

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Tetracetylpentaerythrits

Von

Anton Skrabal, w. M. d. Akad. und Maria Zlatewa

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Jänner 1926)

Experimenteller Teil.

Vorliegende Arbeit ist als eine Vorstudie zur Lösung des vieluntersuchten Problems der Glyceridverseifung gedacht. Während die Ester des Glycerins bei ihrer Verseifung isomere Zwischenstufen durchlaufen, liefern die Ester des Pentaerythrits $C(CH_2OH)_4$ keine isomeren Zwischenprodukte, was aus der sichergestellten Gleichwertigkeit der vier Kohlenstoffvalenzen hervorgeht. Die von uns vorgenommene Verseifung des Tetracetylpentaerythrits repräsentiert daher den denkbar einfachsten Fall der stufenweisen Verseifung des Esters eines vierwertigen Alkohols und ihre Erledigung vor der Erforschung der Triacetinverseifung entspricht dem Grundsatz, zur Lösung einer Aufgabe den einfachen Fall vornehmst vorzunehmen.

Das Tetracetat des Pentaerythrits ist nach B. Tollens und P. Wigand¹ sehr leicht, in guter Ausbeute und von großer Reinheit herzustellen. Von der Reinheit unseres Präparates haben wir uns durch Vornahme der Acetylbestimmung überzeugt. Als fester Körper ist der Ester auch leicht zu dosieren. Seine Löslichkeit in Wasser von 25° ist eine genügende. Sie beträgt nach unseren Bestimmungen 0·027 Mole oder 0·108 Äquivalente pro Liter. Für kinetische Versuche ist der Ester somit ein ideales Versuchsobjekt.

Die folgenden zwei, bei 25° angestellten Versuche gelten der saueren Verseifung. Zur Analyse wurden 25 cm^3 mit Baryt und Phenolphthalein titriert. Die Berechnung der Konstante k'_{ac} erfolgte aus dem Titer T in Äquivalenten pro Liter nach:

$$k'_{ac} = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{T_\infty - T_1}{T_\infty - T_2},$$

wo die Zeitdifferenz ($t_2 - t_1$) in Minuten angegeben erscheint.

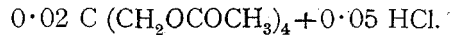
¹ Lieb. Ann. der Chemie, 265 (1891), 316.

1. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'_{ae}$
—	0.05128	0.05672	—
534	0.05752	0.05048	0.949
1343	0.07036	0.03764	0.948
879	0.07680	0.03120	0.927
588	0.08044	0.02756	0.918
1426	0.08736	0.02064	0.880
2774	0.09676	0.01124	0.951
1520	0.09972	0.00828	0.878
2845	0.10348	0.00452	0.924
2928	0.10560	0.00240	0.939
∞	0.10800	—	—
			Mittel. .0.923

2. Versuch.



$t_2 - t_1$	T	$T_\infty - T$	$10^4 k'_{ae}$
—	0.05040	0.07828	—
290	0.05552	0.07316	1.010
310	0.06080	0.06788	1.053
1250	0.07776	0.05092	0.998
1020	0.08812	0.04056	0.969
420	0.09164	0.03704	0.938
1100	0.09912	0.02956	0.891
1440	0.10692	0.02176	0.923
1415	0.11284	0.01584	0.974
1450	0.11708	0.01160	0.933
1425	0.12012	0.00856	0.926
1505	0.12252	0.00616	0.948
1740	0.12440	0.00428	0.909
1080	0.12528	0.00340	0.925
∞	0.12868	—	—
			Mittel. .0.953

Neben deutlichen Versuchsfehlern lassen die Äquivalentkonstanten vielleicht ein geringes Gefälle erkennen. In groben Zügen ist aber k_{ae} wie bei der Triacetinverseifung konstant. Das war nach allen bisherigen Erfahrungen zu erwarten.

Bringen wir auf den natürlichen Logarithmus und reduzieren auf die Einheitskonzentration der Katalysatorsäure, so folgt als Mittel aus beiden Messungen:

$$k_{ae} = 0.00432.$$

Dieses k_{ae} ist zugleich die konstante Gruppengeschwindigkeit κ , mit welcher das Acetyl aus den vier Estern des Pentaerythrits herausverseift. Die vier Konstanten der Stufenverseifung sind daher:

$$k_1 = 4 \kappa = 0.01728$$

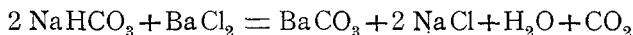
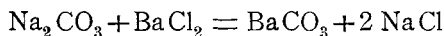
$$k_2 = 3 \kappa = 0.01296$$

$$k_3 = 2 \kappa = 0.00864$$

$$k_4 = \kappa = 0.00432.$$

Die alkalische Verseifung wurde mit Soda vorgenommen. Temperatur und Zeiteinheit sind dieselben wie bei der saueren Verseifung. Die angewandten 0.015 Mole Ester wurden in 950 cm^3 Wasser in der Wärme gelöst, die Lösung auf 25° gekühlt und mit der Sodalösung auf 1000 cm^3 aufgefüllt. Nach dem Durchmischen wurde die erste Probe (50 cm^3) gezogen.

Die Fixierung der Lösung erfolgte mit $BaCl_2$ -Lösung nach:¹



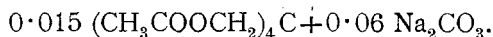
und die Analyse durch Titration des Bariumcarbonatniederschlags. Unter V findet sich sein Äquivalent in Kubikzentimetern 0.1 norm. HCl.

Die Berechnung der Äquivalentkonstante k_{ae} erfolgte nach der Gleichung:²

$$k_{ae} = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ a \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right\},$$

wo $a = 0.06$ die Anfangskonzentration des Na_2CO_3 und des Esters in Äquivalenten und $(a - x)$ die laufende Äquivalentkonzentration ist.

3. Versuch.



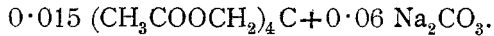
$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^3 k_{ae}$
—	54.16	0.04832	—
5	52.83	0.04566	3.1
10	50.72	0.04144	3.7
50	46.03	0.03206	3.3
40	43.94	0.02788	3.5
40	42.35	0.02470	3.9
60	40.87	0.02174	3.5

Mittel.. 3.5

¹ A. Skrabal und M. Baltadschiewa, Monatshefte für Chemie, 45 (1924), 95.

