

daß die gesamte Summe der Menge des verwendeten Mischanhydrides entsprechen sollte. Dieses Verfahren war besonders für die Ansätze mit mehr als einem Mol Alkohol erforderlich, da hier gleichzeitig noch eine zweite Reaktion, nämlich die Veresterung zwischen dem Alkohol und den entstandenen Säuren, vor sich geht.

Die Untersuchungen, die sich aus praktischen Gründen vorerst auf das Benzoesäure-Essigsäure-Mischanhydrid beschränkten, wurden zuerst durch gravimetrische Analyse der Benzoesäure im Ester durchgeführt, doch wurde diese Methode bald verlassen, da sie sich als zu langwierig erwies und andererseits keine gleichzeitige Bestimmung der Gesamtausbeute ermöglichte.

Nach einigen vergeblichen Versuchen hat sich nachstehendes Verfahren als das geeignetste erwiesen. In dem mit Alkohol verdünnten Reaktionsprodukt wurde zuerst mit alkoholischer $n/1$ Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator die Summe der freien Säure bestimmt und aus der nunmehr neutralen Lösung der Essigester abdestilliert, schließlich sowohl dieser als auch der zurückbleibende Benzoesäureester durch Verseifen bestimmt.

Für alle diese Untersuchungen waren es natürlich Grundfragen, ob einerseits unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Umesterung stattfindet, da in diesem Falle verschobene Werte oder in letzter Linie immer nur das Umesterungsgleichgewicht zu finden wäre, oder ob andererseits die vorhandene freie Säure mit dem zum Ausspülen und Verdünnen verwendeten Alkohol meßbar reagieren könne.

Die erste dieser Fragen ist auf Grund der Versuche in der Weise zu beantworten, daß eine merkliche Umesterung auch bei Temperaturen bis 190° und dreistündiger Einwirkungsdauer nicht über die Bestimmungsfehler hinausgeht, solange mit wasserfreien Reagentien gearbeitet wird. Die Verwendung von 92% Essigsäure in dem Ansatz Benzoesäureester + Essigsäure ergab bereits wesentliche Umesterung. Die Reaktion wurde nach beiden Richtungen hin untersucht.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurde eine alkoholische $n/5$ Essigsäurelösung hergestellt und bei Zimmertemperatur sofort nach dem Mischen, weiters nach einer Stunde und schließlich nach fünf Stunden Proben entnommen und titriert. Es ergab sich stets derselbe Laugenverbrauch, so daß auch diese Fehlermöglichkeit ausgeschaltet erscheint.

Nach mehrfachen Versuchen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, das Mischanhydrid für jeden Ansatz gesondert im Reaktionsrohr selbst herzustellen, da dies die meiste Gewähr für ein möglichst unzersetztes Produkt gab. Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Methode aus dem Säurechlorid der einen und dem Natriumsalz der anderen Säure, u. zw. in dem speziellen Falle der leichteren Reinigung wegen aus Benzoylchlorid und wasserfreiem Natriumazetat, wobei auf die Entfernung des entstandenen Natriumchlorids verzichtet wurde, da seine Gegenwart für die weitere Reaktion belanglos, seine Abtrennung jedoch mit zu großen Zersetzungsgefahren verbunden war.

Das Benzoylchlorid wurde in tarierte dünnwandige Glasröhrchen hineindestilliert und abgeschmolzen gewogen, das Natriumazetat in gut verschlossenen Wägegläschen abgewogen und durch einen Glanzpapiertrichter möglichst rasch und quantitativ in ein Einschlußrohr gebracht, das Säurechloridröhrchen eingeleiten gelassen und erst nach Verschuß des Rohres mit Stopfen oder durch Abschmelzen durch seitliches Aufschlagen zertrümmert. Nach Durchmischen durch Drehen und Schwenken wurde die Umsetzung durch vorsichtiges Erhitzen am Wasserbad beschleunigt und nach Abkühlen die erforderliche berechnete Menge absoluter Alkohol soweit als möglich genau, bei kleinen Mengen eher bis 10% mehr, sowie die etwaigen Zusätze zugegeben und das Rohr endgültig verschmolzen.

Nach der Umsetzung wurde das Rohr geöffnet und der Inhalt mit Alkohol quantitativ in einen Destillierkolben gespült, die entstandenen Säuren mit alkoholischer $n/1$ Natronlauge und Phenolphthalein wegen etwa noch vorhandenen unveränderten Anhydrides bis zur bleibenden Rotfärbung titriert und schließlich Essigester und Alkohol am Wasserbade im Laufe von etwa vier Stunden abdestilliert. Die Verseifung und Bestimmung der beiden Ester erfolgte auf die allgemein übliche Weise.

