

Über katalytische Esterumsetzung II.

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1907.)

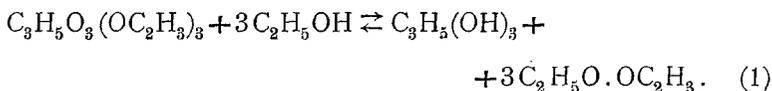
Die Veröffentlichung von M. J. Stritar und R. Fanto »Zur Theorie des Verseifungsprozesses III.«¹ veranlaßt mich, über die Fortführung der vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen »Über katalytische Esterumsetzung«² zu berichten, sowie eine mißverständliche Deutung meiner Versuche durch genannte Autoren durch ein ad hoc aufgenommenes Untersuchungsmaterial richtigzustellen.

Der Kernpunkt des damals² mitgeteilten Materials war die Beobachtung, daß in absolut alkoholischer Lösung die Ester mehrwertiger sowie höher molekularer einwertiger Alkohole sich zum allergrößten Teil in Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols umsetzen, indem diese mehrwertigen, beziehungsweise höher molekularen Alkohole in Freiheit gesetzt werden. Diese Reaktion verläuft jedoch, wie ich nachweisen konnte, selbst bei höheren Temperaturen mit kaum nachweisbarer Geschwindigkeit, wird aber durch Hydroxylionen selbst in sehr geringer Konzentration ganz enorm beschleunigt, so daß z. B. bei Zugabe von 1·46% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Natriumhydroxyd zu einer 0·2normalen Triacetinlösung bei 25° in 30 Minuten

¹ Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 383.

² Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 783.

bereits 92% Triacetin sich in Äthylacetat umgewandelt hatten.¹ Diese Beobachtung war damals dahin gedeutet worden, daß in einer alkoholischen Lösung solcher Ester mehrwertiger Alkohole und hoher molekularer einwertiger Alkohole ein Gleichgewicht vorliegt, zwischen diesen und dem Ester des als Lösungsmittel fungierenden Alkohols, im Falle einer äthylalkoholischen Lösung von Triacetin, also zwischen Triacetin und Äthylalkohol einerseits, Glycerin und Äthylacetat andererseits, nach dem Schema:

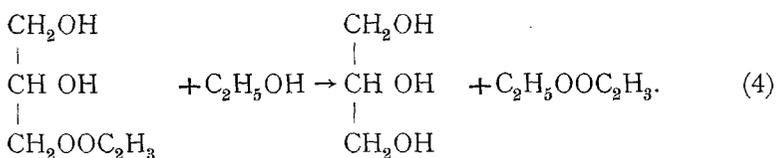
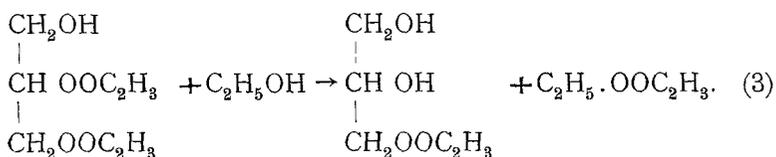
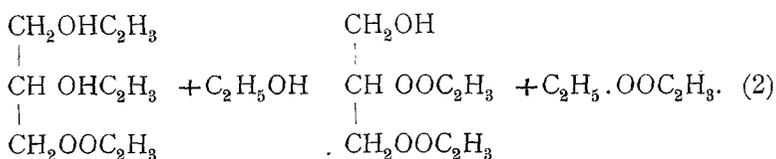


Unter den damals gewählten Versuchsbedingungen, das war in 0·2normaler Lösung, war infolge des großen Überschusses an Alkohol das Gleichgewicht sehr nach der linken Seite verschoben. Demgemäß wurden in allen Fällen gegen 90% des vorhandenen Triacetins in Äthylacetat umgewandelt.

Ich habe nun versucht, durch Variieren der Alkohol- und Triacetinkonzentration zu zeigen, daß die Menge gebildeten Äthylacetats bei Verringerung der Alkoholkonzentration abnimmt, bei Steigerung der Triacetinkonzentration wieder zunimmt.

Diese aus obigem Gleichgewichte resultierende Folgerung ließ sich ganz exakt nachweisen und konnte die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion ermittelt werden. Es ist hier zu bemerken, daß in Analogie mit der stufenweisen Verseifung von Estern mehrwertiger Alkohole durch Natriumhydroxyd die Umsetzung von Triacetin mit Alkohol auch stufenweise erfolgen dürfte über Diacetin und Monacetin, der Reihe nach, nach folgenden Formeln:

¹ Die Herren Stritar und Fanto finden statt des von mir zur Bezeichnung dieses Phänomens vorgeschlagenen Ausdruckes »katalytische Esterumsetzung« oder »Esteraustausch« die Bezeichnung »Umesterung« für richtiger. Ich kann beim besten Willen eine wesentliche Verbesserung durch diese Bezeichnung nicht erkennen; da mir der Ausdruck »katalytische Esterumsetzung« sprachüblicher dünkt, sei derselbe im folgenden beibehalten.



Bezeichnen wir die Konzentrationen von Triacetin, Glycerin, Äthylalkohol, Äthylacetat der Reihe nach als C_t , C_g , C_a , C_e von Monacetin und Diacetin als C_m und C_d , so gelten für die einzelnen der obigen drei Gleichungen folgende Gleichgewichtsbedingungen der Reihe nach:

$$C_t \cdot C_a = k_1 C_d \cdot C_e, \quad (5)$$

$$C_d \cdot C_a = k_2 C_m \cdot C_e, \quad (6)$$

$$C_m \cdot C_a = k_3 C_g \cdot C_e. \quad (7)$$

Durch Multiplikation der drei Gleichungen und Umformung erhält man die Beziehung:

$$\frac{C_t \cdot C_a^3}{C_g \cdot C_e^3} = k_1 k_2 k_3 = K. \quad (8)$$

Diese Konstante K entspricht also gewissermaßen dem direkten Verlaufe der Reaktion nach Gleichung (1). Die Konstante K wurde unter der näherungsweise Annahme berechnet, daß alles nicht umgesetzte Triacetin als solches vorhanden ist, da eine analytische Bestimmung von Triacetin, Diacetin und Monacetin nebeneinander unmöglich ist. Der hierbei gemachte geringe Fehler fällt um so weniger ins Gewicht, als ja

auch bei Annahme einer größeren als der Wirklichkeit entsprechenden Triacetinkonzentration die Glycerinkonzentration im gleichen Maße wächst. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wie der unvermeidlichen Versuchsfehler wurde K in befriedigender Konstanz zu $12 \cdot 5$ im Mittel ermittelt.