² A. Skrabal und E. Singer, Monatshefte für Chemie, 40 (1919), 363.

4. Versuch.



$t_2 - t_1$	V	$a - x$	$10^3 k_{ac}$
—	52.00	0.04400	—
10	50.58	0.04116	2.7
10	49.20	0.03840	3.5
20	47.16	0.03432	3.7
20	46.05	0.03210	2.7
40	43.90	0.02780	3.6
40	42.55	0.02510	3.3
60	40.92	0.02184	3.6
60	39.75	0.01950	3.6
120	38.29	0.01658	3.3
			Mittel.. 3.33

Die Äquivalentkonstanten sind so gut wie konstant, das Acetyl verseift aus allen vier Estern mit derselben Gruppengeschwindigkeit α . Rechnet man letztere unter Benutzung von $6 \cdot 10^{-11}$ für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure auf $[\text{OH}'] = 1$ um, so folgt als Mittel aus beiden Messungen:

$$\alpha = \frac{3 \cdot 42 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 10^{-11}}{10^{-14}} = 20.5.$$

Hieraus folgt für die vier Konstanten der alkalischen Stufenverseifung:

$$\begin{aligned} k_1 &= 4 \alpha = 82.0 \\ k_2 &= 3 \alpha = 61.5 \\ k_3 &= 2 \alpha = 41.0 \\ k_4 &= \alpha = 20.5. \end{aligned}$$

Würde man statt mit Soda in konzentrierter Lösung mit Lauge in verdünnter Lösung verseift haben, so hätte man voraussichtlich ein etwas größeres α gefunden. Nach zahlreichen Messungen aus unserem Institute mit Methylacetat und Äthylacetat einerseits, $0.05 \text{Na}_2\text{CO}_3$ pro Liter andererseits ist die in diesen Lösungen gefundene Konstante rund 1.3 mal kleiner als die Konstante, die man bei der Verseifung mit Natron findet. Läßt man dieses Verhältnis auch für Pentaerythritacetat gelten, so würde die Verseifung des letzteren mit Natron vermutlich

$$\alpha = 26.6$$

ergeben haben.

Theoretischer Teil.¹

Nach vielfachen Untersuchungen² ist das vereinfachende Konstantenverhältnis oder die Konstanz der Gruppengeschwindigkeit bei der sauren und alkalischen Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole wenigstens annäherungsweise erfüllt.

Das findet fürs erste darin seine Begründung, daß die Geschwindigkeit der Esterverseifung mit der Natur der Alkoholkomponente — verglichen mit den Verhältnissen bei der Ätherhydrolyse — nur wenig variiert.

Die folgende Zusammenstellung zeigt einige Werte von k_s und k_a der Acetate verschiedener primärer und sekundärer Alkohole für 25°. Bei mehrwertigen Alkoholen wurden die Werte für das Monacetat genommen, beim Pentaerythrit die Äquivalentkonstante.

Alkohol	k_s	k_a
Methylalkohol	0·00680	10·74
Äthylalkohol	0·00658	6·46
Isopropylalkohol	0·00360	1·57
Äthylenglykol	0·00470	J. Meyer ³ 16·3
»	0·00485	M. H. Palomaa ⁴ —
Glycerin	0·00420	J. Meyer ³ 17·2
»	—	20·4 L. Smith ⁶
Pentaerythrit	0·00432	20·5

Die k_s -Werte der mehrwertigen Alkohole sind innerhalb der Versuchsfehler und der aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen (Konzentration des Esters und der Katalysatorsäure) fließenden Differenzen so gut wie gleich, ein Unterschied ist mit einiger Sicherheit jedenfalls nicht festzustellen. Alle Werte fallen ferner zwischen die Koeffizienten für Äthylalkohol einerseits, Isopropylalkohol andererseits. Obwohl also die mehrwertigen Alkohole — bis auf die mittelständige Gruppe des Glycerins — primär sind, verseifen ihre Ester sauer langsamer als das Acetat des

¹ Von A. Skrabal.

² Vgl. u. a. A. C. Geitel, Journ. prakt. Chem., [2] 55 (1897), 417, 429; 57 (1898), 113.

R. Kremann, Monatsh. f. Chem., 27 (1906), 607.

Jul. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochemie, 13 (1907), 186, 485; Zeitschr. f. physik. Chem., 66 (1909), 81.

H. S. Taylor, Medd. K. Weten, Nobelinst., 2 (1913), Nr. 34; Centralbl., 1913, II, 1547.

E. Yamasaki, Journ. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 1455.

³ Zeitschr. Elektrochem., 13 (1907), 186 und 485; Zeit. physik. Chem., 66 (1909), 81.

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

⁵ Zeitschr. physik. Chem., 67 (1909), 257.

⁶ Dasselbst, 102 (1922), 54.

primären Äthylalkohols, eine Erscheinung, die augenscheinlich auf die größere Raumerfüllung bei den mehrwertigen Alkoholen und ihren Estern zurückzuführen ist.

Auch die k_a -Werte der mehrwertigen Alkohole sind innerhalb der Versuchsfehler gleich, sie sind aber — unbeschadet der Raumerfüllung — selbst größer als das k_a des Methylacetats. Das ist zweifellos auf die stärkere Säurenatur der mehrwertigen Alkohole zurückzuführen. Raumerfüllung verzögert, der Säurecharakter der Esterkomponenten beschleunigt die Verseifung. Bei der saueren Verseifung überwiegt in der Regel der erstere, bei der alkalischen Verseifung der letztere Einfluß. Das gilt sowohl hinsichtlich der Säurekomponente¹ als auch der Alkoholkomponente² des Esters.