Wenn sich auch aus dem bisher Gesagten einige Fehlerquellen ergeben, so erscheint doch für die Auswertung der Ergebnisse eine zusammenfassende Darstellung erforderlich. Der erste Fehler ergibt sich schon aus der Hygroskopizität bzw. der Zersetzlichkeit der zur Einwaage kommenden Substanzen, von denen der Benzoylchloridfehler durch direkte fraktionierte Destillation in das Wägeröhrchen als der geringste anzusehen ist, ergaben Kontrollbestimmungen gerade bei diesem Körper auch bei Verwendung von reinem Handelsprodukt und sorgfältiger Fraktio-

nierung häufig einen Mehrverbrauch an Lauge, der bis zu 4% über den berechneten anstieg und auf den Gehalt an festgehaltenem Chlorwasserstoff oder auf geringe schwer abzutrennende Reste des Chlorierungsmittels zurückzuführen sein dürfte. Bei der zweiten Komponente zur Darstellung des Mischanhydrides, dem wasserfreien Natriumazetat, dessen Einwaage aus dem Gewichte des Säurechlorides berechnet wurde, ist auch bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten geringe Wasseranziehung, besonders an feuchten Tagen, nicht ganz zu vermeiden. Fehler beim Entwässern wurden durch jeweilige Überprüfung des Produktes soweit als möglich ausgeschaltet.

Zu weiteren Unstimmigkeiten gibt auch der Alkohol Anlaß, hauptsächlich durch die geringe Menge, die besonders bei den Serien mit einfachem molekularem Verhältnis auch mit kleinen Büretten nur schwer abzumessen und einzubringen war, weshalb immer eher mehr als zu wenig zugegeben wurde. Eine Erhöhung der Einwaage im allgemeinen verbot sich durch den großen Laugenverbrauch und mußte die Titration ohnehin schon mit 100-cm³-Büretten durchgeführt werden, was natürlich für die Genauigkeit der Bestimmung nicht ohne Einfluß blieb.

Von den weiteren Fehlermöglichkeiten seien noch schlechte Umsetzung sowohl bei der Darstellung des Mischanhydrides als auch bei der Veresterung zu nennen, der allerdings durch häufiges Schütteln bzw. Drehen der Bomben im Ofen so gut wie möglich begegnet wurde, was jedoch bei den Versuchen mit nur einem Mol Alkohol und mit Zusätzen wegen der Konsistenz der Reaktionsmasse zu keinem Erfolge führte. Schließlich ist es noch die Flüchtigkeit des Essigesters, die beim Ausspülen des Einschlußrohres, bei der anschließenden Säuretitration und zuletzt bei der Destillation fast ständig zu Verlusten Anlaß gab, sowie die des Benzoessäureesters mit Alkoholdampf, auf welche später eingegangen werden soll.

V e r s u c h s r e i h e A.

Die hierher gehörenden Versuche, die mit nur einem Mol Alkohol auf das Mol Mischanhydrid angesetzt wurden, teilen sich in drei Gruppen, einerseits in solche ohne, andererseits in solche mit Zusatz von jeweils 1 Mol Natriumazetat bzw. Natriumbenzoat. Die Erhitzung des Einschlußrohres erfolgte in einem Volhardschen Petroleumofen durch drei Stunden bei 190°.

Gruppe I (Tabelle 1).

Versuch	Benzoylchlorid	Natriumazetat	Alkohol
1	8·574	5·004	2·807
2	6·586	3·844	2·156
3	4·707	2·747	1·541
4	7·839	4·575	2·567

Die gefundenen Werte und die hieraus berechneten Ergebnisse sind in der beigeschlossenen Tabelle 1 zusammengestellt. Kolonne 2 gibt die berechneten und gefundenen Werte für die Säuretitration, 3 und 4 die zur Verseifung der Ester verbrauchte Lauge, 5 und 8 die berechnete bzw. gefundene Ester- und Gesamtsumme an. In den Kolonnen 6, 7 und 9 sind die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Daten mit den jeweiligen Vorzeichen eingesetzt. Es zeigt sich in allen Versuchen ein zu tiefer Säure- und zu hoher Esterwert, was auf den Mehrzusatz an Alkohol zurückzuführen ist. Die Differenzen der Gesamtsumme, die bis auf Versuch 3 stets negativ sind, können aus dem Verluste an Essigester bei den mannigfaltigen Operationen hergeleitet werden.