Nun ist es eine allgemeine Regel, daß Katalysatoren beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen in gleichem Sinne beschleunigen. Es müßten also Hydroxylionen auch die Bildung von Triacetin aus Äthylacetat und Glycerin merklich beschleunigen. Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht angestellt, indem Äthylacetat und Glycerin mit geringen Mengen alkoholischer Natriumhydroxyldlösung, eventuell unter Zugabe von größeren Mengen von absolutem Alkohol längere Zeit geschüttelt wurden.

Die zahlreichen Versuche ergaben denn auch, daß sich ganz erhebliche Mengen von nicht flüchtigem Triacetin — vermutlich auch Di- und Monacetin, was natürlich nicht zu entscheiden war — gebildet hatten. Unter den günstigsten Versuchsbedingungen, das war bei Anwendung eines großen Glycerinüberschusses, hatten sich über 20% des verwendeten Äthylacetats in nicht flüchtige Ester des Glycerins verwandelt.

Wenn es auch nicht gelang, das Gleichgewicht auch von dieser Seite her zu erreichen, jedenfalls weil hier vor Erreichung des Gleichgewichtes der Katalysator unwirksam wird, so steht doch jedenfalls das eine fest, daß auch in diesem Falle der Katalysator, OH-Ionen, beide zum Gleichgewicht führenden Reaktionen beschleunigt.

Und nun möchte ich kurz auf die Besprechung der Veröffentlichung der Herren Stritar und Fanto übergehen. Die genannten Verfasser leiten ihre Veröffentlichung mit dem Satz ein:

»Unsere Auffassung, derzufolge bei Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Glyceride neben Umesterung und Verseifung von Ester auch Verseifung von Glycerid in hervorragendem Maße stattfindet, steht im Widerspruche mit der von Kremann vertretenen Anschauung, nach der eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen ist.«

Diese Wiedergabe meiner Auffassung beruht offenbar auf einer mißverständlichen Deutung seitens der Herren Stritar und Fanto. Ich bin mir nicht bewußt, mich irgend so ausgedrückt zu haben, als ob eine Verseifung von Glycerid ohne vorherige Umwandlung in Ester ausgeschlossen sei. Tatsache aber ist, daß unter den von mir seinerzeit gewählten Versuchsbedingungen der Verseifungsvorgang praktisch zu vernachlässigen ist gegenüber der Geschwindigkeit, mit der die katalytische Esterumsetzung von statten geht. Eine eventuell erfolgende Verseifung würde sich, wie auch die genannten Autoren ganz richtig bemerken, in gleicher Weise zwischen Triacetin und Äthylacetat verteilen, wie aus Analogie mit den wässrigen Lösungen zu schließen ist.¹

Die Versuche, die seinerzeit von mir bezüglich der Bildung von Äthylacetat aus Triacetin in absolut alkoholischer Lösung gemacht worden waren, sind in zwei Gruppen zu scheiden:

I. Versuche bei 60°. Hier wurde eine 0·2 molare Triacetinlösung mit alkoholischer Natronlauge versetzt, und zwar mit wechselnden Mengen — von 94 bis 0·7% — der zur vollständigen Verseifung vorhandenen Esters nötigen Menge. Es ergab sich, daß bei Anwendung von 94% bis etwa 3% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge sofort nach dem Vermischen die maximale Menge Äthylacetat, d. i. zirka 90%, gebildet wird, bei geringerem Natriumhydroxyd als 3% nimmt die Menge des momentan gebildeten Äthylacetats mit sinkender Natriumhydroxydkonzentration immer mehr und mehr ab. Die Herren Stritar und Fanto bemerken, daß bei Anwendung von 3% Natriumhydroxyd der Prozeß meßbar langsam und nicht, wie ich fand, momentan verläuft; leider geben die Autoren keine Versuchstemperatur an. Ich vermute jedoch, daß sie bei niedrigerer Temperatur arbeiteten. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung geringer, so daß die Reaktion langsamer verläuft und meßbar wird. Ich habe ja

II. unter den Versuchen bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit bei Anwendung von zirka 3% auch gemessen (siehe Monats-

¹ Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 610.

hefte für Chemie, 26 [1905], p. 816 und Fig. 2). Aus diesen letzteren Versuchen geht hervor, daß noch bei Konzentrationen von 0·58% NaOH in zirka einer Stunde die Reaktion zu Ende ist.

Und nun zum Vorgang der Verseifung. Dieser ist in allen Fällen, wie ich sie untersuchte, zu vernachlässigen. Der Vorgang der Verseifung verläuft nämlich, wie ich beobachten konnte, in absolut alkoholischer Lösung, d. i. etwa 99·9prozentiger Alkohol, zirka 1000mal langsamer als in wässriger Lösung *ceteris paribus*.¹ Bei 25° z. B. beträgt die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante 0·0075 im Mittel (6·2 in Wasser).

Wohl aber wird schon geringer Wassergehalt des Alkohols bewirken können, daß merkliche Verseifung eintritt. Ich hatte ja seinerzeit gezeigt,² daß geringe Wassermengen die Verseifungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung enorm steigern können. So ist in 95prozentigem Alkohol die Verseifungsgeschwindigkeit etwa 20mal größer als in 99·9prozentigem, die Verseifungsgeschwindigkeitskonstante beträgt hier bei 25° 0·13 im Mittel.