Das vereinfachende Konstantenverhältnis oder die Konstanz der Gruppengeschwindigkeit stellt nach R. Wegscheider³ einen Grenzfall vor, der bei den Acetaten der angezogenen mehrwertigen Alkohole annähernd erreicht erscheint. Nach demselben Autor⁴ bedingen mäßige Differenzen in den Gruppengeschwindigkeiten auch nur unbedeutende Abweichungen vom einfachen Reaktionsablauf. Die Ursachen der angenäherten Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten sollen diskutiert werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Estern der mehrwertigen Alkohole mit identischen Gruppen. Bezeichnen die α die Gruppengeschwindigkeiten, so wird für das Acetat des Äthylenglykols

$$k_1 = 2 \alpha_1$$

$$k_2 = \alpha_2$$

und entsprechend für das Acetat des Pentaerythrits

$$k_1 = 4 \alpha_1$$

$$k_2 = 3 \alpha_2$$

$$k_3 = 2 \alpha_3$$

$$k_4 = \alpha_4$$

gelten müssen, wo für jeden der beiden Alkohole die indizierten α im allgemeinen verschieden sind. Aus den bisher gewonnenen Regeln der Ester- und Ätherverseifung werden sich aber Aussagen über die relativen Werte der α machen lassen.

Zunächst ist die Verseifungsgeschwindigkeit von der Raumerfüllung und von der Säurestärke der Esterkomponenten — da es sich immer um Acetate handelt — also von der Raumerfüllung und der Säurestärke der Alkoholkomponente abhängig.

¹ Siehe A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 45 (1924), 141, insbes. 148.

² Siehe die gleichzeitig erscheinende Arbeit von A. Skrabal u. A. Hugetz.

³ Monatshefte für Chemie, 36 (1915), 481.

⁴ 29 (1908), 98.

Bleiben wir der Einfachheit halber beim Äthylenacetat, so ist infolge der Raumerfüllung der Acetylgruppen, die in der Regel die Esterverseifung verzögert,¹ die Relation $\kappa_1 < \kappa_2$ zu erwarten.

Entgegengesetzt ist die Relation, die aus der Säurestärke der Alkoholkomponenten fließt. Bezeichnet δ_1 die Säurestärke des Äthylenglykols nach der ersten Dissoziationsstufe und δ_e die elektrolytische Dissoziationskonstante des Monacetats des Glykols, so ist für κ_1 das δ_e , für die zweite Gruppenkonstante κ_2 der Wert von $0.5 \delta_1$ maßgebend. Die beiden Dissoziationskonstanten sind meines Wissens noch nicht gemessen worden, sie sind aber jedenfalls sehr klein. Aus dem bekannten Befunde, wonach die acetylierten Oxycarbonsäuren stärkere Säuren sind als die freien Oxycarbonsäuren, wird man auf $\delta_e > 0.5 \delta_1$ schließen dürfen. Hieraus folgt aber $\kappa_1 > \kappa_2$.

Sowohl die Wirkung der Raumerfüllung als auch die Säurebeeinflussung ist gering. Erstere deshalb, weil sie in der γ -Position zum verseifenden Äthersauerstoff statthat, letztere deshalb, weil δ_e und $0.5 \delta_1$ sehr klein sind. Beide Einflüsse sind überdies entgegengesetzt gerichtet, so daß sie sich wenigstens teilweise kompensieren. Hieraus folgt zunächst die ungefähre Gleichheit von κ_1 und κ_2 des Äthylenacetats. Weil aber bei der sauren Esterverseifung in der Regel der Raumeinfluß, bei der alkalischen in der Regel der Säureeinfluß überwiegt, so wird man vielleicht bei der ersteren ein $\kappa_1 < \kappa_2$, bei der letzteren ein $\kappa_1 > \kappa_2$ erwarten dürfen. Die Unterschiede sind aber sicher nur sehr unbedeutend, woraus sich der einfache Reaktionsablauf ergibt.

Die gemachten Überlegungen gelten nur unter der Voraussetzung, daß das Glykolmonacetat im Zuge des Verseifungsvorganges als undissoziierter Esteralkohol auftritt. Bei der Kleinheit von δ_e ist das selbst bei der alkalischen Verseifung der Fall.

Bei den Estern der viel stärker sauren symmetrischen Dicarbonsäuren tritt hingegen nur bei der sauren Verseifung die Zwischenstufe als undissoziierte Estersäure auf. Hier ist — wenn δ_1 die Dissoziationskonstante der Dicarbonsäure nach der ersten Stufe und δ_e die der Estersäure bedeutet — $\delta_e \leq 0.5 \delta_1$ oder in genügender Annäherung² $\delta_e = 0.5 \delta_1$, woraus, was den Säureeinfluß anlangt, $\kappa_1 = \kappa_2$ folgt. Die Raumwirkung ist in Hinblick auf die geringe Raumerfüllung der einfachen Alkyle beim Vollester und Halbestern ungefähr dieselbe, so daß sich ebenfalls $\kappa_1 = \kappa_2$ ergibt. Die einfachen Ester der symmetrischen Dicarbonsäuren zeigen daher bei der sauren Verseifung in der Regel den einfachen Reaktionsablauf.

¹ Wird die Raumerfüllung durch Alkyle in der Alkoholkomponente des Esters hervorgerufen, so kann der Ester hinsichtlich der sauren Verseifung »ätherartig« werden, und dann führt die Raumerfüllung zu einer Beschleunigung der Verseifung. Vgl. A. Skrabal und A. M. Hugetz, loc. cit.

² R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16 (1895), 153.

Ganz anders liegt die Sache bei der alkalischen Verseifung dieser Ester, wo das Anion der Estersäure als Zwischenstufe auftritt. Aus den Raumverhältnissen folgt hier zwar die angenäherte Gleichheit von κ_1 und κ_2 , aus dem Säureeinfluß aber eine weitgehende Verschiedenheit der beiden Gruppenkonstanten. Bezeichnen wieder ∂_1 , ∂_2 und ∂_e die beiden Dissoziationskonstanten der Dicarbonsäure und die der Estersäure, so ist für κ_1 der Wert von ∂_e maßgebend, für κ_2 der Wert von $2 \partial_2$.¹ Weil in genügender Annäherung $\partial_e = 0.5 \partial_1$, so muß κ_1 gegenüber κ_2 umso größer sein, je größer $0.5 \partial_1$ gegenüber $2 \partial_2$ ist. Da bei der alkalischen Verseifung der Säureeinfluß gegenüber dem der Raumerfüllung überwiegt, der Säureeinfluß aber in Ansehung der hohen Werte von $0.5 \partial_1$ und $2 \partial_2$ sehr bedeutend ist, so folgt hieraus und aus $0.5 \partial_1 > 2 \partial_2$ die starke Abweichung der alkalischen Verseifung der Dicarbonsäureester vom einfachen Reaktionsablauf.

