Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingelaufen den 19. October 1877.)

47. Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch Basen ;

von *Johannes Wislicenus*.

Nach Geuther *) zersetzt sich Acetessigester bei der Einwirkung von Alkalien in Kohlensaures Salz, Aethylalkohol und Aceton. Dieselbe Spaltung erleiden nach Frankland und Duppa **) die alkylsubstituirten Acetessigester unter Bildung alkylsubstituierter Acetone, so dass diese Reaction sich durch die allgemeine Gleichung :

in welcher X und Y eben so wohl Wasserstoffatome, als auch gleichartige oder verschiedene Alkoholradicale bedeuten, ausdrücken läßt.

Bei wiederholter genauer Prüfung der alkalischen Spaltungsproducte mannigfacher organisch substituierter Acetessigester zeigte sich indessen, dass neben dieser Zersetzung regelmäßig eine zweite verläuft, welche zwischen denselben relativen Mengen der Ingredienzien stattfindet, aber den Säurekern so spaltet, dass neben Essigsäure eine zweite organische

*) Jahresbericht für Chemie u. s. w. 1865, 302.

) Diese Annalen **138, 211.

Säure als Salz entsteht. Ich habe in meiner letzten Abhandlung bereits dieser Thatsache Erwähnung gethan *) und den betreffenden Vorgang durch den Ausdruck :

veranschaulicht.

Es zeigte sich bei Benutzung dieser Reaction bald, daß die Ausbeute an den Producten beider Spaltungen nicht nur bei verschiedenen substituirtten Acetessigestern, sondern auch bei einer und derselben Verbindung bedeutenden Schwankungen unterworfen ist. Zur Ausbildung der Acetessigestersynthesen war daher, eben so aber auch im Interesse der Theorie, ein besonderes Studium des quantitativen Ablaufs der Spaltung durch basische Mittel und seine Abhängigkeit von variirenden Umständen erforderlich.

Zur vorläufigen Orientirung und Ermittlung der wichtigsten Gesetzmäßigkeiten beschränkte ich mich dabei zunächst auf die Untersuchung des einfachen, des monoäthylisirten und diäthylisirten Acetessigesters, fügte dann die der methylsubstituirtten und schließlicly auch einiger anderen Verbindungen der gleichen Gruppe hinzu. Dieselben reichen wenigstens hin, um die für praktische Zwecke wichtigsten Gesetzmäßigkeiten festzustellen, werden aber bei Gelegenheit weiter fortgesetzt werden.

Methode der Untersuchung.

Als Maß für die nach Gleichung I ablaufende Spaltung läßt sich allein die gebildete Kohlensäuremenge benutzen, da

*) Diese Annalen **196**, 222.

einigermaßen genaue Bestimmung der Quantitäten ketonartiger Körper zu den unmöglichen Dingen gehört. Die Producte der Zersetzung nach Gleichung II würden sich schon besser quantitativ ermitteln lassen, wenn auch nur in Form der Gesamtsumme der organisch-sauren Salze. Bedeutend einfacher und leichter ausführbar wird aber die Arbeit, wenn man die Zersetzung gewogener Quantitäten der zu untersuchenden Ester durch eine genau bekannte Basismenge vornimmt und die Quantität des unverändert gebliebenen Antheils der letzteren durch Titrirung bestimmt. Zieht man sodann diesen Ueberschuß, zusammen mit der in Carbonat verwandelten Basismenge, von der ganzen angewendeten Quantität ab, so bleibt als Rest der in Salze starker organischer Säuren übergeführte Antheil, welcher das Maß für den quantitativen Betrag der nach Gleichung II ablaufenden Spaltung bildet.

Die dabei gemachte Voraussetzung, daß keine anderen Vorgänge in Betracht kommen, mußte selbstverständlich geprüft werden, erwies sich aber in allen Fällen in der That als richtig.

Das beobachtete *Verfahren* war das folgende: Eine genau abgewogene Menge des der Acetessigestergruppe angehörenden Körpers wurde mit einem gemessenen Volum der Basislösung von (durch Titiren mit Normalsäure) ermitteltem Gehalte in einer starkwandigen, durch einen aufgebundenen fehlerlosen Korkstopfen fest verschlossenen Flasche 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war, wie ich mich vorher überzeigte, die Zersetzung jedesmal so weit vollendet, wie sie sich unter den obwaltenden Umständen überhaupt treiben liefs. Je nachdem Kalilauge oder Barytwasser zur Spaltung angewendet wurde, mußte die weitere Behandlung etwas modificirt werden.

In der Regel wurde die Zersetzung mit in absolutem Alkohol klar gelöstem *Aetzkali* vorgenommen. Nur in einzelnen Fällen wurde mit reinem Wasser stark verdünnt, oder an Stelle der Kalilösung Barytwasser gewählt.

Nach dem Erkalten der Zersetzungsflaschen fand sich in der alkoholischen Flüssigkeit ein Bodensatz von kohlen-saurem Kalium abgeschieden. Der Inhalt wurde nun in einen kleinen Mischcylinder entleert und mit Hülfe des zum Auswaschen verwendeten destillirten Wassers auf ein bestimmtes Volumen (meist 100 CC.) gebracht, nachdem das abgeschiedene Kaliumcarbonat in Lösung gegangen war.

Von der verdünnten Lösung wurden aliquote Theile genau abgemessen und zur Bestimmung der Kohlensäure, sowie des freien *Aetzkali's* benutzt.

Die *Ermittelung der Kohlensäure* geschah durch Messung des beim Uebersättigen mit Schwefelsäure frei gemachten Gasvolums nach dem Verfahren von Scheibler, wobei auf Temperatur, Druck und Wasserdampf-tension (T) genau Rücksicht genommen wurde. Aus dem abgelesenen und für die Gesamtmenge der Lösung unberechneten Kohlensäurevolum wurde nach der Formel :

$$G = \frac{v \cdot (B - T) \cdot 0,00196654}{(1 + at) 760}$$

die Gewichtsmenge (G) bestimmt, und aus dieser schliesslich einmal die Menge des zur Carbonat-Ketonspaltung (Gleichung I) verwendeten Kaliumhydrats (2 Mol. KOH auf CO₂) und diejenige des in Kohlensäure und Keton gespaltenen Esters (1 Mol. CH₃.CO.CXY.CO.OC₂H₅ auf CO₂) berechnet.