Es wird also bei 25° die Esterverseifung bei der Reaktion der katalytischen Esterumsetzung kaum bemerkbar sein. Bei 60° wird natürlich infolge der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit Verseifung eintreten, sie wird sich aber immer innerhalb geringer Grenzen halten, solange man in absolut alkoholischer Lösung arbeitet. Da nun die Hauptmenge der vorhandenen Ester infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit sofort nach dem Vermischen der Triacetin- und Natriumhydroxydlösung als Äthylacetat vorliegt, — gegen 90% — so werden bei der gleichmäßigen Konkurrenz der HO-Ionen um die beiden Ester die Mengen verseiften Äthylacetats und Triacetins etwa stehen im Verhältnisse 9 : 1, d. h. es wird also hauptsächlich Äthylacetat verseift.

Wenn wir nun statt absolutem Alkohol wasserhaltigen verwenden, wird natürlich der Betrag verseiften Esters dem Wassergehalte proportional zunehmen. Nebenstehende graphische Darstellung (Fig. 1) stellt die Abhängigkeit des verseiften

¹ Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 279.

² Monatshefte für Chemie, 26 (1905), 279.

Anteiles von dem Wassergehalte des Alkohols bei 60° etwa nach einer Reaktionsdauer von einer Minute dar. Man sieht, daß in absolutem Alkohol nach einer Minute nur zirka 3% Ester verseift worden sind, während in 91prozentigem Alkohol bei 60° nach einer Minute bereits 48% Ester verseift sind.

Ich glaube nun, die mißverständliche Auffassung der Herren Stritar und Fanto richtiggestellt und gezeigt zu haben, daß die Widersprüche mit meinen Versuchsergebnissen nur scheinbare sind.

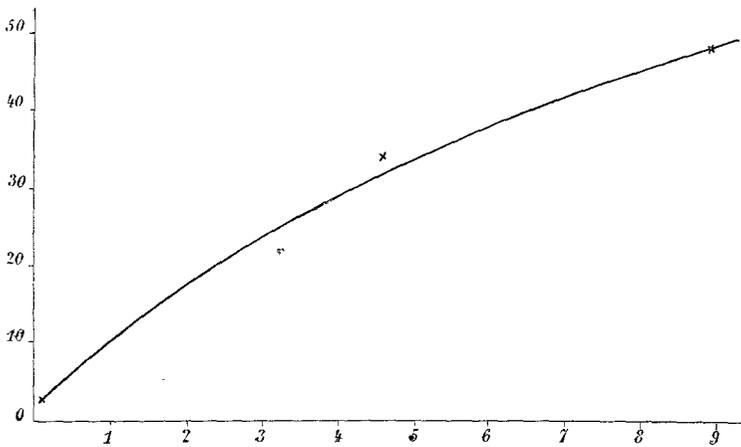
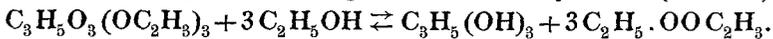


Fig. 1.

Anhangsweise teile ich im experimentellen Teile noch Versuche mit über die Abhängigkeit der gebildeten Äthylacetatmenge aus Diäthyldiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure von der Menge zugegebener alkoholischer Natriumhydroxydlösung. Die gewonnenen Versuchsergebnisse sind ganz analog den Verhältnissen bei der Bildung von Äthylacetat aus Diäthyltetracetylschleimsäure und Tetraacetylschleimsäure, was von gewissem theoretischen Interesse ist.

Experimenteller Teil.

1. Bestimmung des Gleichgewichtes des Systems (bei 25°)



Behufs Festlegung obigen Gleichgewichtes wurden bestimmte Mengen von Triacetin mit verschiedenen Mengen

absolutem Äthylalkohol unter sukzessiver Zugabe von zweimal je 0.1 cm^3 von 0.1 normaler alkoholischer Natronlauge im Thermostaten bei 25° erwärmt. Die Mengen von Triacetin sind in der zweiten, die von ursprünglich angewendetem Äthylalkohol plus der mit dem alkoholischen Natriumhydroxyd zugegebenen Menge Alkohol in der dritten Spalte der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Zugabe der alkoholischen Natriumhydroxydlösung in zwei gesonderten Partien hatte den Zweck, daß, falls die erste Menge des katalytisch wirkenden Natriumhydroxyds durch Verseifung unwirksam gemacht wird, die zweite zugegebene Portion bestimmt die Erreichung des Gleichgewichtszustandes bewirkt. Da natürlich bei der langen Zeit der Einwirkung, die nötig ist, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, schließlich das verwendete Natriumhydroxyd zur Verseifung von Ester verbraucht wird, wurde die dem zugegebenen Natriumhydroxyd äquivalente Menge alkoholischer Triacetinlösung, d. i. 0.2 cm^3 0.33 normaler Lösung zugegeben, um so den durch Verseifung von Ester erhaltenen Verlust zu decken. Natürlich ist auch dieses Plus an Alkohol den Werten der dritten Spalte zugeschlagen. Nach etwa zwei- bis dreitägigem Stehen wurde die neutrale Reaktionsflüssigkeit — wenn die Lösung noch alkalisch war, wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert — mit überschüssigem absoluten Alkohol versetzt und im Wasserbade das Äthylacetat mit dem überschüssigen Alkohol abdestilliert. Das Destillat wurde mit wässriger Natronlauge verseift, desgleichen der Rückstand. Die verbrauchten Alkalimengen gaben in $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung die Spalten 4 und 5 wieder. In Spalte 6 ist die Anzahl der um $\frac{1}{10}$ -normalen Alkalis eingetragen, wie sie sich aus der Menge des angewandten Triacetins und der aus den Werten der Spalte 4, dem Alkaliverbrauch bei Verseifung des gebildeten Äthylacetats, theoretisch berechnen lassen, als nötig zur Verseifung des unveränderten Triacetins. Man sieht, die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die unvermeidlichen Verluste, vermutlich an flüchtigem Äthylacetat, mit den tatsächlich gefundenen Werten der Spalte 5 eine recht befriedigende.

Tabelle 1.

