

Über den Einfluß der Alkoholkomponente auf die Verseifungsgeschwindigkeit der Essigsäureester

Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Anna Maria Hugetz

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Experimenteller Teil.

Die Zahl der Arbeiten über den Einfluß der Alkoholkomponente der Ester auf die Geschwindigkeit ihrer Verseifung ist gering, namentlich sucht man in der Literatur vergeblich nach Untersuchungen über die alkalische Verseifung von Estern tertiärer Alkohole und Phenole.¹ Wir haben die bestehenden Lücken durch Messung der sauren und alkalischen Verseifung der Essigsäureester folgender Alkohole auszufüllen versucht: Isopropylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Tertiärbutylalkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, Phenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ und Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

Alle Messungen sind in wässriger Lösung bei 25° angestellt worden. Ferner bedeutet k_a die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogene Konstante der alkalischen Verseifung und k_s die auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure (Salzsäure) bezogene Konstante der sauren Verseifung. Zeiteinheit ist die Minute. Die verwendeten Ester waren Kahlbaum'sche Präparate, die vor ihrer Benutzung rektifiziert wurden. Nur das Acetat des Trimethylcarbinols wurde ad hoc bereitet, weil es im Handel nicht erhältlich war.

Isopropylacetat. Die alkalische Verseifung wurde mit überschüssigem Ätznatron vorgenommen. Zur Analyse wurden 100 cm^3 Probe mit 30 cm^3 0.1 n HCl fixiert und der Überschuß an Salzsäure mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Bedeuten a und b die Anfangskonzentrationen von Ester und Natron in Molen pro Liter, so gilt bekanntlich

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

¹ Während der Niederschrift obiger Zeilen erschien die Arbeit von L. Smith und H. Olsson, Zeitschr. f. physik. Chem. 118 (1925), 107, die die alkalische Verseifung von Trimethylcarbinacetat enthält. Über die Verseifung von Phenylbenzoat siehe später.

oder integriert

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)(b - a)} \left[\ln \frac{a - x_1}{a - x_2} - \ln \frac{b - x_1}{b - x_2} \right].$$

In den Tabellen ist unter k' ausgerechnet:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[\log \frac{a - x_1}{a - x_2} - \log \frac{b - x_1}{b - x_2} \right],$$

woraus folgt:

$$k = k_a = \frac{2 \cdot 303}{(b - a)} k'.$$

Der Wert von $(b - a)$ wurde aus dem »Titer« ($b - x$) des Reaktionsgemisches zur Zeit $t = \infty$ ermittelt. Aus ihm wurde die laufende Esterkonzentration nach $a - x = (b - x) - (b - a)$ berechnet.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$b - x$	$10^3 k'$
—	0·01874	0·02744	—
3	0·01664	0·02534	5·63
4	0·01432	0·02302	5·88
8	0·01092	0·01962	6·04
16	0·00681	0·01551	6·44
20	0·00424	0·01294	6·35
31	0·00245	0·01115	5·60
41	0·00144	0·01014	4·63

Mittel 5·80

Hieraus und aus $(b - a) = 0 \cdot 00870$ folgt $k_a = 1 \cdot 54$. Als Generalmittel aus diesem und fünf weiteren Versuchen mit den äußersten Werten 1·41 und 1·67 ergibt sich:

$$k_a = 1 \cdot 57.$$

L. Smith und H. Olsson¹ fanden vor kurzem für die alkalische Verseifung von Propylacetat und Isopropylacetat, aber für 20°, im Mittel aus je zwei Messungen:

Ester:	k_a
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4·23
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1·26

¹ Zeitschr. physik. Chem. 102 (1922), 26.

Für Propylacetat liegen noch die Werte vor: $k_a = 1.92$ (9.4°) von L. Th. Reicher¹, $k_a = 5.6$ (25°) von B. van Dijken² und $k_a = 4.45$ (25°) von K. Th. Volkmann.³

Die saure Verseifung wurde in der üblichen Weise vorgenommen: Titration mit Baryt und Phenolphthalein. k' ist die mit dekadischen Logarithmen berechnete monomolekulare Konstante.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$10^4 k'$
—	0.0993	—
180	0.0932	1.57
300	0.0839	1.49
325	0.0622	1.58
600	0.0506	1.49
840	0.0379	1.50
600	0.0308	1.50

Mittel 1.52

Hieraus folgt $k_s = 0.00350$. M. H. Palomaa⁴ fand den etwas größeren Wert $k_s = 0.00370$ (25°). Das Mittel aus beiden Messungen wollen wir als den wahrscheinlichsten Wert annehmen:

$$k_s = 0.00360.$$

Trimethylcarbinacetat. Zur Darstellung dieses Esters sind wir in gleicher Weise vorgegangen wie E. Sokoloff⁵ bei der Darstellung des Acetats von Methyläthylpropylcarbinol, indem wir 10 g des tertiären Butylalkohols mit 40 g Essigsäureanhydrid, zuweilen unter Zusatz von 16 g trockenem Natriumacetat, im Einschlußrohre durch zehn Stunden auf 140 bis 145° erhitzten, das Reaktionsprodukt in Wasser gossen, die Ölschichte mit schwacher Sodalösung wuschen, mit Chlorcalcium trockneten und hierauf rektifizierten. Siedepunkt 95 bis 98°. Ausbeute rund 30% der Theorie in bezug auf das Carbinol.

Die alkalische Verseifung wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen.

¹ Rec. trav. chim. 4 (1885), 294; Lieb. Ann. 228 (1885), 257 und 232 (1886), 103.

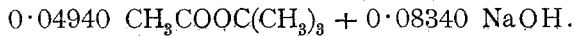
² Rec. trav. chim. 14 (1895), 106.

³ Einfluß der Temp. auf die Rkgschw., Dissertation 1908.

⁴ Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 4, Nr. 2 (1913).

⁵ Journ. f. prakt. Chem. [2] 39 (1889), 430. Vgl. ferner J. Kondakoff, Journ. f. prakt. Chem. [2] 48 (1893), 467 und L. Henry, Rec. trav. chim. 26 (1907), 438.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a - x$	$b - x$	$10^4 k'$
—	0·02450	0·05850	—
26	0·02100	0·05500	15·5
30	0·01850	0·05250	11·6
40	0·01500	0·04900	15·3
52	0·01200	0·04600	13·9
52	0·01000	0·04400	11·5
60	0·00800	0·04200	12·8
Mittel			13·4

Hieraus und aus $(b-a) = 0\cdot03400$ folgt $k_a = 0\cdot091$. Zwei weitere Versuche ergaben fast gleiche Werte und als Generalmittel:

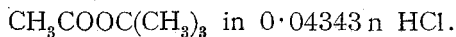
$$k_a = 0\cdot090.$$

Auch die saure Verseifung wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen, in die Formel für die monomolekulare Konstante wurde aber an Stelle der Anfangskonzentration a der verseifbare Anteil ξ des Esters eingesetzt, oder, wenn T der Titer der Lösung ist, für $\xi - x$ der Wert $T_\infty - T$:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\xi - x_1}{\xi - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{T_\infty - T_1}{T_\infty - T_2}.$$

Durch diese Rechenweise wird den Verunreinigungen des Präparates, die hauptsächlich aus den Verseifungsprodukten, Essigsäure und Trimethylcarbinol, bestehen, am besten Rechnung getragen, indem derart das Rechenergebnis von den genannten Verunreinigungen unbeeinflusst bleibt. Zur Bestimmung von T_∞ wurde eine Probe des Reaktionsgemisches durch acht Stunden unter Rückfluß am Wasserbad erhitzt und mit Baryt titriert.

Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0·0520	0·0419	—
1380	0·0687	0·0252	1·60
540	0·0731	0·0208	1·55
1440	0·0804	0·0135	1·30
810	0·0838	0·0101	1·56
630	0·0858	0·0081	1·52
810	0·0878	0·0061	1·52
Mittel			1·51

$$k_s = 0\cdot00801$$

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ in 0.0434 n HCl.

$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0.0532	0.0444	—
1395	0.0699	0.0277	1.47
630	0.0749	0.0227	1.38
825	0.0804	0.0172	1.46
600	0.0829	0.0147	1.14
1260	0.0881	0.0095	1.51
			Mittel 1.39

$k_s = 0.00737$

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ in 0.0869 n HCl.

$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'$
—	0.0964	0.0330	—
360	0.1039	0.0255	3.11
1050	0.1168	0.0126	2.92
600	0.1206	0.0088	2.60
855	0.1240	0.0054	2.48
			Mittel 2.78

$k_s = 0.00737$

Als Generalmittel aus allen drei Versuchen ergibt sich:

$k_s = 0.00758.$

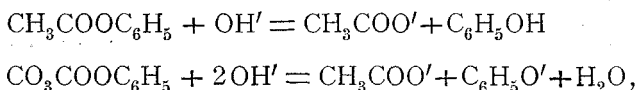
Phenylacetat. Wir haben in der Literatur vergeblich nach Messungen der alkalischen Verseifung von Phenylacetat gesucht. Der Grund wurde uns klar, als wir selbst an diese Messungen herangingen.

Die Schwierigkeiten sind zweifacher Natur. Einmal ist die übliche Titration mit Phenolphthaleïn unbrauchbar. Will man das freigewordene Phenol nicht mittitrieren, d. h. Phenol nullbasisch titrieren, so muß man einen Titrierexponenten benützen, der der Azidität einer Lösung von CH_3COONa und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht. Eine Lösung dieser Azidität liefern 7.8 cm^3 Sekundärphosphat und 2.2 cm^3 Primärphosphat nach Sörensen. Ein geeigneter Indikator ist hier Neutralrot. Wir haben dieses Titrierverfahren verwendet.

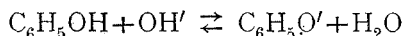
Einen Augenblick könnte man auch daran denken, das Phenol einbasisch zu titrieren. Mit einem Mol Ester würden dann zwei Alkaliäquivalente verschwinden, was für die Messung nur günstig wäre. Der diesbezügliche Titrierexponent ist aber ~~darum~~ nicht anwendbar, weil bei seiner Azidität das Phenylacetat sehr

rasch alkalisch verseift, ein Titrationsendpunkt daher nicht wahrgenommen werden könnte. Also muß man beim ersten Titrierverfahren bleiben.

Wenn man nun — und das ist die zweite und größere Schwierigkeit — eine Lösung mit zirka 0·02 Ester und Natron pro Liter, in welcher die Reaktion gut meßbar ist, untersucht, so gibt die bimolekulare Rechnung Konstante mit einem starken Gang. Der Grund ist darin gelegen, daß in einer solchen Lösung zwei Reaktionen:



die durch das rasch sich einstellende Gleichgewicht



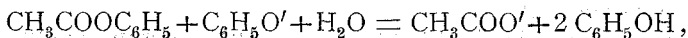
gekoppelt sind, nebeneinander einhergehen.

Zur Vereinfachung ist auf Bedingungen hinzuarbeiten, unter welchen nur eine einzige Bruttoreaktion vorliegt, das rasch sich einstellende Gleichgewicht also entweder ganz nach der einen oder ganz nach der anderen Seite gelegen erscheint. Mit einer einzigen Bruttoreaktion ist auch der Umsatz durch eine einzige Umsatzvariable definiert und das Zeitgesetz ein einfaches.

Bei der Dissoziationskonstante des Phenols¹ $\delta = 1\cdot09\cdot 10^{-10}$ sind diese Bedingungen gegeben, wenn die Azidität des Reaktionsgemisches weit ab von $[\text{H}'] = 10^{-10}$, beziehungsweise $[\text{OH}'] = 10^{-4}$ gelegen ist.

Ist $[\text{OH}']$ sehr viel kleiner als 10^{-4} , so verläuft nur die erste Reaktion, ist es sehr viel größer als 10^{-4} , so verläuft nur die zweite Reaktion. Unter der ersten Bedingung ist aber das Tempo der Reaktion zu langsam, unter der zweiten zu rasch, in beiden Fällen also von der bequemen Meßbarkeit entfernt.

Es gibt aber noch eine dritte Möglichkeit, die zu einer einzigen Bruttoreaktion führt. Im gegebenen Falle involviert diese dritte Möglichkeit zugleich auch die bequeme Meßbarkeit der Reaktion. Es ist dies die Verseifung des Phenylacetats mit Hilfe eines Phenolat-Phenol-Puffers. Es liegt alsdann tatsächlich nur eine einzige Bruttoreaktion vor, nämlich die Reaktion:



so, daß sich der Umsatz durch eine einzige Variable angeben läßt.

¹ H. Lunden, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1910), 249.

Bezeichnen a , b , c die Anfangskonzentrationen von Ester, Phenolat und Phenol, x die Umsatzvariable, so ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_a(a-x)[OH']$$

$$[OH'] = \frac{w}{\delta} \frac{[C_6H_5O']}{[C_6H_5OH]} = \frac{w}{\delta} \frac{(b-x)}{(c+x)},$$

wo w das Ionenprodukt des Wassers, $w:\delta$ daher die Hydrolysekonstante des Phenolats bedeutet.