Zur *Bestimmung des frei gebliebenen Aetzkali's* wurden genau abgemessene Mengen der verdünnten Reactionsflüssigkeit mit überschüssiger Normalsalzsäure (n-HCl) oder Salzsäure versetzt, durch Erwärmen vom Kohlensäuregase vollkommen befreit und mit Normalalkali zurücktitirt. Man

erfuhr auf diesem Wege die Summe des freien und des in kohlensaures Salz verwandelten Aetzkali's, welche auf die Gesamtflüssigkeit berechnet wurde. Durch Subtraction von dem ganzen angewendeten Quantum ergibt sich der in Salze organischer Säuren nach Gleichung II übergeführte Antheil. Zieht man dagegen von ihr den in Carbonat verwandelten Betrag ab, so resultirt die frei gebliebene Aetzkalimenge, welche, verglichen mit dem gesammten Flüssigkeitsvolum, die für den Verlauf der Spaltungen wichtige *Endconcentration* an noch reactionsfähiger Basis ergibt.

Da je 2 Mol. KOH ein Molecul des Esters in Alkohol und zwei Molecule organisch-saurer Salze spalten, so läßt sich die in dieser Weise zersetzte Estermenge gleichfalls berechnen.

Um zu controliren, ob wirklich nur die beiden Arten der Spaltung stattfinden, wurde zu wiederholten Malen der nicht verwendete Rest der Lösung mit Kohlensäure gesättigt, das Ganze zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Die beim Verdunsten zurückbleibende Salzmasse wurde nochmals in trockenem Zustande mit demselben Lösungsmittel ausgezogen, von etwa noch abgeschiedenen geringen Mengen Kaliumcarbonat abfiltrirt, durch Eindampfen wieder gewonnen, bei 120° getrocknet und gewogen. Bestimmte Theile davon wurden sodann im Platintiegel mit reiner Schwefelsäure zersetzt, der Ueberschuß abgeraucht, das zurückbleibende neutrale Kaliumsulfat gewogen und daraus der Kaliumgehalt des Salzgemisches berechnet.

Wurde die Zersetzung mit *Barytwasser* vorgenommen, so fand sich in den Fläschchen kohlensaures Baryum ausgeschieden. Es wurde nun bei Kohlensäureabschluß filtrirt, das gesammelte Baryumcarbonat mit ausgekochtem Wasser bis zu voller Neutralität ausgewaschen und entweder nach dem

Trocknen direct gewogen, oder, namentlich wenn ein Theil zu fest an den Wänden der Fläschchen haftete, mit diesem in Salzsäure gelöst und als Baryumsulfat bestimmt. Hieraus wurde der Betrag der Kohlensäure-Ketonspaltung wie vorhin berechnet.

Das Filtrat wurde dann mit Kohlensäure gesättigt, heifs bis auf die Hälfte eingedampft und das abgeschiedene Baryumcarbonat gesammelt, gewaschen und eventuell gewogen. Die Menge desselben entsprach dem unverändert gebliebenen Barytüberschusse.

Die Waschwasser enthielten zuletzt noch neutrale Baryumsalze organischer Säuren. Sie wurden heifs mit Schwefelsäure ausgefällt und aus der im Baryumsulfat enthaltenen Metallmenge der Betrag des zu organischen Säuren gespaltenen Esters ermittelt.

Ich gebe im Folgenden unter fortlaufender Nummer zunächst die Ergebnisse der Beobachtungen, darauf in tabellarischer Form unter denselben Nummern die Rechnungsergebnisse und schliesslich eine Discussion dieser Resultate.

A. *Spaltung des Acetessigesters.*

Durch wiederholte Versuche hatte ich mich schon früher überzeugt, dafs bei der Zersetzung des Acetessigesters durch wässerige oder alkoholische Kalilösung neben Weingeist, Aceton und kohlensaurem Kalium *nur* noch *essigsames Salz* entsteht, welches dem mit Kohlensäure gesättigten und eingetrockneten Rückstande durch absoluten Alkohol entzogen wurde. Die beim Verdunsten zurückbleibende höchst zerfliefsliche Krystallmasse liefs sich ohne Zersetzung schmelzen, lieferte beim Ausfällen mit Silbersalpeter einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sich fast ohne Verlust aus heifsem Wasser umkrystallisiren liefs und sofort in den charakteristischen platten Nadeln anschofs. Bei Gegenwart

auch nur sehr geringer Mengen von anderen Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ krystallisirt aber das Silberacetat stets in un-
deutlichen, mehr körnigen Massen, bis das begleitende Salz
vollständig entfernt ist. Dazu gehört indessen oftmaliges
Umkristallisiren.

Die so gewonnenen Silbersalze von ganz verschiedenen
Operationen lieferten

1. aus 0,3728 Grm. an metallischem Silber 0,2401 oder 64,40 pC.
 2. „ 0,2942 „ „ „ „ 0,1898 „ 64,51 „
- Silberacetat verlangt 64,67 pC. Metall.

Um das allgemeine Resultat noch mehr zu sichern, wurde,
wie oben beschrieben, gewonnenes Kaliumsalz in wässriger
Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei die
Flüssigkeit vollkommen klar blieb und vorsichtig unter wie-
derholtem Wasserzusatz abdestillirt, bis das Uebergehende
nicht mehr sauer reagierte. Das Gesamtdestillat wurde mit
reiner Natronlauge fast genau neutralisirt, die Salzlösung so-
weit eingeeengt, daß eine Probe wohl in der Kälte, aber nicht
in der Wärme durch Silbernitrat gefällt wurde. Die ganze
Flüssigkeit wurde darauf mit salpetersaurem Silber in mehr
als erforderlicher Menge vermischt und im Dunkeln erkalten
gelassen. Es schieden sich dabei die flachen Nadeln des essig-
sauren Silbers sofort in sehr guter Ausbildung und nur leicht
grau gefärbt ab.

0,3147 Grm. hinterließen 0,2036 Silber oder 64,70 pC.