Nr.	2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15				
	Menge Triacetin	Menge Alkohol	im De-	im Rückstand	Zur Verseifung der Ester nötige Menge $\frac{1}{10}$ -normates Alkali	Essig-säure-äthyl-ester	Glyce-ryn	Tri-acetin	Al-kohol	Essig-säure-äthylester	Glycerin	Triacetin	Alkohol	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Molenbrüchen)	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Molenbrüchen)	Essig-säure-äthylester	Glycerin	Triacetin	Alkohol	Essig-säure-äthylester	Glycerin	Triacetin	Alkohol	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Molenbrüchen)	Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach dem Versuch (in Molenbrüchen)	Essig-säure-äthylester	Glycerin	Triacetin	Alkohol	$K = \frac{C_l \cdot C_a^2}{C_e^2 \cdot C_g^2}$	
1	1.148	0.132	13.4	145.8	144.6	0.118	0.041	1.051	0.070	0.00134	0.000446	0.00482	0.00152																		16.1
2	1.148	0.532	39.4	117.9	118.6	0.347	0.121	0.862	0.351	0.00394	0.00131	0.00395	0.00763																		17.3
3	1.148	0.912	69.4	88.3	88.5	0.612	0.213	0.643	0.592	0.00696	0.00232	0.00295	0.0129																		7.7
4	1.148	1.672	99.5	57.9	58.5	0.875	0.305	0.425	1.214	0.00994	0.00332	0.00195	0.0264																		11.0
5	1.148	6.384	154.0	3.5	4.0	1.346	0.470	0.034	5.679	0.0153	0.00511	0.000156	0.124																		16.0
6	0.436	1.281	54.0	3.8	6.0	0.475	0.166	0.044	1.033	0.00540	0.00180	0.000200	0.0225																		8.1

Im Mittel... 12.7

In Kenntnis der ursprünglich angewandten Mengen von Triacetin und Alkohol sowie der beim Versuche gebildeten Menge Äthylacetat, die sich aus den Werten der Spalte 5 berechnen läßt, beziehungsweise den sich aus Spalte 5 oder 6 ergebenden Mengen unveränderten Triacetins, kann man nun die Menge, beziehungsweise Molekularkonzentration der am Gleichgewichte beteiligten vier Stoffe ermitteln. Die Mengen von Äthylacetat, Glycerin, Triacetin und Alkohol in Grammen sind der Reihe nach in den Spalten 7, 8, 9 und 10, die Molekularkonzentrationen dieser vier Stoffe als C_e , C_g , C_t und C_a in den Spalten 11, 12, 13 und 14 eingetragen. Die letzte Spalte schließlich, Spalte 15, ergibt die Werte der Gleichgewichtskonstanten K , wie sie sich nach der im theoretischen Teil abgeleiteten Formel (8):

$$\frac{C_a^3 \cdot C_T}{C_g \cdot C_e^3} = K$$

berechnen läßt. Die einzelnen Werte weichen recht erheblich vom Mittelwert ab. Allein, wenn man bedenkt, daß es unvermeidlich ist, daß etwas Äthylacetat beim Destillieren beim Rückstand, der Triacetin enthält, zurückbleibt, andererseits etwas Triacetin mit in das Destillat mitgerissen wird und daß diese Folgen der nicht exakt durchführbaren Trennung sich dann bei der Berechnung doppelt, sowohl bei den Äthylacetat- als bei den Triacetinwerten, bemerkbar machen, so kann man mit der Konstanz der Größenordnung nach ganz zufrieden sein. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich also zu $12 \cdot 7$ im Mittel.

2. Versuche über die katalytische Beschleunigung der Reaktion $C_3H_5(OH)_3 + 3C_2H_5OO C_2H_3 \rightarrow C_3H_5(OOC_2H_3)_3 + C_2H_5OH$ durch OH-Ionen bei 25° .

Da es, wie eingangs erwähnt, eine allgemeine Regel ist, daß ein Katalysator beide zu einem Gleichgewichte führenden Reaktionen beschleunigt, so war es zu erwarten, daß OH-Ionen in Form einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd die Bildung von Triacetin, beziehungsweise Di- und Monacetin, was natürlich nicht zu entscheiden ist, aus Glycerin und Äthylacetat katalytisch beschleunigen würden.

Tabelle 2.

1	2	3	4		5	6	7	8	9	10	11	12
			Menge der zusammen- gebrachten Stoffe									
Nr.	Glycerin	Äthyl- acetat	Alkohol	Menge der in einzelnen Partien zu- gegebenen alko- holschen Natron- lauge 0·23 normal		im Rück- stand	im Destillat	für den angewandten Ester	Nach dem Versuche vorhandene Menge der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe			
										Glycerin	Äthyl- acetat	Alkohol
0	0·188	0·546	—	—	—	0·2	61·7	61·9	0·187	0·544	0·001	0·0015
1	0·188	0·546	—	—	0·1 <i>cm³</i>	1·8	60·0	61·8	0·182	0·530	0·084	0·013
2	0·188	0·546	—	—	0·1+0·1	5·3	56·8	62·1	0·172	0·499	0·176	0·039
3	17·100	0·546	—	—	0·2	10·9	51·2	62·1	17·067	0·450	0·202	0·079
4	17·100	0·546	—	—	0·2+0·1	12·9	49·0	61·9	17·060	0·430	0·287	0·094
5	0·188	0·546	7·600	—	0·2	3·1	58·7	61·8	0·178	0·419	7·766	0·023
6	0·188	0·546	3·800	—	0·2	3·7	57·8	61·5	0·177	0·513	3·969	0·027
7	0·188	0·546	2·280	—	0·2	4·4	57·7	62·1	0·174	0·506	2·452	0·032
8	0·188	0·546	1·520	—	0·2	4·2	57·8	62·0	0·175	0·509	1·691	0·031
9	0·188	0·546	—	—	0·2	4·9	56·1	61·0	0·173	0·503	0·175	0·036
10	0·188	0·546	—	—	0·2+0·1	6·1	55·6	61·7	0·169	0·492	0·256	0·044
11	11·400	0·546	—	—	0·2+0·1	13·1	48·4	61·5	11·360	0·481	0·288	0·095
12	22·800	0·546	—	—	0·2+0·1	16·2	45·2	61·4	22·751	0·403	0·303	0·118
13	0·188	8·990	—	—	0·2+0·2	4·9	—	—	0·173	8·947	0·327	0·036
14	0·188	17·980	—	—	0·2+0·2	6·3	—	—	0·169	17·925	0·333	0·016

Die Versuche, die in Tabelle 2 niedergelegt sind, bestätigten in der Tat diese Vermutung.

