwertiger Alkohole und höher molekularer Alkohole sich in alkoholischer Lösung zum allergrößten Teile in den einfachen Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols umzusetzen trachten, welcher Vorgang durch Natriumhydroxyd katalytisch ungeheuer beschleunigt wird. Es war nun von Interesse, die durch katalytische Wirkung kleiner Mengen Natriumhydroxyd bewirkte Bildung von Äthylacetat

quantitativ zu verfolgen. Die am Triacetin bei 25° in dieser Hinsicht gemachten Versuche werden im nächsten Abschnitt mitgeteilt werden.

Hier sei nur kurz der Versuche Erwähnung getan, aus Glykoldiacetat in äthylalkoholischer Lösung bei 60° Äthylacetat ohne Zugabe von Natriumhydroxyd abzuspalten. Je 10 cm^3 0·3 normaler Glykoldiacetatlösung in absolutem Alkohol wurden im Thermostaten von 60° durch verschiedene Zeiten stehen gelassen und im Wasserbad eventuell gebildetes Äthylacetat überdestilliert. Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle X.

Versuche der Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat ohne Zusatz von NaOH bei 25°.

| Nummer | Zeit in Stunden | Esterausbeute | |
|--------|-----------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 0 | 7·0 | 5·8 |
| 2 | 3 | 35·5 | 29·6 |
| 3 | 5 | 32·5 | 27·1 |
| 4 | 6 | 82·5 | 68·7 |
| 5 | 21 | 48·5 | 41·4 |
| 6 | 30 | 8·0 | 6·7 |
| 7 | 54 | 8·0 | 6·7 |

Wir sehen hier, daß die Essigesterausbeute in keinem Zusammenhange steht mit der Zeitdauer der Versuche. Ganz kurz dauernde Versuche gaben nahezu 70% Ausbeute, während lange dauernde Versuche nur ganz geringe Ausbeuten von 7% ergaben, die auch teilweise durch mitgerissenes Glykoldiacetat bedingt sein können.

Die starken Verschiedenheiten dürften ihren Grund in einer verschieden starken katalytischen Wirkung der Glaswände haben, die ihrerseits durch Alkaligehalt des Glases bedingt sein dürfte.

Zum Schlusse dieses Abschnittes seien noch Versuche über den zeitlichen Verlauf des Verbrauches des Alkalis beim Versetzen einer 0·2normalen Triacetinlösung mit einer äquimolekularen Menge alkoholischer Natronlauge bei 60° mitgeteilt.

Tabelle XI.

Verseifung von Triacetin mit alkoholischer Natronlauge bei 60°.

| Nummer des Versuches | Zeit- dauer t | Zur Zeit t um- gesetzte Menge in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung x | Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge $a-x$ | $k = \frac{1200 \cdot x}{(a-x) a \cdot t}$ |
|-------------------------|-----------------------|--|---|--|
| | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 57·2 | — |
| 2 | 3·2 | 6·7 | 50·5 | 0·870 |
| 3 | 7·3 | 14·2 | 43·0 | 0·949 |
| 4 | 19·9 | 24·8 | 32·4 | 0·811 |
| 5 | 43·5 | 38·2 | 19·0 | 0·972 |
| 6 | 62·3 | 41·9 | 15·3 | 0·922 |
| 7 | 11·6 | 45·3 | 11·9 | 0·873 |
| 8 | 129 | 47·3 | 9·9 | 0·777 |
| 9 | 156·5 | 49·1 | 8·1 | 0·815 |
| 10 | 229 | 51·3 | 5·9 | 0·778 |

Nach früher Gesagtem ließ sich erwarten, daß die Konstante der Verseifungsgeschwindigkeit, für eine bimolekulare Reaktion berechnet, die gleiche sein würde wie bei Verseifung reinen Äthylacetats, da sich ja nach mitgeteilten Versuchen sofort beim Vermischen einer alkoholischen Triacetinlösung

mit alkoholischer Natronlauge bis zu 90% Äthylacetat bildet. Es zeigte sich jedoch, daß die Konstante viel höher ist und gegen Ende der Reaktion etwas abnimmt.