Es ist danach gar nicht mehr daran zu zweifeln, daß
beim Zersetzen reinen Acetessigesters mit mäfsig concen-
trirter Kalilösung aufser kohlen-saurem Kalium und Aceton
nur essigsaures Salz entsteht :

Bei den weiteren Versuchen wurden folgende Resultate
erhalten :

1. 1,4960 Grm. reiner Acetessigester wurden mit 95 CC. Barytwasser, von welchem 100 CC. 29,2 CC. Normalsalzsäure zur Neutralisation erforderten, zersetzt. Nach 6 Stunden war der Proceß vollendet. Es hatten sich 2,2581 Grm. BaCO_3 abgeschieden. Aus dem Filtrate wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, aus der bleibenden Salzlösung alles Baryum als Sulfat niedergeschlagen = 0,0251 Grm. BaSO_4 . Danach waren 1,4901 Grm. Ester in Kohlensäure und Aceton und 0,0140 Ester in essigsäures Salz gespalten worden.
 2. 1,4840 Grm. Acetessigester wurden mit 93 CC. einer durch Verdünnung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenen Kalilauge, von welcher 100 CC. 29,35 Normalsalzsäure gebrauchten, zersetzt. Es war demnach das Verhältniß zwischen den Molecularmengen des Acetessigesters, Kaliumhydrates und Lösungsmittels ganz dasselbe, wie bei der vorigen Zersetzung durch Barytwasser. Nach 6 Stunden Erhitzens wurde die Flüssigkeit auf 100 CC. verdünnt.
- 10 CC. gaben 27,9 CC. CO_2 } demnach 100 CC. 279 CC. CO_2 bei 14° und
 10 " " 27,9 " " } 749 MM. Barometerstand (b).
- Die Gesamtkohlensäuremenge beträgt 0,50614 Grm.
- 40 CC., mit 12 CC. nHCl versetzt, verlangten zum Zurücktitriren 2,1 CC. $\frac{1}{2} \text{nNH}_3$. In Form von K_2CO_3 und KOH war demnach die ganze Kalimenge noch vorhanden, sonach gar keine Essigsäure gebildet.
3. Titer der alkoholischen Kalilösung 10 CC. = 10,3 CC. nHCl . Angewendet 1,3240 Grm. Acetessigester und 30 CC. Kalilösung. Das Reactionsproduct wurde hier mit Chlorbaryum gefällt, BaCO_3 bei Abschluf von CO_2 gesammelt, ausgewaschen, in 30,4 CC. nHCl gelöst, mit 22,8 CC. $\frac{1}{2} \text{nNH}_3$ zurücktitirt. Die Menge des kohlensauren Salzes entspricht daher 19,0 CC. nSäure = 1,0640 KOH oder 1,235 Acetessigester. Das Filtrat vom kohlensauren Baryum, direct mit Normalsäure titirt, erforderte 10,6 CC. der letzteren. Es waren also frei 0,5936 Grm. KOH , für Essigsäurespaltung verwendet demnach 0,0728 KOH und 0,0845 Acetessigester.
 4. Titer der alkoholischen Kalilösung 10 CC. = 21,0 CC. nHCl . Angewendet 5,537 Grm. Acetessigester + 45 CC. Kalilösung. Reactionsproduct auf 100 CC. verdünnt.
- 10 CC. gaben 96 CC. CO_2 bei 16° und 747 MM. b (zweimal gleiches Resultat). Totale Kohlensäuremenge 960 CC. = 1,7210 CO_2 , entsprechend 4,3807 KOH oder 5,084091 Acetessigester.

10 CC. mit 10 CC. n HCl, zurücktitrirt mit 2,8 CC. $\frac{1}{2}$ n NH₃.

10 " " 10 " " " " 2,8 " " "

10 " " 10 " " " " 3,0 " " "

Für das Ganze wären demnach zur Sättigung von K₂CO₃ und KOH gebraucht worden 85,67 CC. n Säure, entsprechend 4,79752 Grm. KOH. Freies KOH somit 0,41682 Grm., KOH im Acetat = 0,49448, entsprechend 0,573932 Acetessigester.

5. Titer der Kalilösung : 10 CC. = 27,5 CC. n HCl. Angewendet 5,4340 Grm. Acetessigester, 40 CC. Kalilösung verdünnt auf 100 CC.

Zweimal gaben je 10 CC. 75,4 CC. CO₂ bei 16° und 747 MM b. Totalmenge CO₂ = 1,3517 Grm., entsprechend 3,4407 KOH oder 3,9934 Acetessigester.

Zweimal je 10 CC. mit 10 CC. n HCl, zurücktitrirt mit 2,5 CC. $\frac{1}{2}$ n NH₃. Totalbedarf an Normalsäure 87,5 CC. = 4,9000 KOH als K₂CO₃ und KOH. Freies KOH = 1,4593 Grm. KOH als Acetat = 1,2600 Grm. Dem entsprechen 1,4625 Grm. Acetessigester.

6. Titer der Kalilösung 10 CC. = 55 CC. n HCl. Angewendet 5,321 Grm. Acetessigester + 20 CC. Kalilösung. Verdünnt auf 100 CC.

Zweimal gaben je 10 CC. = 44 CC. CO₂ bei 16° und 747,6 MM. b. Total CO₂ = 0,7888 Grm., entsprechend 2,0079 KOH oder 2,330482 Acetessigester.

Zweimal je 10 CC. mit 10 CC. n HCl versetzt, zurücktitrirt mit 7,4 CC. $\frac{1}{2}$ n-NH₃. Totalverbrauch an Säure 63 CC. = 3,5280 KOH als solches und K₂CO₃. Freies KOH = 1,5201 Grm., für Acetat 2,6320 KOH = 3,0550 Acetessigester.

Es mußten demnach 4,6060 Grm. Kaliumacetat gebildet worden sein. Extrahirt wurden aus 60 CC. Lösung 2,719 Grm. C₂H₃KO₂; dies entspricht in sehr befriedigender Uebereinstimmung 4,5316 Grm. für das Ganze. Das Salz wurde durch Schmelzen entwässert. 0,3496 Grm. gaben nun 0,3110 K₂SO₄, enthielten demnach 39,88 pC. K, während die Formel C₂H₃KO₂ 39,80 pC. verlangt.

B. Spaltung des Aethylacetessigesters.

Bei einem Versuche wurden gegen 30 Grm. Aethylacetessigester mit starker alkoholischer Kalilösung verseift, die Reactionsflüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockne gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt.

Das beim Verdunsten zurückbleibende Salz wurde durch nochmaliges Lösen in absolutem Alkohol, Verdampfen und Trocknen bei 120° gereinigt.

0,5723 Grm. hinterließen beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,4469 $K_2SO_4 = 35,01$ pC. Kalium.

0,4322 Grm. gaben ebenso 0,3378 K_2SO_4 oder 35,04 pC. Metall.