Zunächst wurde ein Nullversuch angestellt, indem 0·188 g Glycerin mit 0·546 g Äthylacetat ohne Zugabe von alkoholischer Natronlauge vermischt und dann im Wasserbade das Äthylacetat abdestilliert wurde. Es ergab sich, daß nur 0·2 cm^3 $\frac{1}{10}$ -normales Alkali für den Rückstand, der in späteren Versuchen das gebildete Triacetin enthalten sollte, verbraucht wurden. Dieser Verbrauch hat seinen Grund darin, daß eben noch etwas Äthylacetat zurückbleibt. Die Menge ist also so gering, daß sie etwa 0·0015 g Triacetin entspräche. Nun ist bei späteren Versuchen, die die Bildung von Triacetin dokumentieren sollen, der Alkaliverbrauch für den Rückstand der nächst höheren Größenordnung, so daß diese geringe, bei der Destillation im Rückstand verbleibende Menge Äthylacetat vernachlässigt werden kann. Die erste Spalte der Tabelle 2 gibt die Versuchsnummer wieder. Der Nullversuch ist mit 0 eingetragen. Die zweite Spalte gibt die Menge verwendeten Glycerins, die dritte die von Äthylacetat und die vierte die Menge von eventuell zugegebenem Äthylalkohol an. Die nächste Spalte 5 gibt die Anzahl Kubikzentimeter 0·23 normaler alkoholischer Natronlauge wieder, die zur Reaktionsmischung zugegeben wurden. Die Angabe von zwei durch ein Pluszeichen verbundenen Zahlenwerte gibt an, daß die Zugabe der alkoholischen Natriumhydroxydlösung in zwei Partien erfolgte, die eine sofort, die andere nach eintägigem Schütteln, beziehungsweise Erwärmen der Reaktionsmasse im Thermostaten bei 25°. In Spalte 6 ist der Alkaliverbrauch im Rückstand, der gebildetem Triacetin entspricht, in Spalte 7 der Alkaliverbrauch im Destillat, der unverändert gebliebenem Äthylacetat entspricht, in Spalte 8 die Summe beider, entsprechend der Gesamtmenge angewandten Esters eingetragen. Die folgenden vier Spalten enthalten die Mengen der vier am Gleichgewicht beteiligten Stoffe nach Abbruch der Reaktion, Spalte 9 und 10 die Mengen nicht umgesetzten Glycerins, beziehungsweise Äthylacetats, Spalte 11 den gebildeten, in den Versuchen 5, 6, 7 und 8 auch noch unverbrauchten Alkohol, und Spalte 12 endlich die gebildeten Mengen von nicht flüchtigem Glycerinester, wie sie sich aus

Spalte 6 berechnen. Die Werte sind natürlich etwas höher als der Wirklichkeit entspricht, um den Betrag des im Rückstand bei der Destillation verbliebenen Äthylacetats, der aber nur sehr klein ist. Wie sich aus dem in der ersten Horizontalreihe in Spalte 12 eingetragenen Wert ergibt, entspricht er nur $0\cdot0015\text{ g}$ Triacetin.

Wenn wir nun zur Diskussion der erhaltenen Versuchsergebnisse übergehen, so sieht man zunächst aus Versuch 1, daß beim Schütteln von $0\cdot188\text{ g}$ Glycerin mit $0\cdot546\text{ g}$ Äthylacetat unter Zugabe von $0\cdot1\text{ cm}^3$ $0\cdot23$ normaler alkoholischer Natronlauge $0\cdot013\text{ g}$ Glycerinester sich bilden, also fast das Zehnfache der beim Nullversuch durch Zurückbleiben von Äthylacetat sich scheinbar ergebenden Menge. Gibt man nun, wie bei Versuch 2 es der Fall ist, nach eintägigem Schütteln eine neue Menge Katalysator zu, als Ersatz für den verbrauchten, so steigert sich die Ausbeute auf $0\cdot039\text{ g}$ Glycerinester. Gibt man von vornherein (Versuch 9) gleich die doppelte Menge katalytisch wirkender alkoholischer Natronlauge zu, so ist nach eintägigem Schütteln die Ausbeute an Glycerinester $0\cdot036\text{ g}$, die bei weiterer Zugabe von $0\cdot1\text{ cm}^3$ $0\cdot23$ normaler Natronlauge bis auf $0\cdot044\text{ g}$ gesteigert werden kann (Versuch 10).

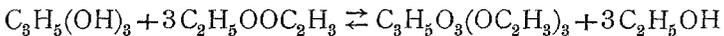
Bei den Versuchen 5, 6, 7 und 8 gab ich zum Reaktionsgemisch noch verschiedene Mengen von Alkohol, in der Meinung, daß durch die so entstandene Lösung Bildung eines homogenen Systems der Katalysator wirksamer werden würde. Jedoch überwiegt hier der Nachteil, daß durch Zugabe von Alkohol das Gleichgewicht nach der Seite der Äthylacetatbildung und Zerfall von Triacetin verschoben wird, so daß die Ausbeuten an Glycerinester hier nur zwischen $0\cdot023$ und $0\cdot032\text{ g}$ liegen.

Eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit kann man dadurch erzielen, daß man durch Anwendung von Glycerinüberschuß (Versuche 3, 4, 11 und 12) das Gleichgewicht nach der Triacetinbildungsseite verschiebt. In der Tat sind hier die Ausbeuten an Glycerinester am größten.

Ähnlich wie bei früheren Versuchen steigt die Ausbeute, wenn man nach eintägigem Schütteln noch eine zweite Partie

alkoholischer Natronlauge zugibt (vergl. Versuch 3 gegen 4). Andererseits ist die Ausbeute um so größer, je größer der angewandte Glycerinüberschuß ist (vergl. Versuch 11 gegen 12). So wurde bei Kombination beider begünstigenden Einflüsse in Versuch 12 die höchste Glycerinesterausbeute von 0·118 g beobachtet, welche fast 20⁰/₀ des angewendeten Äthylacetats ausmacht. Den gleichen theoretischen Einfluß wie die Steigerung der Glycerinkonzentration mußte auch die Steigerung der Äthylacetatkonzentration haben. Allein bei solchen Versuchen (13 und 14) ergab sich, daß die Ausbeuten an Glycerinester nur relativ sehr gering sind, 0·036 und 0·046 g. Es dürfte hier eben der Katalysator durch den in hoher Konzentration vorhandenen Ester rascher unwirksam gemacht werden als bei den anderen Versuchen.