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte in den Kolonnen 13, 14 und 16 auf Molprocente, die sich direkt aus den betreffenden Mengen Normalalkali ergaben, u. zw. in 13 auf die theoretische aus der Einwaage an Benzoylchlorid und der Reaktionsgleichung berechnete Menge, bei 14 auf die gefundene Estersumme. In den Reihen 16 und 17 wurde die schon erwähnte durch Verflüchtigung von Essigester entstandene Gesamtdifferenz in Berechnung gezogen und als Essigester zur Korrektur genommen oder, was auf dasselbe herauskommt, der Essigester aus der Säuretitration und der Benzoessäureesterbestimmung berechnet. Bei den zu hoch gefundenen Summen (Versuch 3) war eine derartige Errechnung natürlich nicht anzubringen, da es nicht ersichtlich ist, aus welchem Fehler der Mehrverbrauch und damit die positive Gesamtdifferenz entstanden ist.

Betrachtet man die Ergebnisse als solche, so zeigt sich, daß in Kolonne 13 die Werte des Benzoessäureesters eine bei weitem bessere Übereinstimmung ergeben als die des Essigsäureesters, welche Schwankungen bis 25% aufweisen, eine Tatsache, die in weiterer Überlegung für die Berechtigung der Berechnung nach Spalte 16 und 17 spricht. Der in diesem Falle niedriger liegende Wert für den Benzoessäureester ergibt sich aus der höheren praktischen Esterausbeute, die im Maximum 115·4% erreicht. Es zeigt

Tabelle 1.

Serie A Gruppe	1		2	3	4	5	6	7	8	9
	Versuch Nr.		Säure- titration	Benzoi- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Differenz- säure	Differenz- ester	Gesamt- summe	Gesamt- differenz
	in cm^3 $n/1$ NaOH									
I	1	ber. gef.	61·0 54·0	20·5	33·0	61·0 53·5	— 7·0	— 7·5	122·0 107·5	— 14·5
	2	ber. gef.	46·9 41·3	15·6	33·3	46·9 48·9	— 5·6	+ 2·0	93·8 90·1	— 3·7
	3	ber. gef.	33·5 30·8	12·2	26·4	33·5 38·6	— 2·7	+ 5·1	67·0 69·4	+ 2·4
	4	ber. gef.	55·8 44·7	20·7	36·2	55·8 56·9	— 11·1	+ 1·1	111·6 101·6	— 10·0
II	5	ber. gef.	43·5 39·6	13·2	34·0	43·5 47·2	— 3·9	+ 3·7	87·0 86·8	— 0·2
	6	ber. gef.	42·5 32·9	13·2	32·3	42·5 45·4	— 9·6	+ 2·9	85·0 78·3	— 6·7
	7	ber. gef.	52·3 43·2	15·1	38·6	52·3 53·7	— 9·1	+ 1·4	104·6 96·9	— 8·0
	8	ber. gef.	37·2 29·8	14·7	24·1	37·2 38·8	— 7·4	+ 1·6	74·4 68·6	— 5·8
III	9	ber. gef.	43·6 37·5	21·1	24·4	43·6 45·5	— 6·1	+ 1·9	87·2 83·0	— 4·2
	10	ber. gef.	48·8 41·5	28·1	25·3	48·8 53·4	— 7·3	+ 4·6	97·6 94·9	— 2·7
	11	ber. gef.	49·3 46·8	21·0	29·0	49·3 50·0	— 2·5	+ 0·7	98·6 96·8	— 1·8
	12	ber. gef.	41·7 39·6	20·7	22·2	41·7 42·9	— 2·1	+ 1·2	83·4 82·5	— 0·9
	13	ber. gef.	38·5 36·4	15·2	26·0	38·5 41·2	— 2·1	+ 2·7	77·0 77·6	+ 0·6
	14	ber. gef.	46·5 43·2	19·2	31·0	46·5 50·2	— 3·3	+ 3·7	93·0 93·4	+ 0·4

Tabelle 1.