Ein Gemisch gleicher Molecule von essigsauerm und buttersauerm Kalium, wie es nach der Gleichung

entstehen müßte, würde 34,82 pC. Kalium, also fast genau die gefundene Menge enthalten :

	Molecul	in 100 Theilen					
$\text{C}_2\text{H}_5\text{KO}_2$	98	43,75	"	enthalten	17,41	Theile	Kalium
$\text{C}_4\text{H}_7\text{KO}_2$	126	56,25	"	"	17,41	"	"
	224	100,00	"	"	34,82	"	"

Ist es danach schon so gut wie festgestellt, dafs bei der alkalischen Spaltung des Aethylacetessigesters neben kohlen-sauerm nur noch essigsaueres und buttersaueres Salz entsteht, so wird diefs durch Abscheidung der Säuren aus der concen-trirten Kaliumsalzlösung evident. Bei der Zersetzung letzterer mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure schied sich ein stark nach Buttersäure riechendes Oel ab. Behufs leichterer Tren-nung desselben von der wässerigen Lösung wurde letztere zweimal mit Aether durchgeschüttelt und aus den vereinigten filtrirten ätherischen Extracten durch Destillation ein stark saurer, nach Buttersäure und Essigsäure riechender Rückstand erhalten, welcher durch Zusatz von Phosphorsäureanhydrid entwässert, von der halbfesten Phosphorsäure abgegossen und destillirt wurde. Das Sieden begann bei etwa 120°. Bei 165° war Alles, bis auf einen höchst geringen bräunlichen Rück-stand übergegangen.

Die gesammte Säure wurde nun durch Kalkmilch neutralisirt und die ziemlich concentrirte Salzlösung längere Zeit auf 70° erwärmt. Es schieden sich große Mengen buttersauren Calciums aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 70° rein waren, denn nach dem Trocknen über Schwefelsäure gaben

0,3214 Grm. Substanz 0,1876 CaSO_4 oder 17,17 pC. Calcium, während die Formel $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ 17,24 pC. verlangt.

Die bei 70° abfiltrirte Mutterlauge wurde durch Silbernitrat gefällt und der weißse Niederschlag ohne nennenswerthen Verlust aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Nach zweimaliger Wiederholung nahm das Salz deutlich den Habitus des Silberacetats an und nun lieferten

0,2012 Grm. einen Verbrennungsrückstand von 0,1294 oder 64,31 pC. Silber (gegen 64,67 pC. Theorie).

Die mit Aether ausgeschüttelte angesäuerte Kaliumsalzlösung gab ein stark saures Destillat, in welchem sich nur Essigsäure (in ihrem Silbersalze) nachweisen liefs.

Die quantitativen Spaltungsversuche gaben folgende Resultate :

1. *Barytwasser*, von welchem 100 CC. = 25 CC. n-HCl verlangten. Angewendet 1,5750 Grm. Aethylacetessigester + 90 CC. Barytwasser. Erhalten direct 1,9320 Grm. BaCO_3 = 0,431513 CO_2 ; aus den organisch-sauren Salzen 0,0330 Grm. BaSO_4 .
2. Wässerige, kohlensäurefreie Kalilauge von gleicher Molecularconcentration (100 CC. verlangten 25 CC. n-HCl.) Angewendet 1,5670 Grm. Ester + 89 CC. Kalilösung auf 100 CC. verdünnt, gaben zweimal je 10 CC. = 21,75 CC. CO_2 bei 15° und 737 MM. b. (Total CO_2 = 0,386361 Grm.) Zweimal je 20 CC., mit 6 CC. n-HCl versetzt, gebrauchten zum Zurücktitriren 3,4 CC. $\frac{1}{2}$ n NH_3 .

Die weiteren Beobachtungsergebnisse führe ich der Kürze halber in Tabellenform auf. Die Zersetzungen wurden mit alkoholischer Kalilösung vorgenommen. Die Concentration ist in der Columnne „Titer“ angegeben und zwar in Cubikcentimetern Normalsäure auf 10 CC. Kalilösung ausgedrückt.

B. Nr.	Titer der KOH-Lösung	Angewendet		Nach der Zersetzung					Total	
		Ester	Kalilös.	verdünnt auf	10 CC. CO ₂	gaben 10 CC. Tem-perat.	Baro-met.	10 CC. ver-langen Nor-mals.	CO ₂	KOH in or-gani-schen Salzen
	CC.	Grm.	CC.	CC.	CC.		MM.	CC.	Grm.	Grm.
3	20	4,0676	60	100	57,0	13°	743,7	11,55	1,031351	0,252
4	21	4,9390	45	100	75,0	16°	752,0	9,20	1,3537	0,140
5	28	5,1040	40	100	69,6	16°	752,0	10,50	1,2562	0,392
6	30	8,0463	40	120	85,0	13°	745,0	8,75	1,8513	0,840
7	30	4,0715	40	100	47,8	13°	743,7	10,75	0,8649	0,700
8	40	4,1030	30	100	37,0	12°	743,0	9,85	0,6718	1,204
9	44	10,7700	35	127	109,0	23°	751,0	10,00	2,4116	1,512
10	44,4	14,0000	45	91	100,6	23°	751,0	19,20	3,1899	1,4037

C. Spaltung des Diäthylacetessigesters.

Die Spaltung des Diäthylacetessigesters durch Alkalien verläuft ganz ebenso wie diejenige der beiden früheren Ester, d. h. es entstehen neben kohlen-saurem Kalium und Diäthyl-aceton nur noch die Salze der Essigsäure und Diäthyllessig-säure :

Als reiner Diäthylacetessigester durch einen Ueberschufs alkoholischer Kalilösung verseift, der Alkaliüberschufs durch Kohlensäure neutralisirt und die vom Kaliumcarbonat getrennte

alkoholische Lösung verdampft wurde, blieben in absolutem Alkohol vollkommen lösliche, nur schwierig ganz austrocknenbare Salze zurück, deren wässrige Lösung bei Zusatz von Schwefelsäure ein leichtes Oel abschied. Dasselbe wurde abgehoben und destillirt. Bis 130° ging nur wenig saures Wasser, von 130 bis 190° fast nichts, zwischen 190 und 200° die Hauptmenge bis auf einen minimalen Rückstand über. Die letztere ölförmige, ganz wie Diäthylelessigsäure riechende Fraction wurde mit Natron genau neutralisirt und die wässrige Lösung des Salzes durch Silbernitrat ausgefällt. Aus Wasser umkrystallisirt bildete das Silbersalz feine asbestartige Nadeln, von welchen bei der Elementaranalyse

0,2578 Grm. Substanz ergaben 0,3045 CO₂, 0,1166 Grm. H₂O und 0,1252 Silber. Das Salz hatte somit die erwartete Zusammensetzung des diäthylelessigsauren Silbers.