Wenn es auch bei keinem der Versuche gelang, das Gleichgewicht zu erreichen, vermutlich weil eben im Gegensatz zu den Versuchen der Abspaltung von Äthylacetat aus Triacetin, bei denen in sehr verdünnter alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, hier der Katalysator, OH-Ionen, durch die bei diesen Versuchen in relativ höherer Konzentration der Ester viel rascher verbraucht und unwirksam wird, so steht das eine doch sicher fest, daß der Katalysator, OH-Ionen, auch die Bildung von Triacetin, aus Glycerin und Äthylacetat, die zweite zum Gleichgewicht:



führende Reaktion beschleunigt.

3. Über den Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die Reaktion der katalytischen Esterumsetzung bei 60°.

Aus meinen Versuchen über die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat und die Geschwindigkeit der katalytischen Esterumsetzung geht zweifelsohne die Tatsache hervor, daß bei Zimmertemperatur beim Zusammenbringen von Triacetin in absolut alkoholischer Lösung mit größeren Mengen alkoholischer Natronlauge etwa eine Minute nach dem Vermischen, innerhalb welcher sich bei Anwendung von genügender

Konzentration der katalytisch wirkenden OH-Ionen die maximale Menge bildbaren Äthylacetats sich gebildet hat, eine Verseifung kaum nachweisbar sein würde. Beim Arbeiten bei 60° wird natürlich die Verseifungsgeschwindigkeit erheblich größer sein, aber immer noch so gering, daß keine größeren Mengen Ester verseift werden.

Anders verhält es sich beim Arbeiten mit wasserhaltigem Alkohol. Hier wird mit steigendem Wassergehalte die Menge verseiften Esters rasch zunehmen. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 3 niedergelegt.

Es wurden bei den Versuchen je 10 cm^3 einer 0·193-molaren, absolut alkoholischen Triacetinlösung, eventuell einer solchen von 96·7-, 95·4- und 91·1prozentigem Alkohol gelöst und mit einer entsprechenden alkoholischen Natriumhydroxyd-lösung versetzt, teils bei 60, teils bei 25°. Nach einer Minute Reaktionsdauer wurde nun rasch mit alkoholischer Salzsäure-lösung bestimmten Gehaltes neutralisiert, wobei sich aus der Differenz der früher angewendeten Natronlauge und der verbrauchten Salzsäure direkt der verseifte Anteil ermitteln ließ. Sodann wurde destilliert, im Destillat das vorhandene Äthylacetat, im Rückstand das vorhandene Triacetin durch Verseifung mit wässriger Natronlauge bestimmt.

Die Tabelle 3 enthält in der ersten Vertikalspalte die Versuchsnummer, in der zweiten die Versuchstemperatur, in der dritten Spalte ist der Prozentgehalt der verwendeten alkoholischen Lösungen an Wasser eingetragen. Die nächste Spalte 4 kennzeichnet die zur Reaktionsmischung zugegebene Menge alkoholischer Natronlauge in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung, die Spalte 5 die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normaler alkoholischer Salzsäurelösung, wie sie nach ein-minütiger Reaktionsdauer zur Neutralisation der Reaktionsflüssigkeit verwendet wurde. Die Differenz, die äquivalent ist der Menge verseiften Esters, gibt die Spalte 6 wieder. Die Spalte 7 gibt den Verbrauch an Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normalen Alkalis für das Destillat, entsprechend der gebildeten Menge Äthylacetat, Spalte 8 den Verbrauch an Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normalen Alkalis für den Rückstand, entsprechend der restierenden Menge Triacetin, an.

Tabelle 3.

Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols auf die katalytische Esterumsetzung.

Nr. des Versuches	Versuchstemperatur	Prozentgehalt der alkoholischen Lösung an Wasser (Volumprozent)	Zugegebene Menge alkoholischer NaOH-Lösung in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Nach dem Versuch zum Zurücktitrieren nötige Menge alkoholischer Säure in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Differenz = Menge des verseiften Esters in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. Lösung	Zur Verseifung des Destillats nötige Menge Lauge = gebildetem Äthylacetat in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Zur Verseifung des Rückstandes nötige Menge Lauge = restlichem Triacetin in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Menge des vorhandenen Esters in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Differenz der Daten von Spalte 9 (7 + 8); Menge des verseiften Esters in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung	Prozentgehalt des verseiften Esters als Mittelwert der Daten der Spalten 6 und 10	Prozentgehalt von	
											Äthylacetat.	Triacetin, ev. Di- u. Monacetin
1	60°	0.1	73.3 (= 15 cm ³ Lösung)	72.0	1.3	52.1	4.0	58.0 cm ³	1.9	2.8	89.8	6.9
2	60	3.3		60.1	13.2	42.6	3.0		12.4	21.4	73.5	5.2
3	60	4.6		53.1	20.2	35.5	3.0		19.5	34.2	61.2	5.2
4	60	8.9		44.8	28.5	27.8	3.0		27.2	48.0	47.9	5.2
5	25	0.1		73.1	0.2	55.9	2.0		0.1	0.2	96.4	3.4

Der für die gesamte Menge des angewandten Esters sich berechnende Verbrauch an Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normalen Alkalis beträgt 58 cm^3 und ist in Spalte 9 eingetragen. Die Differenz dieses Wertes und der Summe der Werte der Spalten 7 und 8 gibt wiederum die Menge verseiften Esters in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung. Die diesbezüglichen Werte sind in Spalte 10 eingetragen. Spalte 11 gibt die als Mittelwerte aus Spalte 10 und 6 berechneten Prozente verseiften Esters, Spalte 12 die Prozente gebildeten Äthylacetats, Spalte 13 die Prozente unzersetzten Triacetins an.