Diese starke Abweichung oder die Langsamkeit der alkalischen Verseifung der Esteranionen gegenüber der raschen der Neutralester hat zuerst J. H. van t'Hoff, dann E. Fischer und später namentlich Jul. Meyer auf die Coulomb'schen Kräfte zurückzuführen versucht.² In der Tat folgt sie aber aus dem wiederholt festgestellten Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der alkalischen Esterverseifung und der Säurestärke der Esterkomponenten. Der Oxalsäuremethylester verseift mit Alkali darum sehr viel rascher als das Esteranion der Oxalsäure, weil er sich von einer sehr viel stärkeren Säure herleitet als letzteres. Wo — wie beim Methylester der Diacetylweinsäure³ — die Stärke der Säure des Neutralesters und die des Esteranions ungefähr gleich ist, verseift auch das Methyl aus dem Neutralester mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit wie aus dem Esteranion, trotz der elektrostatischen Wirkungen.

Die Coulomb'schen Kräfte spielen zwar in der Kinetik auch eine Rolle, ihre Wirkung ist aber von einer ganz anderen Größenordnung. Letztere ist dieselbe wie die der »Neutralsalzwirkung« oder — wie man richtiger sagen soll — »Elektrolytwirkung«. Diese Auffassung habe ich bereits vor acht Jahren geäußert,⁴ und die neuere Entwicklung der Ionentheorie, namentlich durch P. Debye und E. Hückel, hat sie bestätigt.

Neben der Wirkung der Raumerfüllung und der Säurewirkung der Esterkomponenten sind noch zwei weitere Wir-

¹ Die Faktoren 0.5, beziehungsweise 2 folgen sowohl aus kinetischen, wie statischen als auch statistischen Überlegungen. Vgl. E. Q. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 1503; A. Skrabal und G. Muhry, Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 47; J. N. Brønsted und K. Pedersen, Zeitschr. physik. Chem., 108 (1924), 185.

² Literatur bei R. Wegscheider, Monatsh. f. Chem., 36 (1915), 471.

³ A. Skrabal und L. Mehr, Dasselbst. 43 (1922), 645.

⁴ A. Skrabal, Dasselbst. 39 (1918), 741.

kungen für die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmend. Eine Häufung der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel wirkt beschleunigend, ein hoher Symmetriegrad der verseifenden Molekel verzögernd auf die Gruppengeschwindigkeit der Verseifung.

Das folgt insbesondere aus der sauren Hydrolyse der Äther. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Gruppengeschwindigkeit der ersten Stufe der sauren Verseifung bei 25° für eine Anzahl von Äthern:¹

$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Sehr klein	$4 \cdot 68 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 0 \cdot 10^3$

Mit der Zahl der in die Methanmolekel eingeführten Äthoxyle steigt die Gruppengeschwindigkeit anfangs sehr beträchtlich, um mit der Einführung des vierten Äthoxyls wieder zu fallen. Zweifellos ist die relative Langsamkeit der Hydrolyse des Orthokohlensäureäthers mit dem hohen Symmetriegrad und der damit verbundenen Stabilität seiner Molekel erklärt.

Der anfängliche starke Anstieg ist nur zu einem Teil auf die Häufung der reaktionsfähigen Gruppen zurückzuführen, zu einem anderen auf die fortschreitende Dehydrierung des die Äthersauerstoffe tragenden Kohlenstoffatoms, mit welcher die Geschwindigkeit der Ätherhydrolyse wächst.

Die folgende Reihe ist aber frei von diesem Einfluß und zeigt dennoch das gleiche Bild:

$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Klein	$7 \cdot 5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 3 \cdot 10^5$	$3 \cdot 0 \cdot 10^3$

Hier ist der anfängliche Anstieg wesentlich geringer, der schließliche Abfall aber noch deutlicher.

Daß die Reaktionsfähigkeit rascher als der Zahl der reaktionsfähigen Gruppen entsprechend ansteigt, ist aus sterischen Gründen verständlich, ebenso die kinetische Stabilität hochsymmetrischer Gebilde. Der stabilisierende Einfluß der Symmetrie ergibt sich besonders deutlich aus der Geschwindigkeit der Hydrolyse der Acetale des Pentaerythrits.²

Der Häufungseinfluß und der Symmetrieeinfluß muß sich auch bei der Esterverseifung geltend machen, nur in sehr viel geringerem Ausmaße, weil die Geschwindigkeitskonstanten der Esterverseifung im allgemeinen weniger differenziert sind als

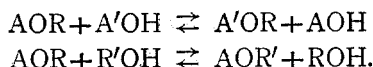
¹ Siehe A. Skrabal und Mitarbeiter, Zeitschr. physik. Chem., 99 (1921), 290 und 111 (1924), 98; Monatsh. f. Chem., 42 (1921), 9; 45 (1924), 13, 19 und 95.

² Siehe A. Skrabal und M. Zlatewa, Zeitschr. physik. Chem., 119 (1926), 305.

die der Ätherhydrolyse. Was den Häufungseinfluß anlangt, so kommt noch hinzu, daß letzterer bei den angezogenen Äthern deshalb so bedeutend ist, weil die reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel geminal gebunden erscheinen, also dichter gepackt sind als die Acetylene in den Estern unserer mehrwertigen Alkohole, welche Ester die reaktionsfähigen Gruppen an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden haben.

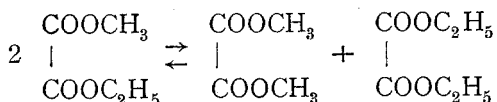
Was diese beiden Einflüsse betrifft, so folgt für das Äthylen-diacetat aus dem Häufungseinfluß $\kappa_1 > \kappa_2$, aus dem Symmetrieeinfluß $\kappa_1 < \kappa_2$, da das Diacetat von höherem Symmetriegrad ist als das Monacetat. Beide Einflüsse sind also nicht nur gering, sondern überdies auch entgegengesetzt gerichtet, woraus abermals die angenäherte Gleichheit von κ_1 und κ_2 hervorgeht.