Hieraus folgt weiters

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_a w}{\delta} \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)} = K \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)},$$

oder, wenn, wie in unseren Versuchen, $b=a$ und $c=0$ gewählt wird:

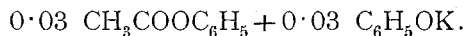
$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a-x)^2}{x},$$

und integriert:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[a \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) - \ln \frac{a-x_1}{a-x_2} \right].$$

Bei der Messung konnte, da die Verseifung mit Phenolat genügend langsam geht, das vorhandene Phenolat direkt mit 0.1 n Salzsäure und Neutralrot gegen die Vergleichsfärbung titriert werden. Zur Analyse wurden 100 cm^3 des Reaktionsgemisches verwendet.

Versuch.



$t_2 - t_1$	$a-x$	$10^3 K$
—	0.02629	—
12	0.02200	3.70
24	0.01830	3.80
36	0.01529	3.97
72	0.01215	3.85
95	0.00999	3.56
105	0.00850	3.47
110	0.00730	3.90

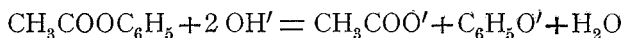
Mittel 3.75

Die Wiederholung des Versuches ergab den gleichen Mittelwert. Hieraus folgt für die auf $[\text{OH}'] = 1$ bezogene Verseifungskonstante:

$$k_a = \frac{3 \cdot 75 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 09 \cdot 10^{-10} \cdot 2}{10^{-14}} = 82.$$

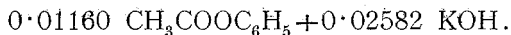
Der Faktor 2 trägt dem Umstande Rechnung, daß auf 1 Mol verschwindendes Phenolat zwei Mole Phenol entstehen.

Um die »Bruttoreaktion«:



zu verwirklichen, müßte man die Konzentration des Alkalis dem Ester gegenüber so groß wählen, daß auch nach Ablauf der Reaktion die Konzentration des freien Alkalis, d. i. titrierbares Alkali abzüglich Phenolat, noch groß gegenüber 10^{-4} ist, z. B. von der Größenordnung 10^{-2} . Ein diesbezüglicher Versuch, sowie die Rechnung lehren, daß alsdann die Reaktion unmeßbar rasch verläuft. Wählt man die Größenordnung 10^{-3} , so kann man zwar das Ende der Reaktion, wo letztere also schon langsamer geht, eben noch messend, wenn auch nur sehr wenig genau, verfolgen, doch ist dann die Rechenbedingung — Verlauf nach einer Bruttoreaktion — nur in ganz roher Annäherung erfüllt. Es ist aber zu erwarten, daß das k_a wenigstens der Größenordnung nach, in Übereinstimmung mit dem k_a des vorhergehenden Versuches gefunden werde. In dieser Erwartung haben wir folgende Messung gemacht.

Versuch.



$t_2 - t_1$	T	x	$a - x$	$b - x$	$10^2 k'$
—	0·01539	0·01043	0·00117	0·00248	—
2	0·01480	0·01102	0·00058	0·00189	9·34
3	0·01446	0·01136	0·00024	0·00155	9·90
∞	0·01422	0·01160	0	0·00131	—

Mittel 9·62

Zur Analyse wurden 100 cm^3 des Reaktionsgemisches mit Salzsäure fixiert und der Überschuß an letzterer mit Baryt und Neutralrot zurückgemessen. Unter T findet sich der laufende »Titer«. Da das Basenäquivalent hier zwei KOH ist und bei der Neutralrottitration das gebildete Phenolat mittitriert wird, ist

$$T = 2(b - x) + x = 2b - x.$$

Aus dem T_∞ wurde die Anfangskonzentration des Alkalis ermittelt. Ferner ist $a = 0.01160$ und $b = 0.5 \cdot 0.02582 = 0.01291$. Das laufende x berechnet sich aus dem T nach $x = 2b - T$. Die Konstante k' ist dieselbe wie beim Isopropylacetat. Aus ihr folgt:

$$k = \frac{2 \cdot 303 \ k'}{b-a} = \frac{2 \cdot 303 \cdot 9 \cdot 62 \cdot 10^{-2}}{0.00131} = 169.$$

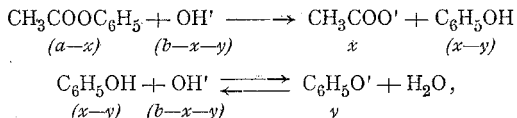
Um hieraus die Konstante für $[\text{OH}'] = 1$ zu erhalten, ist noch durch 2 zu dividieren, was

$$k_a = 84$$

ergibt, also das gleiche Resultat wie bei der Verseifung mit Phenolat. Da aber diese Methode nur größenordnungsmäßig richtige Konstante zu liefern vermag, bleiben wir bei dem bisherigen Werte:

$$\bar{k}_a = 82.$$

Das allgemein gültige Gesetz der Verseifung von Phenylacetat mit Natronlauge ist das der Folgewirkung:



wo x die Umsatzvariable der ersten und y die der zweiten Reaktion ist.

Geschwindigkeitsbestimmend ist der erste Vorgang. Bezeichnet k seinen Koeffizienten, so ist

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x-y).$$

Der Umsatz y nach der zweiten Reaktion wird durch ein Gleichgewicht bestimmt. Wird mit K die Hydrolysekonstante des Phenolats bezeichnet, so gilt

$$(x-y)(b-x-y) = Ky$$

oder

$$y = \frac{K+b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-x)x}.$$

Von den beiden Vorzeichen gilt das untere, denn für $x=0$ muß auch $y=0$ werden. Führen wir dieses y in die Differentialgleichung ein, so resultiert

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \left[b-x - \frac{K+b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-x)x} \right].$$

Die Analyse des reagierenden Systems ergibt das Gesamtalkali u , das sich aus freiem Alkali und Phenolat zusammensetzt, also

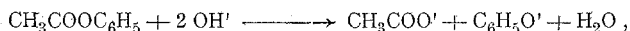
$$u = (b-x-y) + y = b-x.$$

Führen wir dieses in die Differentialgleichung ein, so resultiert schließlich:

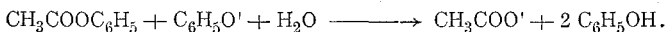
$$\frac{-du}{dt} = k(a-b+u) \left[u - \frac{K+b}{2} + \sqrt{\left(\frac{K+b}{2}\right)^2 - (b-u)u} \right].$$

Diese Gleichung wäre zu integrieren und am Experiment zu überprüfen. Ohne auf die Frage der Integration oder der weiteren Möglichkeiten des Operierens mit dieser Gleichung einzugehen, kann gesagt werden, daß der Fall nicht sehr hoffnungsvoll liegt. Der Ausdruck enthält — wenn nicht b von gleicher Größenordnung wie $K=10^{-4}$ gewählt wird — schädliche Differenzen. Nur für $b=10^{-4}$, d. h. für die Alkalität einer Phenol-Phenolatlösung liegen Messung und Rechnung günstig. Alsdann ist es aber einfacher, gleich mit einem Phenolatpuffer zu verseifen, wie wir es eben getan haben.