Man sieht aus den Versuchsergebnissen, daß etwa eine Minute nach dem Eintritt der Reaktion in absolut alkoholischer (d. i. 99·9prozentiger Lösung) bei 25° fast gar keine Verseifung eingetreten ist; bei 60° sind etwa 3% verseift. Diese Menge nimmt mit steigendem Wassergehalte rasch zu (vergl. Versuch 2 und 3), um in 91·1prozentigem Alkohol 48% des angewandten Esters unter den angewandten Bedingungen, d. i. bei einem geringen Überschuß über die zur vollständigen Verseifung nötigen Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung, zu steigen.

4. Über den Einfluß der Menge alkoholischer Natriumhydroxydlösung auf die Äthylacetatbildung aus Diäthylidiacetylweinsäure und Diacetylweinsäure bei 60° .

In meiner ersten Abhandlung hatte ich darüber berichtet, daß bei 60° die Abspaltung von Äthylacetat aus Glykoldiacetat, Triacetin und Mannithezacetat bei Zugabe von Mengen alkoholischer Natronlauge, welche nicht geringer sind als 5% , beziehungsweise 3% oder 7% der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge, sofort nach dem Vermischen die maximale Ausbeute von 93 bis 86% ergibt, die bei Steigerung der Menge Natriumhydroxyd nicht erhöht, wohl aber bei Anwendung geringerer Mengen, als obigen Prozentzahlen entspricht, erniedrigt wird. Ein eigenartiges Verhalten war seinerzeit bei den Tetraacetylestern der Schleim- und Diäthylschleimsäure beobachtet worden. Bei Tetraacetylschleimsäure nehmen die

Essiggesterausbeuten, 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 sinkender Menge zugegebenen Natriumhydroxyds rasch ab.

Weniger rasch ist die 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 Essiggesterausbeute gibt als *ceteris paribus* Tetracetylschleimsäure. Andererseits bilden sich aber, wenn man selbst nur so viel oder noch weniger, bis etwa 10% der zur Abspaltung der unmeßbar rasch verlaufenden Verseifung der beiden Diäthylgruppen nötigen Menge NaOH zugibt, merkliche, deutlich meßbare Mengen Äthylacetat. Es deutete dies eben darauf hin, daß unter den gegebenen Bedingungen die Essigätherbildung mit noch größerer Geschwindigkeit erfolgt als die unmeßbar schnell verlaufende Verseifung der beiden Äthylgruppen.

Es war damals die Vermutung aufgestellt worden, daß die beiden Ester infolge der beiden die Acetylgruppen einschließenden Carboxylgruppen, die den Esteraustausch vielleicht sterisch erschweren, eine Ausnahmestellung gegenüber den drei anderen Estern einnehmen. War diese Vermutung richtig, so mußten bei den analog konstituierten Estern der Weinsäure, der Diäthylacetylweinsäure und der Diäthylweinsäure ganz ähnliche Erscheinungen vorliegen, was der Versuch denn auch bestätigte. Die beiden folgenden Tabellen 4 und 5 geben die bei 60° angestellten Versuche wieder.

Die Bedeutung der in den einzelnen Spalten wiedergegebenen Zahlenwerte ist aus den Kopfüberschriften ganz deutlich erkennbar. Die Abhängigkeit der sofort nach dem Vermischen erhaltenen Äthylacetatausbeuten von der Menge zugegebenen Natriumhydroxyds gibt nachfolgendes Diagramm Fig. 2 wieder, in dem auch die gleiche Funktion für die fünf in der ersten Abhandlung in dieser Hinsicht untersuchten Ester eingetragen ist.

Tabelle 4.
Bildung von Essigsäureäthylester aus Diäthylacetylweinsäure bei 60°.