Endlich ist noch ein letztes Moment in Erwägung zu ziehen. Es ist dies die Erscheinung der »Umesterung«. Werden Acyle mit A , Alkyle mit R bezeichnet, so versteht man darunter Reaktionen vom Typus:



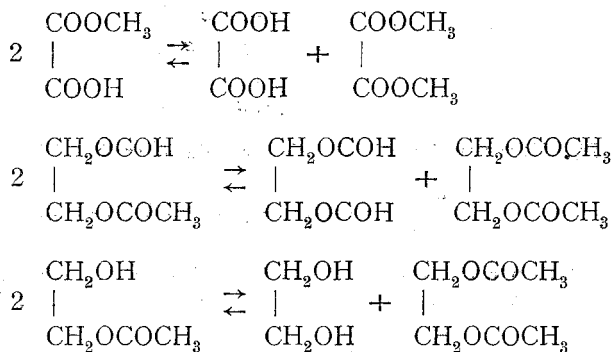
Die Umesterung, über welche eine reichhaltige Literatur¹ vorliegt, ist ein der Esterverseifung vollkommen analoger Vorgang. Sie wird gleich letzterem sowohl durch Säuren als auch durch basische Stoffe (Ätzkalien, Alkalicarbonate, Alkoholate) katalytisch beschleunigt. Die saure Umesterung durch Alkohol wurde vor kurzem von B. Dasannacharya und J. J. Sudborough² auch kinetisch verfolgt.

Bei den Estern mehrwertiger Säuren und Alkohole wird die Mannigfaltigkeit der Umesterungserscheinungen noch durch die folgenden, an der Oxalsäure und am Glykol exemplifizierten Reaktionstypen vermehrt:



¹ Siehe hierüber bei A. Skrabal, *Monatsh. f. Chem.*, 39 (1918), 759 und ferner: A. Wiens, *Ann. Chem.*, 253 (1889), 289; L. Henry, *Bull. Acad. roy. Belgique*, 1902, 445 nach *Ch. Centralbl.*, 1902, II, 928; L. Claisen, *Ber.*, 20 (1887), 646; T. Purdie, *Ber.*, 20 (1887), 1554; C. A. Bischoff u. A. v. Hendenström, *Ber.*, 35 (1902), 3431; F. Goldschmidt, *Zeitschr. Elektrochem.*, 10 (1904), 221; T. Purdie und W. Marshall, *Journ. Chem. Soc.*, 53 (1887), 391; E. Emmet Reid, *Amer. Chem. Journ.*, 45 (1911), 479; B. T. Brooks und J. Humphrey, *Journ. Ind. Engin. Ind.*, 9 (1917), 750 nach *Centralbl.*, 1918, II, 910; T. S. Patterson und C. Dickinson, *Chem. Soc. Proc.*, 17 (1901), 4; E. Fischer und M. Bergmann, *Ber.*, 52 (1919), 830; J. J. Sudborough und D. D. Karvé, *Journ. Indian Inst. of Science*, 5 (1922) 1 nach *Chem. Centralbl.*, 1923, I, 295.

² *Journ. Indian. Inst. of Sci.*, 4 (1921), 181 und *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 46 (1924), 1627.



Vor einiger Zeit hat M. Bergmann aus dem Nachlasse von E. Fischer eine Reihe von Arbeiten¹ veröffentlicht, die sich mit obigen Umesterungserscheinungen befassen. E. Fischer betont nicht nur das Statthaben dieser Reaktionen und die Leichtigkeit ihrer katalytischen Beschleunigung, sondern insbesondere auch ihre Umkehrbarkeit. Hierzu möchte ich bemerken, daß ich einige Zeit vorher diese Reaktionen und ihre Reversibilität sowohl aufgezeigt als auch den numerischen Wert ihrer Gleichgewichtskonstanten aus den Konstantenverhältnissen der Stufenverseifung und Stufenveresterung hergeleitet habe.²

Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Umesterungsreaktionen unter den Bedingungen der meßbaren saueren und alkalischen Verseifung in wässrigem Medium mit einer derartigen Geschwindigkeit verlaufen, daß sie in die Stufenverseifung mit hineinspielen. Immerhin sollte die Möglichkeit ihres Verlaufes in Betracht gezogen werden. Ob sie tatsächlich in merklichem Ausmaße bei der Verseifung statthaben, wird ein Ausbau der Analysenmethode³ zu zeigen vermögen.

Ein Stattfinden der Umesterungsreaktionen würde den einfachen Reaktionsablauf nicht stören, sondern ihn vielmehr begünstigen.

Um das zu zeigen, betrachten wir die folgenden Simultanreaktionen zwischen Diacetat D, Monacetat M, Glykol G und Essigsäure A, welche Buchstaben gleichzeitig auch die laufenden Konzentrationen dieser Stoffe bedeuten sollen:



Bezeichnen k_1 und k_2 die Konstanten der Stufenverseifung, x , y und z die Umsatzvariablen der drei Reaktionen und a die Anfangskonzentration des Diacetats, das zur Reaktion gebracht werden soll, so ist:

¹ Emil Fischer mit M. Bergmann, H. Bärwind, E. Pfähler und F. Brauns, Ber. Chem. Ges., 53 (1920), 1589, 1606, 1621 und 1634.

² Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

³ Siehe A. Skrabal, Dasselbst, 37 (1916), 137 und J. P. Treub, Journ. de Chim. phys., 16 (1918), 107.

$$\left. \begin{aligned} D &= a-x+z \\ M &= x-y-2z \\ A &= x+y \\ G &= y+z \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Titerzunahme bei gegebener Azidität ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k_1(a-x+z) + k_2(x-y-2z). \quad (5)$$

Führen wir in diese Gleichung die Beziehung $k_1 = 2k_2 = 2k$ ein, welche, unserer Voraussetzung nach, wenigstens angenähert gilt, so resultiert:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = k[2a - (x+y)], \quad (6)$$

also der einfache Reaktionsablauf, unabhängig von z und damit von der Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion (3).

Das kann nicht befremden, denn die Reaktion (3) ist von keiner »Säure-tönung« begleitet, ihr Verlauf vermag daher an $d(x+y)/dt$ nichts zu ändern, wenn das Acetyl aus D und M mit der gleichen Gruppengeschwindigkeit herausverseift.