Für ein wesentlich größeres b liegen die Verhältnisse sowohl für die Rechnung, wie namentlich auch für die Messung ungünstig. Das liegt daran, daß alsdann die Reaktion praktisch aus zwei Teilen besteht. In ihrem ersten Teile ist sie die rasche Verseifung durch Alkali, entsprechend der Bruttoreaktion:



in ihrem zweiten die langsame Verseifung durch Phenolat, entsprechend der Bruttogleichung:



Durch Umformung der allgemeinen Gleichung lassen sich die Differentialgleichungen der einen und der anderen Reaktion als Spezialfälle herstellen. Im Interesse der Genauigkeit der Meßergebnisse wird man im Experimente die Spezialfälle realisieren.

Geht die Verseifung rasch, so wird man, wie im Falle des Phenylacetats, die Verseifung mit Phenolat durchführen.

Geht die Verseifung langsam, so wird man die erste der Bruttoreaktionen realisieren. Das haben H. Mc. Combie und H. A. Scarborough¹ beim Phenylbenzoat getan, indem sie — wegen der geringen Wasserlöslichkeit dieses Esters — in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Alkali verseiften.

Die Rückführung einer verwickelten Reaktion auf eine einzige Bruttoreaktion ist nicht nur eine angezeigte, sondern — im Interesse des anzustrebenden Erfolges — auch gebotene Maßnahme.

Die Messung der saueren Verseifung des essigsauren Phenyls wird durch die geringe Löslichkeit des Esters erschwert. Wir sind nach einigen Probemessungen schließlich dazu übergegangen, die Verseifung in mit dem Ester gesättigten Lösungen vorzunehmen. Der Sättigungszustand wurde durch kräftiges Turbinieren während der ganzen Zeit der Verseifung aufrechterhalten.

Bezeichnet T den »Titer« der Lösung, so ist die Verseifungsgeschwindigkeit R in den mit dem Ester gesättigten Lösungen konstant, und zwar:

$$R = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1}.$$

¹ Journ. Chem. Soc. 105 (1914) 1304 nach Chem. Centralbl. 1914, II, 472.

Um aus dem R die Konstante k_s der saueren Verseifung zu erhalten, ist noch durch die Konzentration c der Katalysatorsäure und die Sättigungskonzentration C des Esters zu dividieren:

$$k_s = \frac{R}{cC} = \frac{T_2 - T_1}{(t_2 - t_1) c C}.$$

Das Verfahren leidet darunter, daß C nur wenig genau zu bestimmen ist. Wir haben sowohl Sonderbestimmungen von C vorgenommen, wie das C anschließend an die Verseifungstitrationen bestimmt. Zur Sonderbestimmung wurde Phenylacetat mit Wasser von 25° im Thermostaten bis zur Sättigung turbiniert. Der gesättigten Lösung wurden Proben entnommen, diese durch Filtration von den Estertröpfchen befreit und in 20 cm^3 des Filtrates der Ester bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die vorhandene Säure, die aus dem Ester stammen oder von seiner teilweisen Verseifung herrühren kann, mit 0.1 n Baryt austitriert und der vorhandene Ester in der Weise ermittelt, daß mit überschüssigem Alkali verseift und mit Säure zurückgemessen wurde. Alle Titrationen wurden wie bei der alkalischen Verseifung mit Neutralrot als Indikator und bestimmtem Titrierexponenten vorgenommen. Der auf diese Weise ermittelte Verbrauch V in cm^3 0.1 n Lösung betrug in fünf Messungen:

$$6.20, 6.40, 6.37, 6.47, 6.37,$$

im Mittel also $V = 6.36$. Hieraus folgt:

$$C = 0.0318,$$

welches C wir zur Berechnung von k_s benützten. Von allen zur Berechnung von k_s erforderlichen Größen ist bei weitem das C am unsichersten.

Bei der Verseifung wurde in ganz ähnlicher Weise verfahren. Nach der Ermittlung des Titors T in Grammäquivalenten pro Liter wurde in den austitrierten Proben (20 cm^3 des Reaktionsgemisches) noch der Ester bestimmt. Der Verbrauch V wurde sowohl größer wie kleiner als 6.36 gefunden, was zum Teil auf die Ungenauigkeit des Verfahrens, zum Teil aber auch wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß das Verteilungsverhältnis bei Gegenwart der Verseifungsprodukte, vor allem des Phenols, wahrscheinlich ein merklich anderes ist. Jedenfalls ist aber derart das V noch weniger genau bestimmbar, weil die Esterlösung infolge der zur Wegtitrierung der Katalysatorsäure und Essigsäure erforderlichen Barytlösung sehr verdünnt wird. Dieser Umstand war dafür bestimmend, daß wir zur Berechnung von k_s nur das $C = 0.0318$ der Sonderbestimmungen benützten.

Versuch.

 $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ in 0·1 n HCl.

$t_2 - t_1$	T	$10^5 R$	V
—	0·1026	—	6·93
480	0·1103	1·60	6·58
870	0·1144	1·62	6·21
600	0·1333	1·48	6·54
840	0·1458	1·49	6·80
635	0·1541	1·30	6·56
840	0·1657	1·39	6·58
1640	0·1909	1·54	5·96

Mittel 1·49

Hieraus folgt für die Konstante k_s der saueren Verseifung:

$$k_s = \frac{1 \cdot 49 \cdot 10^{-5}}{0 \cdot 1 \cdot 0 \cdot 0318} = 0 \cdot 00469.$$

Ein zweiter Versuch ergab für R den gleichen Mittelwert. Das Resultat beider Messungen ist somit:

$$k_s = 0 \cdot 00469.$$

Über die saure Verseifung von Phenylacetat liegen Messungen aus der van 't Hoff'schen Schule vor. R. Löwenherz¹ hat diesen Ester in 0·1 n HCl sowohl homogen wie in gesättigter Lösung verseift und zur Titration Lakmus und Baryt benutzt. In unseren Einheiten sind seine Meßergebnisse:

$$k_s = 0 \cdot 00398 \quad (25^\circ)$$

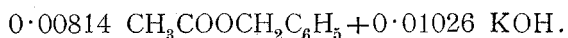
$$k_s = 0 \cdot 01525 \quad (40^\circ).$$

Der erstere Wert ist nicht unwesentlich kleiner als der unsere. Wenn man aber die Schwierigkeiten der Messung, die Verschiedenheit beider Titrationsverfahren und vor allem die Unsicherheit in C berücksichtigt, so kann die Differenz nicht befremden. Jedenfalls wird sich das k_s des Phenylacetats niemals so genau ermitteln lassen wie das des Äthylacetats oder ähnlicher leicht löslicher Ester.