	Berechnet	Gefunden
C ₈	32,28	32,21
H ₁₁	4,93	5,02
Ag	48,43	48,56
O ₂	14,36	—

Die vom Oele getrennte saure wässrige Lösung lieferte ein saures Destillat, welches mit Natron neutralisirt und durch Silbernitrat ausgefällt wurde. Der Niederschlag ging nach dreimaligem Umkrystallisiren ohne besonderen Verlust in die charakteristischen platten Nadeln des Silberacetats über, von welchen

0,3716 Grm. beim Verbrennen 0,2393 Silber oder 64,40 pC. (statt 64,67 pC.) hinterliessen.

Konnte so neben Diäthylelessigsäure und Essigsäure kein weiteres Product der Zersetzung nachgewiesen werden, so lieferte andererseits den sicheren Beweis für die Ausschliesslichkeit der Spaltung nach beiden obigen Gleichungen die Untersuchung der, nach Neutralisation des Zersetzungsgemisches mit Kohlensäure in absolutem Alkohol löslichen Ka-

lumsalze, deren Kaliumgehalt stets jenem eines Gemisches gleicher Molecule essigsauen und diäthylessigsauen Kaliums sehr genau entsprach :

1 Mol. $C_6H_5KO_2$	= 98	=	38,89 pC. mit	15,48 pC. K
1 " $C_6H_{11}KO_2$	= 154	=	61,11 " "	15,48 " "
	252		100,00 " "	30,96 " "

Auch die extrahirbare *Menge* der Kaliumsälze kam der berechneten Quantität so nahe, wie dieß überhaupt erwartet werden konnte.

Bei den quantitativen Spaltungsversuchen zeigte sich die schon von Frankland und Duppa beobachtete weit gröfsere Widerstandsfähigkeit des Diäthylacetessigesters gegen alkalische Mittel gegenüber dem Acetessigester und Monoäthylacetessigester.

1. Zersetzung mit *Barytwasser*, von welchem 100 CC. durch 25 CC. nHCl neutralisirt wurden. Angewendet 1,574 Grm. Diäthylacetessigester + 80 CC. Barytwasser. Erhalten direct 1,0590 Grm. $BaCO_3$ = 0,23652 CO_2 ; nach Ausfällen des unveränderten Baryts durch Kohlensäure (0,7412 $BaCO_3$) wurden aus den organisch-sauren Salzen 0,1380 $BaSO_4$ erhalten.
2. Zersetzung mit wässriger kohlensäurefreier *Kalilösung* von gleicher Molecularconcentration (100 CC. Kalilösung = 25 CC. nHCl). Angewendet 1,5870 Grm. + 72 CC. Kalilösung. Das Zersetzungsproduct auf 100 CC. verdünnt. 10 CC. gaben 9 CC. CO_2 ; 20 CC. ferner lieferten 18 CC. CO_2 bei 15° und 737 MM. Barometerstand. Total CO_2 = 0,159875 Grm.

Zweimal je 10 CC. gebrauchten 1,7 CC. n-HCl zur Zersetzung von K_2CO_3 und Neutralisation von KOH. Es war demnach 0,05712 Grm. KOH in organisch-saure Salze übergegangen.

Zersetzung mit alkoholischer Kalilösung :

C. Nr.	Titer der Kali- lös.	Angewendet		Nach der Zersetzung					Total	
		Ester	Kali- lös.	ver- dünnt auf	10 CC. CO ₂	10 CC. gaben Tem- pera- tur	Baro- met.	10 CC. ver- langen Nor- mals.	CO ₂	KOH in or- gani- schen Salzen
		Grm.	CC.		CC.		MM.	CC.	Grm.	
3	21,4	4,777	25	100	37,0	12°	756	3,8	0,68391	0,8680
4	21,4	7,970	45	130	47,2	12°	756	5,35	1,13417	1,4980
5	35,0	10,000	40	100	63,2	7°	740	9,25	1,16214	2,6600
6	61,0	4,855	20	100	14,5	16°	754	8,25	0,262423	2,2120

Die Bestimmungen des Metallgehaltes des Gemisches organisch-saurer Kaliumsalze lieferten folgende Zahlen :

Versuch Nr.	Menge der Kaliumsalze		erhalten		K in pC.
	gefunden	berechnet	aus Sub- stanz	K ₂ SO ₄	
	Grm.		Grm.	Grm.	
3	?	—	0,3555	0,2480	31,26
4	?	—	0,4840	0,3350	31,03
5	5,9091	5,9850	0,3790	0,2621	31,00
6	5,0017	4,9770	0,5990	0,4170	31,21

Wie oben schon angeführt wurde, soll ein Gemenge gleicher Molecule essigsauen und diäthylessigsauen Kaliums 30,96 pC. Metall enthalten.

Resultate der Spaltungsversuche.

In den folgenden Tabellen stelle ich die für die Frage schliesslich wichtigen Rechenresultate der einzelnen Versuche zusammen. Dieselben erscheinen unter gleicher Bezeichnung und Numerirung, wie die obigen Angaben der Beobachtungsergebnisse.

In den 3 Columnen „Concentration“ ist der Gehalt von je 100 CC. Lösung an Kaliumhydrat in Grammen ausgedrückt, und zwar zu Anfang und zu Ende der Spaltung angegeben. Die „Concentration zu Ende, theoretisch“, ist aus der Differenz der angewendeten Kalimenge und der nach den Spaltungsgleichungen nöthigen (auf 1 Mol. des Esters immer 2 Mol. KOH) berechnet. Da indessen nicht immer aller Ester zersetzt war, also mehr Kali als berechnet frei blieb, so wurde für solche Fälle noch eine Columnne „Concentration zu Ende, factisch“ beigegeben.

Aus der in jedem Spaltungsversuche sich ergebenden Menge Kohlensäure und in organisch-saure Salze übergegangenen Kali's wurden die nach jeder der beiden Gleichungen I und II zersetzten Mengen Ester zunächst in Gewichtstheilen und daraus in Procenten auf die ganzen Estermengen berechnet und die letzteren Werthe eingestellt.