Wenn aber k_1 und k_2 merklich verschieden sind, so wird auch hierdurch an dem Reaktionsablauf nicht viel geändert. Um dies zu zeigen, nehmen wir den extremsten Fall als gegeben an. Wir wollen voraussetzen, daß sich das Umesterungsgleichgewicht mit überragender Geschwindigkeit einstelle. Alsdann ist

$$\frac{M^2}{GD} = \frac{(x-y-2z)^2}{(a-x+z)(y+z)} = K \quad (7)$$

während des ganzen Reaktionsverlaufes konstant.

Wie ich früher gezeigt habe,¹ besteht zwischen der Konstante K des »Esteralkoholgleichgewichtes« und den Konstantenverhältnissen $n = k_1 : k_2$ der Stufenverseifung und $n' = k_1' : k_2'$ der Stufenveresterung die Beziehung:

$$K = nn' \quad (8)$$

Das K ist eine Gleichgewichtskonstante, sein Wert daher ein gegebener. Er beträgt im vorliegenden Fall $K = 4$. Setzen wir dieses K in (7) ein, so folgt für die Umsatzvariable z der raschen Reaktin (3):

$$z = \frac{(x+y)^2}{4a} - y. \quad (9)$$

Innerhalb der Beziehung $nn' = 4$ kann sowohl n als auch n' jeden beliebigen, zwischen 0 und ∞ gelegenen Wert haben. Den Reaktionsverlauf für diese beiden Grenzfälle wollen wir berechnen.

Der Grenzfall $n = \infty$ folgt aus $k_2 = 0$. Dann ist aber auch $y = 0$ und

$$z = \frac{x^2}{4a}. \quad (10)$$

Essigsäure wird nur nach Reaktion (1) gebildet, und die Titerzunahme mit der Zeit ist daher

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 39 (1918), 741.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x-z)$$

oder nach Einsetzung von (10):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{(2a-x)^2}{4a}. \quad (11)$$

Das ist aber die Form einer bimolekularen Reaktion. Die bimolekulare Rechnung wird konstante, die monomolekulare fallende Koeffizienten ergeben. Daß keine echte Reaktion zweiter Ordnung vorliegt, wird sich darin zeigen, daß die nach dem gewöhnlichen Ansatz berechneten bimolekularen Koeffizienten von der Anfangskonzentration a nicht unabhängig sind. Die wahre Geschwindigkeitskonstante k_1 ist wie die einer monomolekularen Reaktion von der Dimension einer reziproken Zeit.

Der Grenzfall $u = 0$ folgte aus $k_1 = 0$. Alsdann ist auch $x = 0$ und nach (9)

$$z = \frac{y^2}{4a} - y. \quad (12)$$

Essigsäure wird nur nach Reaktion (2) gebildet, und die Titerzunahme beträgt

$$\frac{dy}{dt} = -k_2 (y+2z)$$

oder nach Einsetzung von z aus (12):

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k_2}{2a} (2a-y)y. \quad (13)$$

Das ist die Form einer autokatalytisch beschleunigten monomolekularen Reaktion, die einfache monomolekulare Rechnung wird ansteigende Koeffizienten ergeben. Die wahre Geschwindigkeitskonstante k_2 ist wieder von der Dimension einer reziproken Zeit.

Das allgemeine Bild der Reaktion ist also dasselbe, ob Umesterung statthab oder nicht: Der nach Äquivalenten berechnete Koeffizient ist für $k_1 = 2k_2$ konstant, er fällt für $k_1 > 2k_2$ und steigt für $k_1 < 2k_2$. Für ein angenähertes $k_1 = 2k_2$ oder $\nu_1 = \nu_2$ wird die Abweichung vom einfachen Reaktionsablauf nur unbedeutend sein. Statthabende Umesterung wird den Gang der Koeffizienten mäßigen müssen.

Der Fall $k_1 = 2k_2$ ist auch hinsichtlich der unter gleichzeitiger Umesterung verlaufenden Stufenverseifung ein ausgezeichneter. Führen wir nämlich dieses Konstantenverhältnis in die für die Simultankonzentrationen der Stufenverseifung geltenden Gleichungen ein,¹ so folgt aus letzteren in unserer Bezeichnungsweise:

$$\frac{M^2}{GD} = 4. \quad (14)$$

Damit ist gesagt, daß für $k_1 = 2k_2$ die im Zuge der Stufenverseifung entstehenden Stoffe in Konzentrationen auftreten, welche der Gleichgewichtsbedingung der Umesterungsreaktion von vorherhin Genüge leisten.

Während bei rascher Umesterungsgeschwindigkeit die Umesterungsreaktion im Zuge der Stufenverseifung bei $k_1 \sim 2k_2$ statthaben kann, muß sie bei $k_1 = 2k_2$ infolge der Lage des Umesterungsgleichgewichtes ausbleiben. Das vereinfachende Konstantenverhältnis $k_1 = 2k_2$ ist, wenn man so sagen darf, das zweckmäßigste, es führt direkt und damit auf dem kürzesten Weg zum Gleichgewichte. Daß es auch das unveränderlichste ist, habe ich schon seinerzeit dargetan.

¹ A. Skrabal, Monatshefte für Chemie, 37 (1916), 137, die Gleichungen 36 und 37 auf p. 147.

Mannigfaltiger als beim Glykolacetat sind die Umesterungserscheinungen bei den Essigsäureestern des Pentaerythrits. Sie sind hier analog geartet wie bei den gechlorten Methanen, an welchen F. Martin und O. Fuchs¹ die Theorie entwickelt haben. An dem einfachen Reaktionsablauf vermögen sie aber nichts zu ändern.

Was die die Verseifung beeinflussenden Momente — Raumerfüllung, Säureeinfluß, Häufungseinfluß und Symmetriegrad — anlangt, werden diese auch beim Pentaerythritacetat in ihrer Wirkung sich gegenseitig kompensieren und derart zur angenäherten Gleichheit der vier κ führen.

Verglichen mit den Verhältnissen beim Äthylendiacetat wird die Wirkung der Raumerfüllung eine geringere sein, weil sie in β -Position zum Äthersauerstoff statthat, Säureeinfluß, Häufungseinfluß und Symmetriegrad werden sich etwas stärker geltend machen.