Benzylacetat. Seine alkalische Verseifung bietet keine Schwierigkeiten. Sie wurde wie beim Isopropylacetat vorgenommen.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 15 (1894), 389.

Versuch.



t_2-t_1	$b-x$	$a-x$	$10^3 k'$
—	0·00752	0·00540	—
2	0·00672	0·00460	10·4
3	0·00576	0·00364	11·6
4	0·00489	0·00277	11·9
5	0·00421	0·00209	11·5
7	0·00363	0·00151	11·0
9	0·00319	0·00107	10·4
11	0·00286	0·00074	10·3

Mittel 11·0

Hieraus und aus $(b-a) = 0\cdot00212$ folgt:

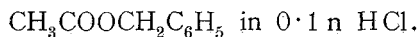
$$k_a = \frac{11\cdot0 \cdot 10^{-3} \cdot 2\cdot303}{0\cdot00212} = 11\cdot9.$$

Als Generalmittel aus diesem und zwölf weiteren Versuchen folgt:

$$k_a = 11\cdot8.$$

Die saure Verseifung wurde wie beim Phenylacetat vorgenommen, nur diente natürlich Phenolphthalein als Indikator. Die Sonderbestimmung von C ergab in 20 cm^3 Probe $V = 2\cdot31, 2\cdot11, 2\cdot21, 2\cdot28, 2\cdot33, 2\cdot33, 2\cdot33$, im Mittel also $V = 2\cdot27$ und daher $C = 0\cdot0114$.

Versuch.



t_2-t_1	T	$10^6 R$	V
—	0·1190	—	2·26
600	0·1235	7·50	2·20
1425	0·1334	7·00	2·21
900	0·1405	7·90	2·35
1470	0·1512	7·30	2·31
1410	0·1623	7·85	2·31

Mittel 7·51

Hieraus folgt für die Konstante der sauren Verseifung:

$$k_s = \frac{7\cdot51 \cdot 10^{-6}}{0\cdot0114 \cdot 0\cdot1} = 0\cdot00659.$$

Ein zweiter, ganz gleichartiger Versuch ergab $k_s = 0.00649$.
Als Generalmittel folgt:

$$k_s = 0.00654.$$

Wir stellen nunmehr alle Konstanten der untersuchten Ester zusammen:

Ester	k_a	k_s
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1.57	0.00360
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	0.090	0.00758
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	82.0	0.00469
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11.8	0.00654

Theoretischer Teil.¹

Bezeichnet A ein Acyl und R ein Alkyl, so sind die Ester Mischoxyde von der allgemeinen Formel $A-O-R$. Es war J. H. van 't Hoff,² welcher als erster die Frage nach der Angriffstelle bei der Esterverseifung aufwarf. Nach dem heutigen Stand unseres Wissens kann kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen, daß die Spaltung der Estermolekel sowohl bei der saueren als auch bei der alkalischen Verseifung an beiden Bindestellen, also an der anhydridischen und an der ätherischen, statthat. Dafür sprechen drei Gründe:

1. Stereochemische Gründe. B. Holmberg³ hat *l*-Acetyl-äpfelsäure sauer wie alkalisch verseift und immer *l*-Äpfelsäure zurückerhalten. Er folgert nun: Würde die Spaltung an der Ätherbindung erfolgen, so wäre entweder Walden'sche Umkehrung oder nachweisbare Racemisierung zu erwarten. Da keines der Fall ist, so findet nach beiden Arten der Verseifung die Aufspaltung der Estermolekel an der anhydridischen Bindestelle statt.

Kurz hernach hat aber B. Holmberg⁴ bei der Verseifung der *d*-Äpfel- β -lactonsäure sowohl nachweisbare Racemisierung als

¹ Von A. Skrabal.

² Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, 2. Aufl., 3. Heft (1903), S. 139.

³ Ber. chem. Ges. 45 (1912), 2997. Vgl. auch P. H. Hermans, Ber. chem. Ges. 57 (1924), 824.

⁴ Journ. f. prakt. Chem. [2] 87 (1913), 456 und [2] 88 (1913), 553. Svensk. Kemisk Tidskrift 30 (1918), 190 und 215. Vgl. auch H. Wren und C. J. Still, Journ. Chem. Soc. 111 (1917), 1019 und die Diskussion zwischen R. Kuhn und F. Ebel, J. Meisenheimer, K. Freudenberg und A. Noë, Ber. chem. Ges. 58 (1925), 919, 1491, 2088 und 2399.

auch Walden'sche Umkehrung beobachten können, erstere bei der Verseifung durch Alkalien, letztere bei der Hydrolyse durch Säuren. Hieraus schloß er auf die Spaltung der Estermolekel nach beiden Arten der Verseifung auch an der ätherischen Bindestelle.

In dieser Angelegenheit ist zu sagen, daß ein statthabender Konfigurationswechsel sehr wohl zu einem Schluß über die Angriffsstelle berechtigt, daß aber ein ausbleibender Konfigurationswechsel überhaupt keinen Schluß zuläßt, weil eine mögliche Reaktion ebensogut ausbleiben als statthaben kann. Das Verhalten der *d*-Äpfel- β -lactonsäure spricht daher für den Angriff an der ätherischen Bindestelle, das Verhalten der *l*-Acetyläpfelsäure nicht dagegen. Die Spaltung an beiden Stellen ist wahrscheinlich.

2. Die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von den Komponenten des Esters. Zur Zeit, als noch wenig Zahlenmaterial vorlag, hat man wiederholt geglaubt, feststellen zu können, daß die eine Art der Verseifung (sauere oder alkalische) vorwiegend von der einen Komponente des Esters (Säurekomponente, Alkoholkomponente), die andere Art der Verseifung vorwiegend von der anderen Komponente des Esters abhängig sei. Hieraus hat man geschlossen — und zwar van 't Hoff zuerst — daß bei der einen Verseifungsart die eine Bindestelle, bei der anderen Art der Verseifung die andere Bindestelle der Estermolekel angegriffen werde.

Seither ist das experimentelle Material sehr wesentlich erweitert worden. Die Untersuchungen an denselben Alkylestern verschiedener Säuren und an verschiedenen Alkylestern derselben Carbonsäure haben ergeben, daß die Konstanten der saueren und der alkalischen Verseifung sowohl von der Säurekomponente als auch von der Alkoholkomponente des Esters wesentlich abhängig sind. Hieraus ist nun zu schließen, daß nach allen Arten der Verseifung der Angriff des verseifenden Agens an beiden Bindestellen der Estermolekel statthat.