Für jene Fälle, wo nicht vollständige Zersetzung eintrat, also die Summe der procentischen Spaltungsbeträge 100 bei Weitem nicht erreicht, d. h. vornehmlich beim Diäthylacetessigester, wurde noch eine weitere Columnne angefügt, welche die Beträge beider Spaltungen auf 100 Theile wirklich zersetzten Esters angiebt.

Dafs in manchen Fällen die Procentsumme der einzelnen Spaltungsprocentmengen 100 übersteigt, kann nicht auffallen, da die Methode, wenn auch gewifs die beste in diesem Falle anwendbare, an sich ziemlich beträchtliche Fehlerquellen einschließt. Eine Abweichung um 1 pC. hat dabei gar nichts Auffallendes, doch bleiben, und hierdurch wird wiederum die Richtigkeit der der Methode zu Grunde liegenden theoretischen Anschauungen wesentlich bestätigt, die Abweichungen in der Regel kleiner.

A. Spaltung des Acetessigesters.

	Concentration der Kalilösung		Angewendet auf 1 Mol. Ester KOH in Molecul.	Spaltung des Esters			Bemerkungen
	Anfang	Ende		in CO ₂ und Keton	in Essigsäure	Total	
1	—	—	—	99,61	0,94	100,55	Barytwasser wäss. Kalilösung von gleicher Molecularconcentr.
2	1,64	0,27	2,39	100,77	—	100,77	
3	5,77	1,98	3,03	93,31	6,38	99,69	
4	11,76	0,93	2,22	91,82	10,36	102,18	
5	15,40	3,65	2,63	73,49	26,19	100,40	
6	30,80	7,60	2,69	43,80	57,41	101,21	

B. Spaltung des Aethylacetessigesters :

Nr.	Concentration der Kalilösung		Angewendet auf 1 Mol. Ester Mol. KOH	Spaltung des Esters			Bemerkungen
	Anfang	Ende		in CO ₂ und Keton	in Essig- und Butters.	Total	
1	—	—	—	98,38	1,42	99,80	Barytwasser wäss. Kalilösung von gleicher Molecularconcentr.
2	1,40	0,25	2,24	88,54	3,83	92,37	
3	11,20	6,40	4,70	91,05	8,74	99,79	
4	11,76	3,79	3,02	98,42	3,98	102,40	
5	15,66	6,70	3,34	88,38	10,83	99,21	
6	16,80	2,92	2,36	82,61	14,73	97,34	
7	16,80	9,57	4,68	76,28	24,25	100,53	
8	22,40	12,69	4,62	58,80	41,40	100,20	
9	24,64	2,78	2,26	80,41	19,81	100,21	
10	24,86	3,70	2,25	81,82	14,14	95,69	

C. Spaltung des Diäthylacetessigesters :

	Concentration der Kalilösung			Angewend. auf 1 Mol. Ester Mol. KOH	Spaltung des Esters			Auf 100 Theile gespaltenen Esters	
	Anfang	Ende			in CO ₂ und Keton	in Essig- und Diäthyl-essigsäure	Total	in CO ₂ und Keton	in Säuren
1	Barytwasser			—	63,53	7,00	70,53	90,07	9,93
2	1,40	0,08	0,76	2,11	42,65	5,98	48,63	87,70	12,30
3	11,98	0,48	1,55	2,08	60,52	30,18	90,70	66,73	33,27
4	11,98	1,32	2,24	2,25	60,16	31,21	91,37	65,84	34,16
5	19,60	4,55	5,60	2,60	49,08	44,18	93,26	52,63	47,37
6	34,16	19,54	19,76	4,67	22,85	75,66	98,51	23,20	76,80

Es fällt sofort beim Ueberblicken dieser Tabellen in die Augen, daß der relative Massenverlauf beider Spaltungsweisen

des Acetessigesters und seiner Aethylderivate wesentlich an Concentration und Menge der angewendeten Kalilösung gebunden ist, d. h. *dafs jeder der Ester in um so gröfserem Betrage in zwei Molecule organischer Säuren gespalten wird, je concentrirter die angewendete Kalilösung ist und je höher sich, auch nach dem Verbrauche von Kali zur Spaltung, die Concentration der Kalilösung erhält.*

Dafs es dabei nicht nur auf die Anfangs-, sondern auch auf die Endconcentration ankommt, zeigen am eclatantesten jene Versuche, bei denen die Anfangsconcentration der Kalilösung die gleiche, der angewendete Ueberschufs an Aetzkali und, was dasselbe ist, die Endconcentration verschieden sind. Hauptsächlich deutlich treten in diesem Betrachte die Fälle B. 6 und 7 und C. 3 und 4 hervor. B. 3 und 4 zeigen, dafs die Wirkung einer wenig stärkeren Anfangsconcentration vollkommen aufgehoben wird durch beträchtlich geringere Endconcentration; ebenso tritt diefs, nur noch beträchtlich deutlicher, bei B. 8 und 9, B. 7 und 9, B. 7 und 10 hervor, wogegen A. 3 und 4 zeigen, wie eine bedeutend überwiegende Anfangsconcentration (Differenz $+ 5,99$) bei in nur geringem Mafse niedrigerer Endconcentration (Differenz $- 1,05$) die Spaltung in 2 Molecule organischer Säuren gegenüber der Zersetzung in CO_2 und Keton etwas befördert.

Die Thatsache, dafs die Spaltung der Acetessigesters in 2 Säuremolecule einen um so höheren relativen Betrag erreicht, je concentrirter die zersetzende alkalische Flüssigkeit von Anfang an bis zu Ende des Processes ist, d. h. mit anderen Worten, je gröfser die Anzahl der Kalimolecule ist, welche in jedem Zeitdifferential mit je einem Ester molecule in Berührung kommen, klärt die Ursache der Verschiedenheit des Zersetzungsverlaufes übrigens noch tiefer auf, indem sie eine ganz bestimmte Vorstellung über die Reihenfolge der Wirkungen erweckt.

Sobald die in jedem Zeitdifferential mit je einem Ester-molecule in Berührung tretende Anzahl von Kalimoleculen eine geringe ist, d. h. meist nur *einzelne* der letzteren den ersteren innerhalb der Flüssigkeit begegnen, findet zunächst nur Verseifung des Esters statt :

Dieser Fall wird namentlich auch dann eintreten, wenn die Ester durch wässrige Basislösung, mit welcher sie sich meist nicht mischen, zersetzt werden.