Für das Studium der vier Einflüsse sind die Ester des Pentaerythrits ein ganz besonders geeignetes Versuchsobjekt. Die vier Acetate dieses Alkohols sind voraussichtlich alle fest und durch Krystallisation leicht zu reinigen, zum Unterschied von dem flüssigen Halbester des Äthylenglykols, bei welchem die Möglichkeit der Umesterung im Zuge der Reinigungsoperationen besteht. Aus den Anfangsgeschwindigkeiten der vier Acetate des Pentaerythrits müßen sich aber die Werte κ_1 , κ_2 , κ_3 und κ_4 mit genügender Genauigkeit und Sicherheit ermitteln lassen. Wir haben die Darstellung und Verseifung der vier Acetate in unser Arbeitsprogramm aufgenommen.

Wesentlich komplizierter liegen die Dinge bei den Estern von mehrwertigen Alkoholen mit ungleichen Gruppen. Hierher gehört vor allem das Glyzerin. Die Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf der Triglyzeridverseifung hat R. Wegscheider² entwickelt. Bezeichnen die κ die Gruppengeschwindigkeiten, die Indexe 1, 2, 3 die Verseifungsstufe, die Strichlierung des κ die Verseifung von der sekundären Alkoholgruppe und der Strich über dem κ die Verseifung aus einem unsymmetrischen Esteralkohol, so lauten diese Bedingungen:

$$\begin{aligned} 2 \kappa_1 + \kappa_1' &= 3 \kappa \\ 2 \kappa_2 &= \bar{\kappa}_2 + \bar{\kappa}_2' = 2 \kappa \\ \bar{\kappa}_3 &= \kappa_3' = \kappa. \end{aligned}$$

Die aus den oben dargelegten Einflüssen sich ergebenden Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf sind hinsichtlich

¹ Zeitschr. Elektrochem., 27 (1921), 150. Siehe hierzu R. Wegscheider Ebenda. 28 (1922), 99.

² Monatsh. f. Chem., 29 (1908), 83 und 233. Vgl. auch R. Wegscheider, Zeitschrift f. physik. Chem., 35 (1901), 513 und Monatsh. f. Chem. 21 (1900), 693.

der identischen Gruppen auch bei den Glyceriden sehr wahrscheinlich erfüllt.¹ Bei den Glyceriden tritt aber noch die Ungleichheit der Alkoholgruppen des Glycerins als ein bestimmendes Moment hinzu.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen verseifen — sauer und alkalisch — die Acetate sekundärer Alkohole wesentlich langsamer als die der primären. Das gilt sowohl für die einfachen Ester als auch für die Ester mit gehäuften Acetylgruppen, wie aus folgenden, für 25° geltenden Gruppengeschwindigkeiten hervorgeht:

Ester	k_s	k_a
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	0·00658	6·46
$\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	0·00360	1·57
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CH}_2$	0·00402	476·0
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CHCH}_3$	0·00325	48·0

Der Unterschied ist bei der alkalischen Verseifung gewaltig, bei der saueren geringer, aber immer noch wesentlich. Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß auch bei der Glyceridverseifung die κ' wesentlich kleiner sind als die κ , und daß daher die Wegscheider'schen Bedingungen für den einfachen Reaktionsablauf der Glyceridverseifung nicht erfüllt sind. Indem E. Yamasaki² den von ihm gefundenen einfachen Reaktionsablauf der saueren Glyceridverseifung auf die Gleichheit von κ und κ' zurückführt, auf welche Gleichheit er aus den Ergebnissen der Messungen von A. de Hemptine³ und R. Löwenherz,⁴ wonach die saure Verseifung der Ester derselben Carbonsäure und verschiedener Alkohole von der Natur der letzteren unabhängig sein soll, schließt, stützt er sich auf ein unzulängliches Versuchsmaterial und einen durch neuere Messungen widerlegten Satz.

Nimmt man an, daß die Glyceride, wie hinsichtlich der Absolutwerte von k_s und k_a , auch hinsichtlich des Verhältnisses primär: sekundär in der Mitte zwischen den einfachen Acetaten und den Geminolacetaten gelegen sind, so ergeben sich die Relationen:

	Sauere Verseifung	Alkalische Verseifung
$\kappa' : \kappa$	0·665	0·156

Diese Verhältniszahlen können natürlich keinen Anspruch auf ziffermäßige Richtigkeit erheben, sie sind lediglich Zahlen, die aus

¹ Das heißt: Es ist angenähert $\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3 = \kappa$ und ebenso angenähert $\kappa'_1 = \kappa'_2 = \kappa'_3 = \kappa'$.

² Journ. Amer. Chem. Soc., 42 (1920), 1455.

³ Zeitschr. f. physik. Chem., 13 (1894), 561.

⁴ Ebenda. 15 (1894) 389.

Analogiegründen einigermaßen wahrscheinlich sind, jedenfalls aber wahrscheinlicher als $\kappa' : \kappa = 1$.

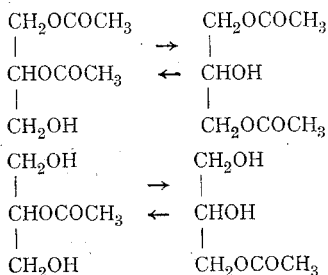
Indem die Acetylen der primären Gruppen rascher verseifen, als die der sekundären, nimmt im Zuge der Triglyzeridverseifung die Zahl der reaktionsträgen Gruppen im Verhältnis zur Zahl der reaktionsfähigeren zu, und die nach Äquivalenten berechneten Koeffizienten sollten daher einen fallenden Gang zeigen, der bei der alkalischen Verseifung stärker ausgeprägt sein müßte als bei der saueren. In der Tat lassen die Konstanten der alkalischen Triacetinverseifung bei L. Smith¹ einen deutlichen Gang erkennen, während ein solcher bei der saueren Verseifung des Triacetins bisher noch nicht sichergestellt wurde.