3. Die Verseifungsgeschwindigkeiten von $X-O-Y$ in Beziehung zu den Geschwindigkeiten von $X-O-X$ und $Y-O-Y$. Es sind das die Beziehungen zwischen den Geschwindigkeiten der Ester und denen der Äther und Carbonsäureanhydride. Weil die Verseifung der beiden letzteren Stoffklassen nur schwer zu messen ist, haben wir das in experimenteller Hinsicht weniger spröde Material der Acetale mit der Atomgruppierung $X-O-C-O-Y$ studiert.¹ Die Übertragung der bei den Acetalen gewonnenen Einsicht auf die Ester führt zu dem Ergebnis, daß in den Estern Alkyl und Acyl mit ungefähr gleicher Gruppengeschwindigkeit reagieren, der Angriff somit an beiden Bindestellen der Molekel in annähernd gleichem Ausmaße erfolgt. Das Acyl *A* und das Alkyl *R* verseifen in dem Ester *AOR*

¹ A. Skraba1, Zeitschr. f. physik. Chem. 111 (1924), 116.

mit ganz anderen Geschwindigkeiten als in dem Anhydrid AOA' , beziehungsweise in dem Äther ROA' .

Bei Vergleich der einzelnen Werte von k_s der Literatur ist zu berücksichtigen, daß die Konstante sowohl von der Esterkonzentration als auch von der Natur und der Konzentration der Katalysatorsäure nicht ganz unabhängig ist.¹ Die Säuren zeigen nämlich neben der Wasserstoffionwirkung auch »Neutralisationswirkung«, eine Auffassung, die nunmehr zur herrschenden geworden ist.² In Erkenntnis dieser Sachlage bezeichnete ich schon seit Jahren die »Neutralisationswirkung«, entgegen der allgemeinen Gepflogenheit, als »Elektrolytwirkung«.

Aber selbst wenn man diese Umstände berücksichtigt, so zeigen die Messungen verschiedener Autoren immer noch sehr erhebliche Abweichungen.

In der nebenstehenden Zusammenstellung, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch erhebt, sind einzelne Werte von k_s für Methylacetat und Äthylacetat angegeben, die in 0·1 n HCl und bei 25° oder in unmittelbarer Nähe hievon gemessen worden sind und auf n.HCl und 25° reduziert wurden, was die Temperatur anlangt, unter Benutzung von $Q_{10} = 2·4$.

Auf die nicht sehr gute Reproduzierbarkeit der sauren Verseifungen hat P. E. Verkade³ hingewiesen. Die Reaktion ist vielleicht auch lichtempfindlich.⁴ Aus nebenstehender Zusammenstellung geht nicht einmal mit einiger Sicherheit hervor, welcher von den beiden Estern rascher verseift. Angesichts dieser Sachlage empfiehlt es sich, bei vergleichenden Studien die Ergebnisse nur jener Autoren heranzuziehen, die beide Ester sozusagen »in einem Atem« untersucht haben. A. de Hemptinne findet, daß der Äthylester rascher verseift. Nach den Untersuchungen jüngerer Datums von W. A. Drushel und J. W. Hill⁵ und namentlich von M. H. Palomaa verseift der Methyl ester rascher. Dafür sprechen auch die Mittelwerte.

Ganz sicher steht das Verhältnis Methyl zu Äthyl bei der alkalischen Verseifung, was darin seine Begründung findet, daß die Konstanten der alkalischen Verseifung viel differenzierter sind als die der sauren.

¹ Vgl. unter anderem A. Lambie und W. C. Mc C. Lewis, Journ. Chem. Soc. 105 (1914), 2330 und R. O. Griffith und W. C. Mc C. Lewis, Journ. Chem. Soc. 109 (1916), 67.

² Vgl. unter anderem H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 29 (1923), 441; K. G. Karlsson, Zeitschr. anorg. Chem. 145 (1925), 31; G. J. Burrows, Journ. Chem. Soc. 127 (1925), 2723; G. Grube und G. Schmid, Zeitschr. physik. Chem. 119 (1926), 19.

³ Chem. Weekblad. 15 (1918), 203.

⁴ Siehe N. R. Dhar, Zeitschr. anorg. Chem. 119 (1921), 177; 122 (1922), 151; 134 (1924), 172; 139 (1924), 194.

⁵ Amer. Journ. Science. 30 (1910), 72.

Die umstehende Zusammenstellung zeigt einige Werte von k_a für Methylacetat und Äthylacetat und für 25° aus der Literatur.

Die Messungen wurden alle in verdünnter Lösung und mit Natron als verseifendes Agens gemacht.¹⁶ Die Meßmethoden waren aber verschieden: titrimetrisch, Leitfähigkeit und refraktometrisch.

10³ k_s Methylacetat:

6·59	A. de Hemptinne ¹²
7·10	B. van Dijken ³
6·44	J. K. Wood ¹⁵
6·80	M. H. Palomaa ⁹
6·50	A. Lambie u. C. Lewis ⁶
6·45	G. J. Burrows ¹⁰
<hr/>	
6·647	Mittelwert.

10³ k_s Äthylacetat:

6·82	A. de Hemptinne ¹²
7·02	W. Winkelblech ²
6·77	W. A. Drushel ¹¹
6·37	W. A. Drushel u. E. W. Dean ⁷
6·47	W. A. Drushel u. G. R. Bancroft ⁴
6·58	M. H. Palomaa ⁹
6·47	E. W. Dean ⁵
6·52	H. St. Taylor ⁸
6·47	W. A. Drushel u. E. W. Dean ¹³
6·40	W. A. Drushel u. A. R. Felty ¹⁴
6·87	F. Bürki ¹¹
<hr/>	
6·615	Mittelwert.

Alle Werte zeigen übereinstimmend, daß der Methylester der Essigsäure rascher verseift als der Äthylester. Zu dem gleichen Ergebnis haben auch die Messungen an den Estern anderer Säuren geführt.

¹ Amer. Journ. Science. 33 (1902), 27.

² Zeitschr. physik. Chem. 36 (1901), 546.

³ Rec. trav. chim. 14 (1895), 106.

⁴ Amer. Journ. Science. [4] 44 (1917), 371.

⁵ Amer. Journ. Science. 37 (1914), 331.

⁶ Journ. Chem. Soc. 105 (1914), 2330.

⁷ Amer. Journ. Science. 34 (1912), 293.

⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 37 (1915), 551.

⁹ Annal. Acad. Scent. Fennicae, Ser. A, Tom. 4, No. 2 (1913).

¹⁰ Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 1798.

¹¹ Helv. Chim. Acta. 1 (1918), 231.

¹² Zeitschr. physik. Chem. 13 (1894), 561.

¹³ Amer. Journ. Science. 35 (1913), 486.

¹⁴ Amer. Journ. Science. 43 (1917), 57.