III. Die katalytische Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin durch geringe Mengen NaOH bei 25°.

Um den zeitlichen Verlauf der Abspaltung von Äthylacetat aus äthylalkoholischer Lösung durch Vermittlung kleiner Mengen NaOH als Katalysator und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des Katalysators zu studieren, versetzte ich in kleinen Fläschchen je 10 cm^3 einer 0·2normalen, im Thermostaten auf 25° vorgewärmten äthylalkoholischen Triacetinlösung der Reihe nach mit 1, 0·5, 0·2 und 0·1 cm^3 einer 0·175normalen alkoholischen Natriumhydroxydlösung, die gleichfalls die Temperatur von 25° besaß, und ermittelte in der früher angegebenen Weise in verschiedenen Zeitintervallen die gebildete Menge Äthylacetat.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle XII.

Die Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin in äthylalkoholischer Lösung durch verschiedene geringe Mengen NaOH bei 25°.

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylester- ausbeute | |
|--------------------------------------|-----------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1. Menge NaOH: 0·2 cm^3 = 0·580/0. | | | |
| 1 | 0 | 11·5 | 9·6 |
| 2 | 1·5 | 20·0 | 25·0 |
| 3 | 2·5 | 39·0 | 32·5 |
| 4 | 3·0 | 43·0 | 35·0 |
| 5 | 5·5 | 56·5 | 47·1 |

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylester- ausbeute | |
|---|-----------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 6 | 9·0 | 65·0 | 54·2 |
| 7 | 12·5 | 78·0 | 65·0 |
| 8 | 14·5 | 82·0 | 68·3 |
| 9 | 18·0 | 88·0 | 73·3 |
| 10 | 22·5 | 89·5 | 75·0 |
| 11 | 24·8 | 94·0 | 78·0 |
| 12 | 30·4 | 99·5 | 82·9 |
| 13 | 44·5 | 106·0 | 88·3 |
| 14 | 53·2 | 109·0 | 90·8 |
| 15 | 127·0 | 112·5 | 93·7 |
| 16 | 840·0 | 109·0 | 90·8 |
| 2. Menge NaOH: $1·0 \text{ cm}^3 = 2·94\%$. | | | |
| 1 | 0 | 31·0 | 25·8 |
| 2 | 1·2 | 58·0 | 48·3 |
| 3 | 3·5 | 106·0 | 88·3 |
| 4 | 5·0 | 109·0 | 90·8 |
| 3. Menge NaOH: $0·5 \text{ cm}^3 = 1·46\%$. | | | |
| 1 | 1·5 | 49·0 | 40·8 |
| 2 | 2·7 | 59·5 | 49·6 |
| 3 | 3·5 | 73·0 | 60·8 |
| 4 | 5·5 | 78·0 | 65·0 |
| 5 | 7·0 | 86·0 | 71·7 |
| 6 | 10·5 | 92·0 | 76·5 |
| 7 | 13·3 | 97·5 | 81·2 |
| 8 | 18·5 | 104·0 | 86·7 |
| 9 | 29·5 | 110·0 | 91·7 |

| Nummer | Zeit in Minuten | Essigsäureäthylester- ausbeute | |
|--|-----------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 4. Menge NaOH: 0·1 cm³ = 0·29 0/0. | | | |
| 1 | 5 | 34·0 | 28·2 |
| 2 | 10 | 46·0 | 38·3 |
| 3 | 21 | 65·5 | 55·0 |
| 4 | 35 | 81·0 | 67·5 |
| 5 | 57 | 90·0 | 75·8 |

Ein anschauliches Bild der Versuchsergebnisse gibt umstehendes Diagramm, in dem als Abszissen die Zeiten in Minuten, als Ordinaten die Ausbeuten an Äthylacetat eingetragen sind (Fig. 2).

Man sieht ganz deutlich, daß die Abspaltung von Äthylacetat um so schneller erfolgt, je größer die Menge zugesetzten Natriumhydroxyds ist. Bei einem Zusatz von 3 0/0 ist die Reaktion kaum mehr verfolgsbar.

Diese beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge NaOH charakterisiert den Vorgang als einen typisch katalytischen.

Vergleichsweise studierte ich noch in gleicher Weise die Abspaltung von Methylacetat aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung, indem gleichfalls bei 25° zu je 10 cm³ einer 0·2 normalen methylalkoholischen Lösung 0·2 cm³ einer 0·175-normalen methylalkoholischen Natriumhydroxydlösung gegeben wurden und in einzelnen Zeitintervallen die gebildeten Methylacetatmengen bestimmt wurden.