Sowohl der einfache Reaktionsablauf bei der saueren Verseifung, als auch der Gang der Konstanten bei der alkalischen Triglyzeridverseifung, der offenbar geringer ist, als auf Grund der Relation $\kappa' : \kappa = 0.156$ zu erwarten wäre, machen es wahrscheinlich, daß bei der Triglyzeridverseifung Vorgänge im Spiele sind, die im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Es liegt nahe, an die Umesterung zu denken. Während alle bisher besprochenen Umesterungsreaktionen extramolekulare Vorgänge waren, zu deren Verlauf zwei Moleküle verschiedener Stoffe oder desselben Stoffes erforderlich sind, ist bei den mehrwertigen Stoffen mit verschiedenen Gruppen auch eine intramolekulare Umesterung möglich, beim Glyzerin die Wanderung eines Acyls von der einen an die andere Alkoholgruppe. Die intramolekulare Umesterung scheint viel leichter, also rascher vor sich zu gehen als die extramolekulare.

Auf die große Leichtigkeit, mit welcher Acyl in den Glyzeriden wandert, hat E. Fischer² verwiesen, und L. Smith³ hat diese Acylwanderung in Hinblick auf den Vorgang der Triglyzeridverseifung erwogen.

Wenn die Acyle der primären Alkoholgruppen rascher verseifen als die der sekundären, so kann das zum Verlauf folgender intramolekularer Umesterungsreaktionen Veranlassung geben:



¹ Zeitschr. physik. Chem., 102 (1922), 54.

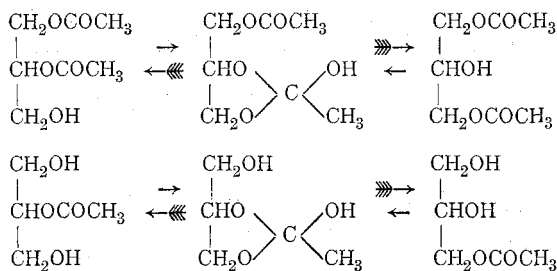
² Ber. chem. Ges., 53 (1920), 1621 und 1634.

³ Loc. cit.

Der Verlauf dieser Reaktionen ist mit einer Regenerierung der reaktionsfähigen Gruppen gleichbedeutend und muß den Konstantengang mäßigen, also im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Von dem Studium der Statik und Kinetik dieser Umesterungsreaktionen hätte man eine wesentliche Förderung des Problems der Glyceridverseifung zu erwarten.

Über den Mechanismus der Acylwanderung hat sich bereits E. Fischer Gedanken gemacht, indem er sich die Wanderung über Orthocarbonsäurederivate verlaufend vorstellt. Nach meinen Erfahrungen bei der Hydrolyse der Äther der Orthocarbonsäuren und der Orthoaldehyde, die über ähnliche Zwischenstufen verläuft wie die Acylwanderung, halte ich die Fischer'sche Auffassung für durchaus berechtigt. Die Acylwanderung wäre demnach durch folgende Formelbilder¹ zu beschreiben:



wo die gefiederten Pfeile die Gleichgewichtslage andeuten.

L. Smith hat gefunden, daß die Monacetine, unabhängig von ihrer Darstellungsmethode, immer dieselbe Verseifungsgeschwindigkeit zeigen. Die von ihm in Ansehung dieser Sachlage ventilirte Möglichkeit, daß der Zwischenkörper, das »Orthoacetin«, in der wässerigen Lösung des α - und β -Monacetins bei Gegenwart von Hydroxylion der einzig reagierende Körper ist, halte ich aber darum für ausgeschlossen, weil das Orthoacetin nach meinen Erfahrungen bei der Verseifung der Orthocarbonsäureäther und der Acetale ganz anderen Verseifungsgesetzen unterworfen sein muß als ein Ester. Die Monacetine verhalten sich aber bei der Verseifung nicht anders als die übrigen Essigsäureester. Das Orthoacetin kann daher an der Verseifung selbst keinen Anteil haben, sondern allein als ephemerer Zwischenstoff den Übergang der isomeren Acetine ineinander vermitteln.

¹ Diese und andere bei Smith wiedergegebene Formeln sind durch Druckfehler entstellt.

Zusammenfassung.

Es wurde der Tetracetyl-pentaerythrit in wässriger Lösung bei 25° sauer und alkalisch verseift und für beide Verseifungen der einfache Reaktionsablauf gefunden.

Im Anschluß an die Messungen wurden die Ursachen für das Auftreten des einfachen oder angenähert einfachen Reaktionsablaufes bei der Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole (Äthylenglykol, Pentaerythrit, Glycerin) erörtert.

Es wurde gezeigt, daß die Gruppengeschwindigkeit von folgenden Umständen beeinflusst wird:

1. Raumerfüllung. Je größer die Raumerfüllung der verseifenden Molekel, desto geringer ist die Gruppengeschwindigkeit.

2. Säureeinfluß. Je stärker der Säurecharakter der Esterkomponenten (Säurekomponente und Alkoholkomponente), um so rascher ist die Verseifung. Der Säureeinfluß macht sich namentlich bei der alkalischen Verseifung geltend. Auf den Säureeinfluß ist die relative Langsamkeit der alkalischen Verseifung der Esteranionen zurückzuführen.

3. Häufungseinfluß. Je stärker die Häufung der reaktionsfähigen Gruppen in der Molekel, um so größer ist die Gruppengeschwindigkeit.

4. Symmetrieeinfluß. Je höher der Symmetriegrad der verseifenden Molekel, desto geringer ist die Gruppengeschwindigkeit.

Diese vier Einflüsse kompensieren sich in ihrer Wirkung und führen darum, namentlich bei den Estern der Alkohole mit identischen Gruppen (Äthylenglykol und Pentaerythrit), zur angenäherten Gleichheit der Gruppengeschwindigkeiten und damit zum einfachen Reaktionsablauf. Etwaige »Umesterungsreaktionen« können nur im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.

Bei den Estern der Alkohole mit ungleichen Gruppen (Glycerin) ist ein fallender Gang der nach Äquivalenten berechneten Konstanten zu erwarten, welcher Gang bei der alkalischen Verseifung stärker sein sollte als bei der sauren. Bei diesen Estern tritt aber noch ein anderer möglicher Vorgang in Erscheinung: Die »intramolekulare Umesterung« oder die »Acylwanderung in der Molekel«. Das Statthaben einer solchen Acylwanderung muß den Gang der Konstanten mäßigen, also wieder im Sinne der Herbeiführung des einfachen Reaktionsablaufes wirken.