¹⁵ Journ. Chem. Soc. 89 (1906), 1839.

¹⁶ Bei der Verseifung mit Puffern in konzentrierterer Esterlösung werden etwas andere Konstante gefunden. Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. für Chem. 40 (1919), 363 u. 41 (1920), 339.

k_a Methylacetat:	k_a Äthylacetat:
11·1 J. J. A. Wijs ¹	5·69 W. Ostwald ⁷
9·66 A. de Hemptinne ²	6·70 S. Arrhenius ⁸
10·4 B. van Dijken ³	6·51 J. Spohr ⁹
10·2 A. Hantzsch ⁴	6·38 A. de Hemptinne ²
11·7 J. Walker ⁵	6·94 A. Messerschmitt ¹⁰
11·4 J. K. Wood ⁶	6·86 E. Cohen ¹¹
	6·76 H. Freundlich u. A. N. Seal ¹²
10·74 Mittelwert.	6·56 E. W. Dean ¹³
	6·50 A. Findlay u. E. M. Hickmans ¹⁴
	6·25 H. R. Kruyt u. C. F. van Duin ¹⁵
	6·17 Jul. Meyer ¹⁶
	6·20 J. A. Wasastjerna ¹⁷
	6·46 Mittelwert.

Die Wirkung der Alkylsubstitution in dem Methyl des Methylacetats zeigt folgende Zusammenstellung, in welcher die ersten zwei k_s den Messungen von Palomaa, die k_a (20°) den Untersuchungen von L. Smith und H. Olsson¹⁸ entnommen sind.

Ester	k_s (25°)	k_a (25°)	k_a (20°)
CH ₃ COOCH ₃	0·00680	10·74	7·84
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃	0·00658	6·46	4·57
CH ₃ COOCH(CH ₃) ₂	0·00360	1·57	1·26
CH ₃ COOC(CH ₃) ₃	0·00758	0·09	0·081
CH ₃ COOC ₆ H ₅	0·00469	82·0	—

Die Einführung von Methyl in das Alkyl des Methylacetats hat also zunächst einer Abnahme der saueren Verseifungs-

-
- 1 Zeitschr. physik. Chem. 11 (1893), 492 und 12 (1893), 514.
 - 2 Zeitschr. physik. Chem. 13 (1894), 561.
 - 3 Rec. Trav. chim. 14 (1895), 106.
 - 4 Ber. chem. Ges. 32 (1899), 3066.
 - 5 Proc. Roy. Soc. 78 A (1906), 157.
 - 6 Journ. Chem. Soc. 89 (1906), 1831.
 - 7 Journ. prakt. Chem. [2] 35 (1887), 112.
 - 8 Zeitschr. physik. Chem. 1 (1887), 110.
 - 9 Zeitschr. physik. Chem. 2 (1888), 194.
 - 10 Nach H. Goldschmidt, Ber. 32 (1899), 3396.
 - 11 Zeitschr. physik. Chem. 37 (1901), 69.
 - 12 Zeitschr. Chem. Ind. Kolloide. 11 (1912), 257.
 - 13 Amer. Journ. Science. 35 (1913), 605.
 - 14 Journ. Chem. Soc. 95 (1909), 1004.
 - 15 Rec. Trav. chim. 40 (1921), 249.
 - 16 Zeitschr. anorg. Chem. 115 (1921), 203.
 - 17 Soc. Scient. Fennicae, Comment. Physic. Mathem. I 39 und I 40 (1923).
 - 18 Zeitschr. physik. Chem. 118 (1925), 99 und H. Olsson, ebenda p. 107.

geschwindigkeit zufolge. Die Wirkung ist eine ähnliche wie die der Alkylsubstitution im Acyl des Methylacetats. Diese Erscheinung ist für die Ester typisch. Mit der Einführung des dritten Methyls in das Alkyl ist aber eine sehr wesentliche Geschwindigkeitszunahme zu verzeichnen. Die rasche saure Verseifung des Trimethylcarbinacetats erinnert an die Äther, deren saure Verseifung mit der Carbierung des den Äthersauerstoff tragenden Kohlenstoffatoms sehr stark zunimmt. Das Trimethylcarbinacetat ist ein »Ester mit Äthercharakter«. Seine rasche saure Hydrolyse steht sehr wahrscheinlich mit der sauren Verseifung des Äthers $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ im Zusammenhang, die voraussichtlich sehr viel rascher erfolgt als die der Äther sekundärer und primärer Alkohole. Der Befund am Trimethylcarbinacetat steht im Einklang mit unseren Überlegungen¹ über die »Gruppengeschwindigkeiten« und zeigt die Angemessenheit des auf S. 458 gegebenen Gleichnisses.

Der Gang der vier Geschwindigkeitswerte steht nicht vereinzelt da, wir finden ihn bei anderen Reaktionen wieder. D. Segaller² hat die Umsetzung der Alkyljodide mit Natriumphenolat in absolut alkoholischer Lösung gemessen und für die Konstante zweiter Ordnung (Zeiteinheit Minute, Temperatur 31°) folgende Werte gefunden, denen wir unsere vier k_s -Werte zur Seite stellen:

RJ	k (31°)	k_s (25°)
CH_3J	0·0155	0·00680
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{J}$	0·00342	0·00658
$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$	0·00123	0·00360
$(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$	0·0295	0·00758

Die Parallelität ist eine auffallende.

Im Gegensatz zu k_s nehmen die Konstanten k_a der alkalischen Verseifung unserer vier Ester mit der Carbierung der Methylgruppe regelmäßig und stetig ab. In Hinblick auf die alkalische Verseifung hat auch das Trimethylcarbinacetat lediglich »Esternatur«. Das ist nicht befremdend. Weil die Äther nur saure Verseifung und in der Regel keine meßbare alkalische Verseifung zeigen, so kann sich eine Annäherung eines Esters an die Äthereigenschaften nur hinsichtlich der sauren Verseifung vollziehen.

Das Phenylacetat ist noch am ehesten mit dem Trimethylcarbinacetat zu vergleichen. Seine saure Konstante ist merklich kleiner als die des letzteren Esters, woraus wir mit großer

¹ A. Skrabal und M. Belavić, Zeitschr. physik. Chem. 103 (1923), 451, besonders 456.

² Journ. Chem. Soc. 103 (1913), 1154 u. 1421; 105 (1914), 106 u. 112.

Wahrscheinlichkeit schließen dürfen, daß die saure Verseifung der Phenyläther langsamer statthalt als die der Trimethylcarbinäther, aber wahrscheinlicher etwas rascher als die der Äther der sekundären Alkohole. Vorsicht in den Prognosen ist darum geboten, weil das k_s des Phenylacetats unter anderen Versuchsbedingungen gewonnen wurde als das k_s der anderen Ester.