10			11			12			13			14		15		16		17	
Benzoe-säureester	Essigsäure-ester	Estersumme	Mol.-%, berechn. auf die theor. Summe			Mol.-%, ber. a. gef. Summe		Gew.-%, ber. a. gef. Summe		Mol.-% (korr.) n. gef. Summe		Gew.-% (korr.) n. gef. Summe							
			Benzoe-säureester	Essig-säureester	Ester-summe	Benzoe-säureester	Essigsäure-ester	Benzoe-säureester	Essigsäure-ester	Benzoe-säureester	Essigsäure-ester	Benzoe-säureester	Essigsäure-ester						
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>																	
3·08	2·90	5·98	33·6	54·2	87·8	38·4	61·6	51·5	48·5	30·2	69·8	42·5	57·5						
2·34	2·93	5·27	33·3	71·0	104·3	31·9	68·1	44·5	55·6	29·7	70·3	41·8	58·2						
1·83	2·32	4·15	36·5	78·9	115·4	31·5	68·5	44·1	55·9										
3·11	3·18	6·29	37·2	64·8	102·0	36·4	63·6	49·4	50·6	30·9	69·1	43·2	56·8						
Mittelwerte			35·2	67·2		34·5	65·5	47·4	52·6	30·3	69·7	42·5	57·5						
1·98	2·99	4·97	30·4	78·2	108·6	28·0	72·0	39·9	60·1	27·9	72·1	39·8	60·2						
1·98	2·84	4·82	31·1	76·0	107·1	29·1	70·9	41·1	58·9	25·3	74·7	36·6	63·4						
2·27	3·40	5·67	29·0	73·8	102·8	28·1	71·9	40·1	59·9	24·5	75·5	35·6	64·4						
2·21	2·12	4·33	39·6	64·9	104·5	37·9	62·1	51·1	48·9	33·0	67·0	45·7	54·3						
Mittelwerte			32·5	73·2		30·8	69·2	43·1	56·9	27·7	72·3	39·4	60·6						
3·17	2·15	5·32	48·4	56·0	104·4	46·4	53·6	59·6	40·4	42·5	57·6	55·7	44·3						
4·22	2·23	6·45	57·7	52·0	109·7	52·7	47·3	65·4	34·6	50·1	49·9	63·1	36·9						
3·15	2·55	5·70	42·7	58·8	101·5	42·0	58·0	55·2	44·8	40·6	59·4	53·8	46·2						
3·41	1·96	5·37	49·6	53·3	102·9	48·2	51·8	63·5	36·5	47·2	52·8	66·4	39·6						
2·28	2·29	4·57	39·5	67·6	107·1	36·9	63·1	49·9	50·1										
2·88	2·73	5·61	41·3	66·9	108·2	38·1	61·9	51·3	48·7										
Mittelwerte			46·5	59·1		44·1	55·9	57·5	42·5	45·1	54·9	58·2	41·8						

Tabelle 2.

Serie B Gruppe	1		2	3	4	5	6	7	8	9
	Versuch Nr.		Säure- titration	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Differenz- säure	Differenz- ester	Gesamt- summe	Gesamt- differenz
	in cm n/1 NaOH									
I	15	ber.	42·4			42·4			84·8	
		gef.	27·6	23·3	31·0	54·3	— 14·8	+ 11·9	81·9	— 2·9
	16	ber.	44·9			44·9			89·8	
		gef.	26·9	24·8	31·3	56·1	— 18·0	+ 11·1	82·9	— 6·9
17	ber.	40·4			40·4			80·8		
	gef.	18·4	25·3	33·9	59·2	— 22·0	+ 18·8	77·6	— 3·2	
18	ber.	61·9			61·9			123·8		
	gef.	33·5	37·0	40·0	77·0	— 28·4	+ 15·1	110·5	— 13·3	
II	19	ber.	50·0			50·0			100·0	
		gef.	32·8	13·0	47·1	60·1	— 17·2	+ 10·1	92·9	— 7·1
	20	ber.	39·2			39·2			78·4	
		gef.	30·5	10·6	38·5	49·1	— 8·7	+ 9·9	79·6	+ 1·2
21	ber.	50·6			50·6			101·2		
	gef.	35·0	14·7	42·0	56·7	— 15·6	+ 6·1	91·7	— 9·5	
III	22	ber.	47·2			47·2			94·4	
		gef.	37·7	30·3	29·8	60·1	— 9·5	+ 12·9	97·8	+ 3·4
	23	ber.	51·5			51·5			103·0	
		gef.	33·2	34·0	38·8	72·8	— 18·3	+ 21·3	106·0	+ 3·0
24	ber.	48·1			48·1			96·2		
	gef.	30·0	31·8	30·8	62·6	— 18·1	+ 14·5	92·6	— 3·6	

Tabelle 2.