Aus den in umstehender Tabelle XIII mitgeteilten Versuchsergebnissen ist, wie es das beigefügte Diagramm (Fig. 3) anschaulich macht, zu ersehen, daß die Abspaltung von Methylacetat ceteris paribus rascher erfolgt als die von Äthylacetat aus demselben Ester, Triacetin.

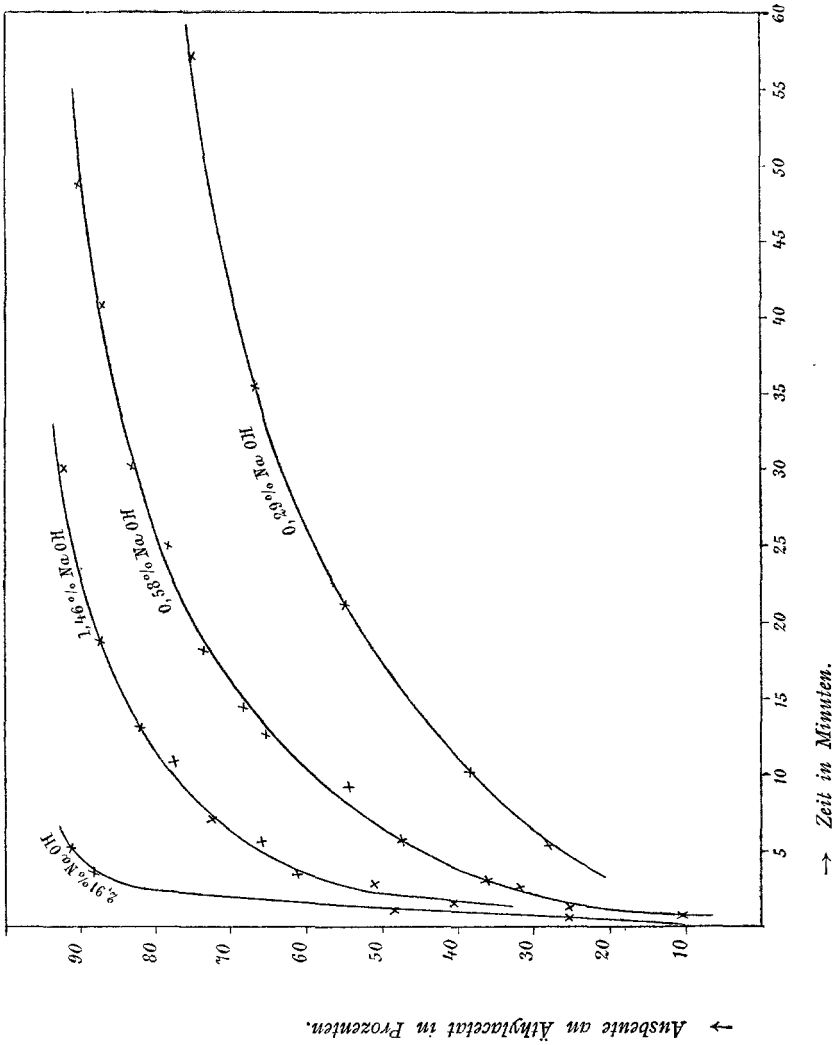


Fig. 2.

Abhängigkeit der Äthylacetatausbeute aus Triacetin von der Zeit bei Zusatz verschiedener geringer Mengen NaOH.

Je 10 cm^3 einer 0.3 normalen äthylalkoholischen Glykoldiacetatlösung wurden mit 0.2 cm^3 0.175 normaler alkoholischer Natronlauge versetzt bei 25° und in verschiedenen Zeitintervallen die Menge des gebildeten Äthylacetats bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt und im Diagramm Fig. 3 vergleichsweise eingezeichnet.

Über weitere einschlägige stöchiometrische Beziehungen sind Versuche im Gange, über die ich nächstens berichten zu können hoffe.

Tabelle XIII.