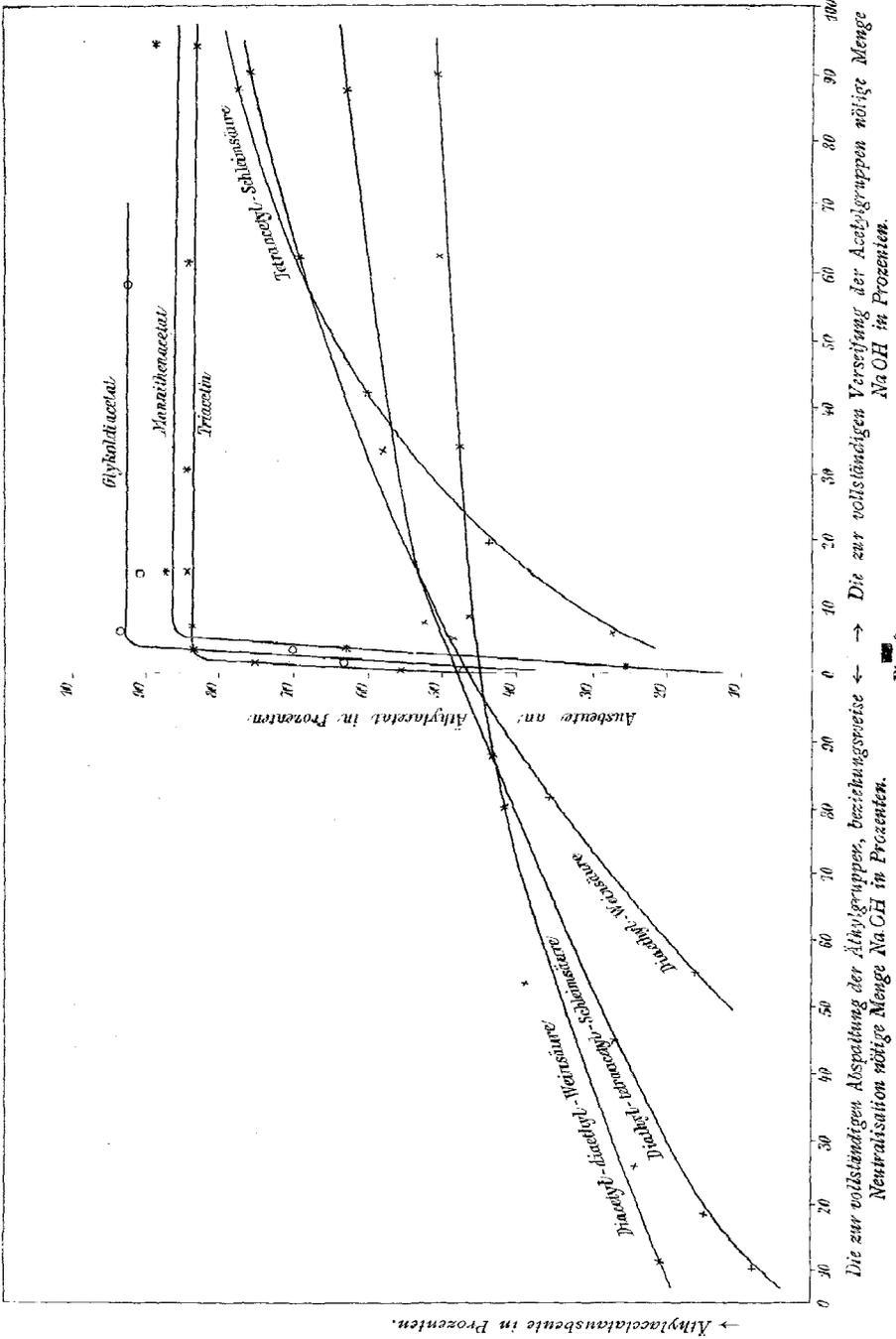
Nr.	Zeitdauer (Minuten)	Zugegebene Menge NaOH in Kubik- zentimeter	Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 normale Lösung	Zur Verseifung		Zur Abspal- tung der Äthyl- gruppe dis- ponible Menge NaOH	Zur Abspal- tung der Acetylgruppe verbrauchte Menge NaOH		Zur Abspal- tung der Äthylgruppe verbrauchte Menge NaOH	Ausbeute an Essigsäureäthylester	
				Menge NaOH handene	in Kubikzentimeter 0·05 normale Lösung		in Prozenten	in Prozenten		in Kubik- zentimeter 0·05 norm. Lösung	in Prozenten
1	0	35	152·6	72·6	80·0	90·7	100·0	40·4	50·5		
2	0	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	40·4	50·5		
3	0	25	109·0	29·0	80·0	36·3	100·0	38·4	48·0		
4	0	20	87·2	7·2	80·0	9·0	100·0	38·4	48·0		
5	0	15	65·4	0·0	65·4	0·0	81·8	34·4	42·5		
6	0	10	43·6	0·0	43·6	0·0	54·5	32·0	40·0		
7	0	5	21·8	0·0	21·8	0·0	27·3	15·7	19·6		
8	0	2	8·7	0·0	8·7	0·0	10·9	14·7	18·4		
9	3	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	47·4	59·2		
10	7	30	130·8	50·8	80·0	63·5	100·0	41·4	54·7		

Tabelle 5.

Bildung von Essigsäureäthylester aus Diacetylweinsäure bei 60°.

Die in Klammern gesetzten Prozentzahlen beziehen sich auf die zur Neutralisation von Diacetylweinsäure bezüglichen Mengen von NaOH.

Nr.	Zeitdauer des Versuches	Zugegebene Menge NaOH in Kubik- zentimeter	Dieselbe in Kubik- zentimeter 0·05 normaler Lösung	Die zur vollständigen Abspaltung der Acetylgruppen nötige Menge NaOH		Ausbeute an Essigsäureäthylester	
				in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung	in Prozenten	in Kubikzentimeter 0·05 normaler Lösung	in Prozenten
1	0	35	152·0	72·6	90·7	60·4	75·5
2	0	30	130·8	50·8	63·5	55·4	69·2
3	0	25	109·0	29·0	36·3	46·4	58·0
4	0	20	87·2	7·2	9·0	42·4	53·0
5	0	15	65·4	0·0	(81·8)	29·4	36·7
6	0	10	43·6	0·0	(54·5)	12·2	15·2



Man sieht, daß die Äthylacetatausbeute bei der Diacetylweinsäure — dem Analogon der Tetraacetylschleimsäure — bei hohen Konzentrationen alkoholischer Natronlauge ungefähr gleich ist den aus Tetraacetylschleimsäure erhaltenen, mit sinkender Natriumhydroxydkonzentration abnimmt, aber in geringerem Maß, als das bei letzterem Ester der Fall ist. Bemerkenswert ist hier, daß selbst bei Zugabe von weniger alkoholischer Natronlauge, als zur Neutralisation der Diacetylweinsäure nötig ist, deutliche Mengen von Essigsäureäthylester erhalten werden. Man muß hieraus schließen, daß eben der Vorgang der katalytischen Esterumsetzung unter gewählten Bedingungen eben noch rascher verläuft als der Neutralisationsvorgang in der alkoholischen Lösung.

Ebenso wie die Ausbeuten an Äthylacetat bei Anwendung hoher Natriumhydroxydkonzentrationen bei Diäthyltetraacetylschleimsäure *ceteris paribus* kleiner sind als bei der Tetraacetylschleimsäure, so ist dies auch der Fall bei der Diacetyl-diäthylweinsäure, dem Analogon der Diäthyltetraacetylschleimsäure, gegenüber der Diacetylweinsäure. Auch nimmt hier die Äthylacetatausbeute anfangs langsamer ab mit der Abnahme der Natriumhydroxydkonzentration, als dies bei der nicht-äthylierten Weinsäure der Fall ist. Das Verhältnis kehrt sich hier, ähnlich wie bei den Schleimsäureestern, erst um, wenn man weniger Natriumhydroxyd verwendet, als zur Abspaltung der beiden Äthylgruppen nötig ist, die ebenso wie die Abspaltung der beiden Äthylgruppen der Diäthyltetraacetylschleimsäure fast momentan erfolgt.

Es wird also aus dieser ziemlich ausgesprochenen Analogie die Vermutung gerechtfertigt, daß in Betreff der katalytischen Esterumsetzung Ester, die die estrifizierten Gruppen von Carboxylgruppen eingeschlossen enthalten, eine Ausnahmestellung einnehmen, vermutlich infolge sterischer Erschwerung des Esteraustausches, welcher eine weitere Erschwerung erfährt, wenn die Carboxylgruppen alkyliert sind, d. h. es bildet sich hier Äthylacetat in eben relativ geringen Mengen.