10			11			12			13			14		15		16		17	
Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Estersumme	Mol.-%, berechn. auf die theor. Summe			Mol.-%, ber. a. gef. Summe		Gew.-%, ber. a. gef. Summe		Mol.-% (korr.) n. gef. Summe		Gew.-% (korr.) n. gef. Summe							
			Benzoe- säureester	Essig- säureester	Ester- summe	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester	Benzoe- säureester	Essigsäure- ester						
g	g	g																	
3·50	2·73	6·23	55·0	73·2	128·2	43·0	57·0	56·2	43·8	40·8	59·2	54·0	46·0						
3·72	2·76	6·48	55·3	69·8	125·1	44·3	55·7	57·4	42·6	39·4	60·6	52·5	47·5						
3·80	2·99	6·79	62·7	83·9	146·6	42·8	57·2	56·0	44·0	40·6	59·4	53·8	46·2						
5·55	3·52	9·07	59·8	64·6	124·4	48·1	51·9	61·2	38·8	41·0	59·0	54·2	45·8						
Mittelwerte			58·2	72·9	131·0	44·5	55·5	57·7	42·3	40·4	59·6	53·6	46·4						
1·95	4·15	6·10	26·0	94·2	120·2	21·6	78·4	32·0	68·0	19·4	80·6	29·1	70·9						
1·59	3·39	4·98	27·1	98·2	125·3	21·6	78·4	32·0	68·0										
2·21	3·70	5·91	29·1	83·0	112·1	25·9	74·1	37·4	62·6	22·2	77·8	32·7	67·3						
Mittelwerte			27·4	91·8	119·2	23·0	77·0	33·8	66·2	20·8	79·2	30·9	69·1						
4·55	2·62	7·17	64·2	63·2	127·4	50·4	49·6	63·5	36·5										
5·10	3·42	8·52	66·0	75·3	141·3	46·7	53·3	59·9	40·1										
4·77	2·71	7·48	66·0	64·0	130·0	50·8	49·2	63·8	36·2	48·0	52·0	61·2	38·8						
Mittelwerte			65·4	67·5	132·9	49·3	50·7	62·4	37·6										

sich hieraus, daß auch nach der Berechnung auf die gefundene Estersumme in ungünstigen Fällen eine beträchtliche Abweichung möglich ist, hingegen die Resultate der Kolonne 16 und 17 eine in Anbetracht der möglichen Fehler sehr gute Übereinstimmung zeigen. Die Mittelwerte hieraus ergeben rund 30 Mol bzw. 43 Gewichtsprocente Benzoessäureester.

Gruppe II und III (Tabelle 1).

Gruppe II.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Azetat (Nachsatz)
5	6·117	3·569	2·002	3·569
6	5·964	3·481	1·953	3·481
7	7·348	4·288	2·406	4·288
8	5·229	3·052	1·712	3·052

Gruppe III.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Benzoat (Nachs.)
9	6·118	3·571	2·003	6·270
10	6·854	4·000	2·244	7·025
11	6·919	4·038	2·265	7·091
12	5·850	3·414	1·916	5·996
13	5·414	3·160	1·773	5·549
14	6·538	3·816	2·141	6·702

Die Versuche dieser Gruppen unterscheiden sich von den vorigen durch den Nachsatz, hingegen sind Alkoholmenge, Reaktionstemperatur und Zeit die gleiche, ebenso entsprechen auch die Tabellen der bereits gebrauchten Einteilung.

Wie es sich schon aus den Mengen der angewandten Ausgangsmaterialien ergibt, liegen die Verhältnisse für die Durchmischung und Erreichung übereinstimmender Resultate sehr ungünstig, da der kleinen Menge der flüssigen Anteile Alkohol und Mischanhydrid der sehr voluminöse Nachsatz außer dem ohnehin anwesenden Natriumchlorid entgegensteht. Das Reaktionsgemisch wird dadurch so konsistent, daß an eine Durchmischung durch Strömung nicht mehr zu denken ist. Die Ergebnisse hängen daher weitgehend von der Mischung beim Zusammenbringen der Reagentien ab. Wenn auch schon im vorhinein mit außergewöhnlich großen Fehlern zu rechnen war, wurden die Versuche durchgeführt, um wenigstens annähernde Vergleichswerte für die später angeführten Reihen mit zwei Mol Alkohol zu gewinnen.