Die so gebildeten *Salze* der Ketonsäuren sind aber in einer freien Alkali enthaltenden Flüssigkeit nicht beständig, sondern werden beim Zusammentreffen mit Kalimoleculen in kohlensaures Salz und Keton gespalten :

Treffen dagegen die einzelnen Ester-molecule mit mehreren Kalimoleculen gleichzeitig zusammen, wie dies um so öfter geschehen wird, je concentrirter die alkalische Lösung und je größer ihr Ueberschuss ist, so greifen je zwei wirkende Basismoleculen augenscheinlich vorwiegend an verschiedenen Stellen des Ester-molecules an, eines spaltet den Kohlenstoffkern der Ketonsäure, während das andere verseift :

Die Verschiedenheit der Wirkung von Barytwasser und Kalilauge von gleicher Molecularconcentration ist, wie aus den Versuchen A., B. und C. je 1 und 2 hervorgeht, nicht gerade sehr beträchtlich, doch bewirkt Barytwasser in gleicher Zeit eine vollkommenere Zersetzung (B. und C. je 1 und 2), was mit der Abscheidung des einen Productes, des Baryumcarbonates, in unlöslichem Zustande zusammenhängen dürfte. Auf die gleiche Ursache muß auch die relativ etwas ausgiebigere Kohlensäure-Ketonspaltung durch Baryt zurückgeführt werden.

Für die Praxis der Acetessigesterspaltungen aber ergeben sich folgende Sätze :

1) Soll aus einem Acetessigesterderivate hauptsächlich das Keton dargestellt werden, so kocht man mit überschüssigem Barytwasser oder sehr verdünnter Alkalilauge.

2) Will man dagegen aus einem organisch substituirten Acetessigester neben Essigsäure die zweite organische Säure erhalten, so muß man möglichst concentrirte alkoholische Kalilösung in möglichst bedeutendem Ueberschusse anwenden.

Verhalten der Ester gegen gleiche Mengen Kalilösung von gleicher Concentration.

Schon frühere Beobachtungen hatten zu der Vermuthung geführt, daß sich verschiedene organisch substituirte Acetessigester in Bezug auf das Quantitätsverhältniß beider nebeneinander verlaufender Zersetzungen verschieden verhalten möchten, und zwar schien es damals, wo der Einfluß der anfänglichen und bleibenden Concentration der alkalischen Lösung noch unbekannt war, als nehme die Kohlensäure-Ketonspaltung mit steigender Anzahl der in den Acetessigester eingeführten organischen Reste ab, so daß Acetessigester relativ am meisten, Diäthylacetessigester am wenigsten Keton und

Kohlensäure liefere *). Die vorstehend mitgetheilten quantitativen Versuche lassen dieß Verhältniß zwar vollständig für den Diäthylacetessigester, nicht aber für den Monäthylacetessigester bestehen; sie ergeben vielmehr das überraschende Resultat, daß sich der Aethylacetessigester verhältnißmäßig leichter in Kohlensäure und Keton spaltet, als der Acetessigester. Belege dafür ergeben namentlich die Vergleiche der Resultate von

A. 4 mit B. 3 und 4,

A. 5 „ B. 5,

bei welchen Fällen die Anfangsconcentrationen der Kalilösung je gleiche oder nahezu gleiche sind. Fast noch zeugniskräftiger sind die Resultatdifferenzen in den Versuchen

A. 5 gegen B. 6, 7, 9 und 10,

bei denen die Anfangsconcentration in A. 5 geringer als bei den Versuchen unter B., ja sogar die Endconcentration A. 5 niedriger als B. 7 ist, und dennoch der Acetessigester weniger Kohlensäure-Ketonspaltung und mehr Säurespaltung ergibt, als der Monäthylacetessigester.

Um dieses Resultat über allen Zweifel hinaus sicher zu stellen, wurden noch zwei besondere Versuchsreihen ausgeführt, in welchen die drei Ester nach gleichen *Molecularmengen mit gleichviel Kalilösung von gleicher Concentration* zur Zersetzung kamen. Die Kalilösung in der zweiten Versuchsreihe hatte genau die doppelte Concentration der ersten, die *Menge* des Kaliumhydrates wurde aber in beiden gleich groß genommen. Die Methode war übrigens ganz dieselbe wie früher und jede angeführte Beobachtungszahl ist das Ergebniß zweier genau oder sehr nahe zu einander stimmender Versuche. Die Erhitzung im Wasserbade dauerte jedesmal

*) Diese Annalen 186, 223.

6 Stunden, das Product wurde stets auf 100 CC. verdünnt, das Volum der Kohlensäure stets bei 11° und 752,5 MM. Barometerstand gemessen. A' bedeutet Acetessigester, B' Aethylacetessigester und C' Diäthylacetessigester.

Beobachtungsergebnisse :

Nr.	Ester- mole- cular- größe	Titer 10 CC. Kalilö- sung = CC. n HCl	Angewendet		10 CC.		Im Ganzen	
			Ester	Kalilö- sung	gaben CO ₂	ver- langt. n HCl	CO ₂ in Grm.	KOH in organisch. Salzen
		CC.	Grm.	CC.	CC.	CC.		
A' 1	130	18,333	2,60	30	39,0	4,8	0,720410	0,3920
B' 1	158	"	3,16	"	43,6	5,15	0,805381	0,1960
C' 1	186	"	3,72	"	25,8	3,80	0,476579	0,9520
A' 2	130	36,66	2,60	15	28,6	3,85	0,528300	0,9240
B' 2	158	"	3,16	"	36,0	4,55	0,664993	0,5600
C' 2	186	"	3,72	"	14,7	2,90	0,271539	1,5560

Rechnungsergebnisse :

Nr.	Concentration der Kalilösung			Ange- wendet auf 1 Mol. Ester Molecule KOH	Spaltung des Esters		
	Anfang	Ende theoret.	factisch.		in CO ₂ und Keton	in organi- sche Säuren	Total zersetzt
A' 1	10,27	2,80	—	2,75	81,87	17,43	99,30
B' 1	"	"	—	"	91,52	8,75	100,27
C' 1	"	"	3,05	"	54,15	42,50	96,65
A' 2	20,54	5,60	—	2,75	60,03	41,03	101,28
B' 2	"	"	—	"	75,44	23,75	99,19
C' 2	"	"	—	"	30,86	69,46	100,32

Es geht aus diesen Ergebnissen, neben den durch die früheren Versuche gewonnenen Sätzen, mit voller Sicherheit hervor, daß unter gleichen Umständen der Monäthylacetessigester stets in weit größerem Betrage in Kohlensäure und Keton, in geringerer Menge in 2 Mol. organischer Säuren zersetzt wird, als der Acetessigester, daß aber der Diäthylacetessigester relativ am wenigsten Kohlensäure und Keton liefert und dem entsprechend am reichlichsten in Essigsäure und Diäthylessigsäure zerfällt.