Die Abspaltung von Methylacetat aus Triacetin in methylalkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH (0.58%) bei 25° .

| Nummer | Zeitdauer in Minuten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|--------|----------------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0.05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 0.0 | 8.5 | } 7.5 |
| 2 | 0.0 | 9.0 | |
| 3 | 1.5 | 22.0 | 17.5 |
| 4 | 3.0 | 41.0 | 34.2 |
| 5 | 5.5 | 58.0 | 48.3 |
| 6 | 7.0 | 68.3 | 56.9 |
| 7 | 9.8 | 79.5 | 66.2 |
| 8 | 13.5 | 92.6 | 77.2 |
| 9 | 19.5 | 100.0 | 83.3 |
| 10 | 28.0 | 104.5 | 87.1 |
| 11 | 36.5 | 106.2 | 88.3 |
| 12 | 53.0 | 108.7 | 90.1 |

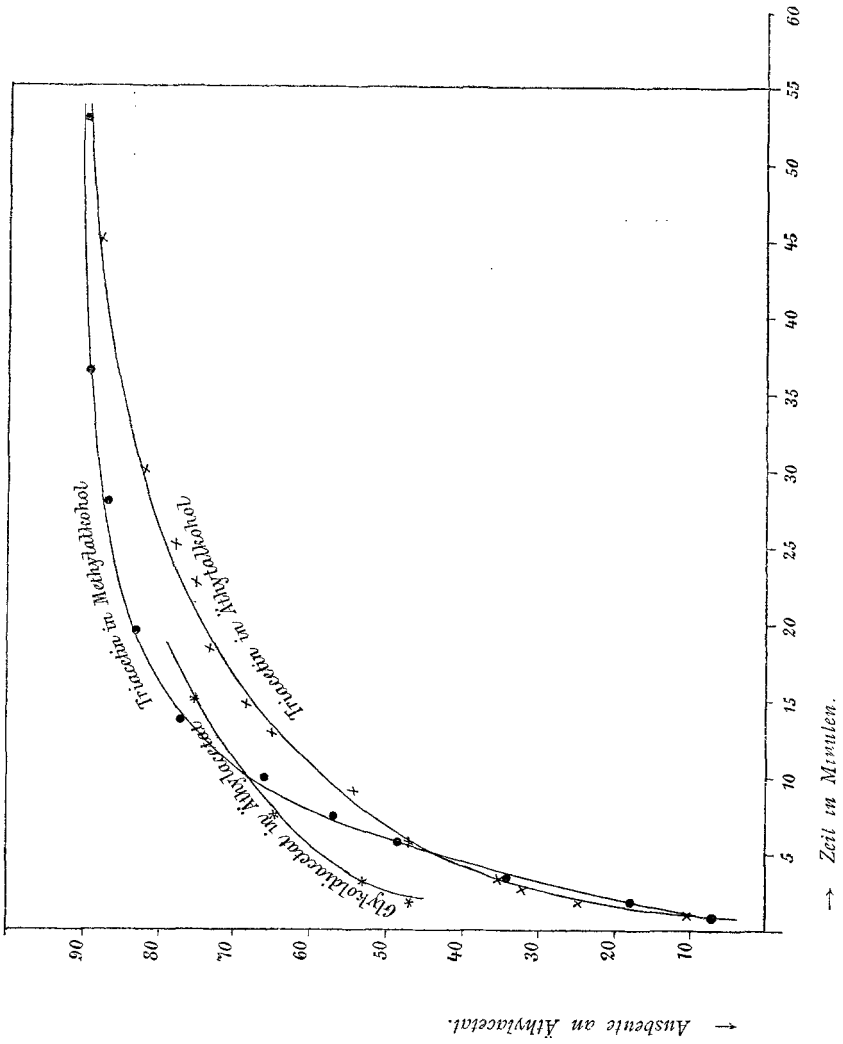


Fig. 3.

Tabelle XIV.

Die Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat in äthylalkoholischer Lösung durch geringe Mengen NaOH (0·58%).

| Nummer | Zeitdauer in Minuten | Ausbeute an Äthylacetat | |
|--------|----------------------------|--|-----------------|
| | | in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung | in Prozenten |
| 1 | 1·5 | 56·0 | 46·7 |
| 2 | 3·0 | 64·0 | 53·3 |
| 3 | 7·5 | 78·0 | 65·0 |
| 4 | 15·0 | 91·0 | 75·8 |
| 5 | 20·0 | 99·0 | 82·5 |