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Gruppen untereinander, so zeigt es sich, daß der Zusatz von Natriumazetat im Gegensatze zur folgenden Serie nur eine verhältnismäßig geringe Verschiebung gegen die Grundversuche bedingt, die sich im we-

sentlichen erst in den Mittelwerten ausdrückt, jedoch noch immer innerhalb der Fehlermöglichkeit liegt, hingegen der Zusatz von Natriumbenzoat eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute an Benzoessäureester ergibt, dessen Wert von 30 auf 45 Molprozent bzw. von 42 auf 58 Gewichtsprozent ansteigt.

Versuchsreihe B.

In der vorigen Serie war der Reaktionsverlauf durch Anwesenheit von nur einem Mol Alkohol auf die Veresterung des Mischanhydrides als solches beschränkt. Durch die Verwendung eines zweiten Mols Alkohol ist einerseits eine höhere Esterausbeute zu erwarten, andererseits wird der Vorgang wesentlich komplizierter, da hier an Stelle einer drei Reaktionen für den quantitativen Verlauf in Betracht kommen.

1. Mischanhydrid + Alkohol = Ester + Säure
2. Säure + Alkohol \rightleftharpoons Ester + Wasser
3. Mischanhydrid + Wasser = Säure + Säure.

Von diesen drei Reaktionen geht 3 schnell, 1 langsam und 2 sehr langsam vor sich, wobei bei 2 außerdem die Einstellung eines Gleichgewichtes erfolgt. Es sind demnach alle drei Vorgänge gleichzeitig zu erwarten, wenn auch 1 zum größten Teil vorzieht, da 3 nur als Folgereaktion von 2 in Betracht kommen kann. Die allgemeinen Bedingungen sind bei allen Versuchen dieser Serie dieselben wie in der vorigen.

Gruppe I.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol
15	5·955	3·475	3·900
16	6·299	3·676	4·124
17	5·675	3·312	3·714
18	8·691	5·072	5·690

Diese Versuche entsprechen der gleichen Gruppe der Serie A, unterscheiden sich jedoch in ihren Ergebnissen wesentlich von diesen. Während dort der Benzoessäureester kaum ein Drittel der Estersumme erreicht, steigt er hier auf 40% Mol bzw. 54 Gewichtsprozent an, hingegen die Esterausbeute als solche mit nur 130% hinter den Erwartungen zurückbleibt. Die größere Menge Alkohol wird also, soweit sie überhaupt in Reaktion tritt, im wesentlichen zur Bildung dieses Esters verbraucht.

Gruppe II und III.

Gruppe II.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Azetat (Nachsatz)
19	7·018	4·098	4·595	4·098
20	5·501	3·210	3·602	3·210
21	7·100	4·143	4·649	4·143

Gruppe III.

Versuch	Benzoylchlorid	Natr.-Azetat	Alkohol	Natr.-Benzoat (Nachs.)
22	6·631	3·870	4·342	6·796
23	7·229	4·219	4·733	7·409
24	6·749	3·938	4·419	6·917

Im Vergleich mit Gruppe II der ersten Serie ergibt der Zusatz von Natriumazetat eine wesentlich stärkere Verschiebung zugunsten der Essigesterausbeute, die im Mittel fast 80% erreicht und somit die ersten Werte um rund 10% übertrifft. Hingegen bewirkt der Natriumbenzoatzusatz in Gruppe III nur eine geringe Zunahme des Benzoessäureesters. Wider Erwarten zeigen die Versuche mit Zusätzen trotz ihrer wasserentziehenden Wirkung keine Erhöhung der Gesamtausbeute gegenüber der ersten Gruppe dieser Serie.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Aus den vorliegenden Versuchen hat sich ergeben, daß bei der Veresterung mit Mischanhydriden die beiden Ester nicht in äquimolekularem Verhältnisse entstehen, sondern unter den gewählten Versuchsbedingungen bei einem Ansatz im molekularen Verhältnis von Mischanhydrid zu Alkohol 1:1 nur etwa 30%, bei dem Ansatz 1:2 etwa 40% Benzoessäureester entstehen. Durch Zusatz von Natriumazetat wird die erste Reaktion wenig, die zweite stärker zugunsten der Essigesterausbeute verschoben, durch Zusatz von Natriumbenzoat tritt umgekehrt im ersten Falle eine starke, im zweiten eine schwache Verschiebung zu der Ausbeute an Benzoessäureester ein. Durch die große Zahl der Fehlerquellen sind die Ergebnisse, besonders jene der Versuche mit Zusätzen, beträchtlichen Schwankungen unterworfen. Eine Umesterung konnte, solange im wasserfreien Medium gearbeitet wird, unter den eingehaltenen Bedingungen nicht beobachtet werden.