Spaltung des Methyl-, Dimethyl- und Allylacetessigesters.

Um das Verhalten auch einiger anderer alkylsubstituierter Acetessigester gegen Alkalien kennen zu lernen, wurden die beiden methylisirten und der einfach-allylsubstituierte Acetessigester der Spaltung unterworfen. Der Vergleichbarkeit der Resultate wegen wurden so genau als möglich die im vorigen Abschnitte angeführten Verhältnisse eingehalten, d. h. es wurden die Ester nach den doppelten Moleculzahlen in Centigrammen abgewogen und mit 2,75 Moleculen Aetzkali in absolut-alkoholischer Lösung von etwa 10 pC., 20 pC. und beim Allylacetessigester auch einmal von 5 pC. Gehalt durch sechsstündiges Erhitzen zersetzt. Die Einzelbestimmungen erfolgten genau in der mitgetheilten Weise. Das Reactionsproduct wurde stets auf 100 CC. verdünnt und für jede Kohlensäure- und Alkaliermittlung 10 CC. angewendet.

Die Versuche mit Allylacetessigester wurden von Herrn Crow ausgeführt, welcher einmal die Ermittlung des kohlen-sauren und freien Alkali's verunglücken liefs und einmal dieselbe verabsäumte.

	Estermole- culargröße	Flüssig- keit 10 CC. Kali = CC. n HCl	Ange- wendet		Auf 100 CC. ver- dünnt, 10 CC.				Im Ganzen	
			Ester	Kali	CO ₂	gaben t°	B	verl. n HCl	CO ₂ in Grm.	KOH in org. Salzen
Methyl- acetessig- ester	144	18,57	Gr. 2,88	CC. 29,6	CC. 43,8	25°	MM. 755	CC. 5,2	0,75927	0,3070
		37,15	"	14,8	34,6	"	"	4,7	0,59979	0,6990
Dimethyl- acetessig- ester	158	18,57	3,16	29,6	47,0	27°	756	4,95	0,80720	0,1670
		37,15	"	14,8	41,0	"	"	4,25	0,70415	0,4470
Allylacet- essigester	170	9,26	3,40	60,0	43,3	22°	750	?	0,75680	?
		18,33	"	30,0	41,5	"	"		0,72533	0,3930
		36,66	"	15,0	26,0	24°	"	?	0,45000	?

Die Berechnung liefert folgende Werthe :

	Concentration der Kalilösung			Angewendet auf 1 Mol. Ester Molecule KOH	Spaltung des Esters		
	Anfang	Ende theo- retisch	factisch		in CO ₂ und Keton	in or- gan. Säuren	Total
Methyl- acetessig- ester	10,4	2,83	2,83	2,75	86,28	13,70	99,98
	20,8	5,67	5,76	"	68,16	31,20	99,36
Dimethyl- acetessig- ester	10,4	2,83	2,90	"	91,73	7,46	99,19
	20,8	5,67	5,76	"	80,02	19,96	99,98
Allylacet- essigester	5,14	1,40	?	"	86,00	?	?
	10,27	2,80	2,81	"	82,42	17,54	99,96
	20,54	5,60	?	"	51,14	?	?

Es bestätigt sich demnach auch an diesen Estern die Regel, daß verdünntere Kalilauge relativ größere Mengen in Kohlensäure und Keton und geringere Quantitäten in Essigsäure und die zweite Säure spaltet, als eine concentrirtere Lösung des Alkali's.

Was dagegen das Verhalten verschiedenartiger Ester bei gleichem Molecularverhältniß zum Alkali und gleicher Menge und Concentration des letzteren anlangt, so weichen auffallenderweise die methyilirten Ester wesentlich von den äthylisirten ab. Ergab Aethylacetessigester bedeutend mehr Kohlensäure-Ketonspaltung und weniger Säurenbildung als Diäthylacetessigester, so liefert umgekehrt Methylacetessigester weniger Kohlensäure und Keton und mehr Säuren als Dimethylacetessigester. Höchst auffallend ist ferner, daß letzterer, welcher dieselbe Moleculargröße wie Aethylacetessigester besitzt, auch ähnliche Spaltungsverhältnisse wie dieser zeigt. Die Beziehungen treten in folgender Uebersicht klar hervor :

1) Spaltung von 1 Mol. Ester mit 2,75 Mol. KOH in 10,27 bis 10,4procentiger Lösung :

	Formel	Moleculargröße	Spaltung	
			in CO ₂ und Keton	in organ. Säuren
Acetessigester	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	81,87	17,43
Methylacetessigester	C ₇ H ₁₂ O ₃	144	86,28	13,70
Aethylacetessigester	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	91,52	8,75
Dimethylacetessigester	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	91,73	7,46
Allylacetessigester	C ₉ H ₁₄ O ₃	170	82,42	17,54
Diäthylacetessigester	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186	54,15	42,50

2) Spaltung von 1 Mol. Ester mit 2,75 Mol. KOH in 20,54 bis 20,8procentiger Lösung :

	Formel	Moleculargröße	Spaltung	
			in CO ₂ und Keton	in organ. Säuren
Acetessigester	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	60,03	41,03
Methylacetessigester	C ₇ H ₁₂ O ₃	144	68,16	31,20
Aethylacetessigester	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	75,44	23,75
Dimethylacetessigester	C ₈ H ₁₄ O ₃	158	80,02	19,96
Allylacetessigester	C ₉ H ₁₄ O ₃	170	51,14	?
Diäthylacetessigester	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	186	30,86	69,46

Eine wirkliche Gesetzmäßigkeit, eine Abhängigkeit der Aenderung im quantitativen Verlaufe beider Spaltungsweisen von der Aenderung der Constitution der betreffenden Ester, tritt in diesen Zahlen nicht erkennbar hervor. Möglicherweise wird eine bedeutende Häufung des Materials in Zukunft einige Aufschlüsse geben können, in jedem Falle sollen diese Untersuchungen gelegentlich fortgesetzt werden.