Hingegen verseift das Phenylacetat alkalisch tausendmal rascher als das Trimethylcarbinacetat. Diese Erscheinung ist sicher durch die Säurenatur des Phenols bedingt. Die Geschwindigkeit, namentlich der alkalischen Verseifung, geht mit der Säurestärke der Esterkomponenten deutlich parallel.¹ Das Phenylacetat nähert sich dem »Säureanhydridcharakter«.²

Das Benzylacetat ist ein Glied der folgenden genetischen Reihe:

Ester	k_s (25°)	k_a (25°)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0·00680	10·74
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	0·00654	11·8
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	—	—
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	—

Mit der Phenylsubstitution nimmt das k_s anfangs in gleicher Weise ab wie mit der Methylsubstitution. Die Konstante der alkalischen Verseifung nimmt hingegen nicht ab, sondern steigt. Der schwache Anstieg von 10·74 auf 11·8 ist das Ergebnis zweier entgegengerichteter Wirkungen. Infolge der »Raumerfüllung« des Phenyls wäre ein kleineres k_a , infolge der stärkeren Säurenatur von Benzylalkohol gegenüber Methylalkohol ein größeres k_a zu erwarten. Letzterer Einfluß überwiegt, daher der schwache Anstieg.

Die Acetate von Diphenylcarbinol und Triphenylcarbinol sind noch nicht gemessen. Wir haben ihre Messung in unser Programm aufgenommen. Vorläufig scheint festzustehen, daß das Triphenylcarbinacetat durch eine merkliche Wasserverseifung gekennzeichnet ist, für welche auch eine theoretische Begründung besteht.³

Der Einfluß der Kettenlänge des Alkyls ergibt sich aus nachstehenden Daten, die wieder den Arbeiten von Palomaa, beziehungsweise Smith und Olsson, entnommen sind.

Ester	k_s (25°)	k_a (20°)
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	0·00680	7·84
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0·00658	4·57
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0·00680	4·23
$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0·00660	3·93

¹ A. Skrabal, Monatsh. Chem. 45 (1924), 148.

² A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. Chem. 42 (1921), 34.

³ Vgl. A. Skrabal und A. Zahorka, Monatsh. f. Chem. 46 (1925), 559.

Die Konstanten der alkalischen Verseifung nehmen mit der Länge der Kette regelmäßig und asymptotisch ab. Die Konstanten der saueren Verseifung scheinen hingegen auch mit der »Paarigkeit« der Kohlenstoffatomzahl zu variieren, also der »Sägezahnregel« unterworfen zu sein. Angesichts der geringen Variationsbreite und geringen Genauigkeit der k_s -Werte kann ein solcher Schluß nur mit Vorbehalt gezogen werden, doch stünde die Erscheinung nicht vereinzelt da.

Von der saueren Veresterung¹ und der (hypothetischen) alkalischen Veresterung², wo ebenfalls Andeutungen der Sägezahnregel vorliegen, abgesehen, ist die Erscheinung mit Sicherheit bei der Reaktion zwischen RCl und KJ in absolutem Aceton von J. B. Conant und W. R. Kirner³ festgestellt worden. Ihren Messungen sind die folgenden Konstanten zweiter Ordnung (Stunde als Zeiteinheit und 50°) entnommen.

$\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$	4·0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	207
$\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	267·0	$\text{C}_6\text{C}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	29000
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·154	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	8·3
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·158	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	35·4
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{COOC}_2\text{H}_5$	0·129	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	—

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Konstanten der Chloride $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$.

Ferner ist festzustellen, daß in den aufeinanderfolgenden Geschwindigkeitskonstanten homologer Reihen auch Minima und Maxima auftreten können, was namentlich durch die Messungen von M. H. Palomaa⁴ gesichert erscheint.

Von Einfluß auf die Geschwindigkeit scheint auch der Symmetriegrad⁵ der reagierenden Molekel und insbesondere auch die Löslichkeit⁶ des reagierenden Stoffes zu sein.

Übersieht man das experimentelle Material, das auf die Frage des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit Bezug hat, so hat es den Anschein, als ob jede konstitutionelle Veränderung der reagierenden Molekel in der Regel von mehrfachen Wirkungen begleitet wäre, die in ihrer Gesamtheit durch Superposition die mit der Konstitutionsänderung verknüpfte Geschwindigkeitsänderung bestimmen.

¹ Vgl. J. J. Sudborough und J. M. Gittins, Journ. Chem. Soc. 93 (1908), 210.

² A. Skrabal, Monatsh. f. Chem. 39 (1918), 741.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924), 232. Vgl. auch H. Adkins und E. W. Adams, Journ. Amer. Soc. Chem. 47 (1925), 1368.

⁴ Annal. Acad. Scientar. Fennicae. Ser. A, Tom. 10 (1917), Nr. 16. Hier auch die übrige Literatur.

⁵ Vgl. A. Skrabal und M. Zlatewa, Zeitschr. physik. Chem. 119 (1926), 305.

⁶ Vgl. u. a. O. Dimroth, Ann. Chem. 377 (1910), 132; M. H. Palomaa, l. c., 1913, S. 39.

Die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters ist keine additive Funktion aus Alkyl und Acyl, vielmehr beeinflussen sich die beiden Esterkomponenten gegenseitig. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Verhältnisse auch bei der Veresterung so liegen. Seit den bekannten Untersuchungen von N. Menschutkin hat man vielfach geglaubt, die Alkohole nach ihrer Veresterungsgeschwindigkeit in eine allgemein gültige Reihe ordnen zu können. Vor kurzem haben aber P. Petrenko-Kritschenko, W. Bogatsky und N. Lubman¹ gezeigt, daß diese Reihe mit der Natur der Säure, mit der der Alkohol verestert, nicht nur bloß variiert, sondern sich sogar umkehren kann. Was für die Veresterungsgeschwindigkeit hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von Säurekomponente und Alkoholkomponente extramolekular gilt, gilt für die Verseifungsgeschwindigkeit intramolekular.

Zusammenfassung.

Es wurde die saure und alkalische Verseifung der Essigsäureester verschiedener Alkohole in wässriger Lösung bei 25° mit folgendem Ergebnis gemessen:

Ester	k_a	k_s
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1·57	0·00360
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	0·090	0·00758
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	82·0	0·00469
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11·8	0·00654

Die saure Verseifung wurde nach der üblichen Methode, die von Phenylacetat und Benzylacetat in an Ester gesättigter Lösung gemessen. Die alkalische Verseifung des Phenylacetats wurde mit Phenolat, die der anderen Ester mit Alkali vorgenommen.

Im Anschluß an die Experimentaluntersuchungen wurde die Frage der Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Alkoholkomponente des Esters erörtert.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem. 115 (1925), 289.