

Über die Veresterung der Zimtsäure und der Hydrozimtsäure durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1907.)

Vergleichende Versuche über die Veresterungsgeschwindigkeit der Zimtsäure und einer Reihe ihrer Derivate — nur ungesättigte Säuren wurden untersucht — haben bereits Sudborough und Lloyd¹ in der Weise angestellt, daß sie 5prozentige Lösungen dieser Säuren in 1- bis 3prozentigem methylalkoholischen Chlorwasserstoff 10 bis 60 Minuten lang auf dem Wasserbade kochten und die nach dieser Zeit veresterten Mengen durch Wägung bestimmten. Ich hielt es nun für wünschenswert, die Veresterungsgeschwindigkeit der Zimtsäure und, um Aufschluß zu bekommen über den Einfluß der Doppelbindung, auch die der Hydrozimtsäure in gleicher Weise zu bestimmen, wie dies bei einer Reihe von Benzoesäurederivaten geschehen war. Die Doppelbindung übt nun, wie bereits aus einem Vergleich der Veresterungskonstanten aromatischer und aliphatischer Säuren vorauszusehen war, einen sehr stark verzögernden Einfluß aus. Die Zimtsäure verestert ungefähr vierzigmal langsamer als die Hydrozimtsäure.

Versuchsordnung.

Wegen der großen Veresterungsgeschwindigkeit, namentlich der Hydrozimtsäure, wurde die bei der Benzoesäure²

¹ Journal of the Chemical Society. Transactions, LXXIII, 81 (1898).

² Monatshefte für Chemie, 27, 545 (1906).

beschriebene Versuchsordnung etwas modifiziert. Die mit den alkoholischen Lösungen der zu veresternden Säuren beschickten Meßkölbchen wurden mit Alkohol so weit aufgefüllt, daß nach Zusatz der alkoholischen Salzsäure das Volum von 40 cm^3 nahezu erreicht sein mußte, dann im Thermostaten auf 25° erwärmt und nun, ohne daß die Kölbchen aus dem Thermostaten genommen worden wären, mit der vorgewärmten alkoholischen Salzsäurelösung versetzt, umgeschwenkt und mit Alkohol bis zur Marke aufgefüllt.

Die Zeit wurde vom Moment ab gerechnet, da die Hälfte der alkoholischen Salzsäure zugeflossen war. Die Proben wurden, ohne daß während des Herauspipettierens die Kolben aus dem Thermostaten entfernt worden wären, um die Reaktion abzubrechen, zu zirka 5 cm^3 neutralen Wassers gegossen und als Ende der Reaktion der Augenblick angesehen, da die Hälfte der Probe ausgeflossen war. Allerdings entleert sich die erste Hälfte des Pipetteninhaltes etwas rascher als die zweite, doch wurde davon abgesehen, da andererseits auch vom Moment des Entnehmens der Proben in dem bereits herauspipettierten Teil die Temperatur schon niedriger als 25° war. Diese kleine Unsicherheit in der Zeitbestimmung kommt nicht bei der Zimtsäure, wohl aber je bei den ersten Bestimmungen der Versuchsreihen der Hydrozimtsäure — in wasserarmem Alkohol und bei größerer HCl-Konzentration — in Betracht; dennoch wurden die Gewichte der Einzelbestimmungen in gleicher Weise wie bei den früher untersuchten Säuren festgesetzt, die Zeitbestimmung also als fehlerfrei angenommen.

Zimtsäure.

Die aus Wasser umkristallisierte Säure zeigte den in der Literatur¹ angegebenen Schmelzpunkt 133° ; 0.4496 g (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 35.52 cm^3 einer 0.08535 normalen Barytlauge (ber. 35.57 cm^3).

Eine Anlagerung von HCl an die Zimtsäure unter Bildung von Phenyl- β -Chlorpropionsäure kann unter den Versuchs-

¹ Annalen der Chemie 133, 93 (1865).

bedingungen, wenn überhaupt, jedenfalls nicht in merklicher Menge stattgefunden haben. Denn dann müßten die k -Werte gegen Schluß der einzelnen Versuchsreihen stark ansteigen, da die $(a-x)$ zu klein gefunden würden; die durch die Abnahme der HCl-Konzentration tatsächlich bedingte Verringerung der Veresterungsgeschwindigkeit käme daneben nicht in Betracht.¹ Erlenmeyer² erhielt das Anlagerungsprodukt erst bei zweijährigem Stehen (bei Zimmertemperatur) einer mit HCl-Gas gesättigten essigsäuren Lösung von Zimtsäure.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0.2999; \quad A = 0.0848; \quad C = 11.05; \quad a = 3.13;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78540;$$

$$w_o = 0.026; \quad w_m = 0.052.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.15	3.07	3.06	+0.01	—	—
1.60	2.45	2.50	-0.05	0.0661	0.221
4.00	1.82	1.82	± 0.00	0.0587	0.197
5.50	1.46	1.50	-0.04	0.0601	0.201
7.85	1.14	1.12	+0.02	0.0558	0.187
8.75	0.95	1.00	-0.05	0.0591	0.198
9.75	0.90	0.89	+0.01	0.0555	0.186
Mittelwerte...				0.0580	0.193

$$k \text{ ber.} = 0.0578;$$

$$f\%_o = +0.3; \quad v = 0.02.$$

¹ Vergl. auch Monatshefte für Chemie 27, 560, Anmerkung (1906).

² Berichte der Deutschen chem. Ges., 14, 1867 (1881).

Nr. 2.

$$c = 0.1489; \quad A = 0.0847; \quad C = 5.49; \quad a = 3.12;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.048.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.2	3.10	—	—
4.05	2.34	0.0305	0.205
7.90	1.84	0.0291	0.195
9.00	1.69	0.0296	0.199
9.65	1.65	0.0287	0.193
24.20	0.69	0.0271	0.182

Mittelwerte... 0.0287 0.193

$$k \text{ ber.} = 0.0289;$$

$$f^0_0 = -0.7; \quad v = 0.04.$$

Nr. 3.

$$c = 0.6570; \quad A = 0.0987; \quad C = 24.22; \quad a = 3.64;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.055.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.25	3.48	—	—
1.07	2.71	0.1194	0.182
2.12	2.01	0.1215	0.185
2.68	1.67	0.1261	0.192
3.25	1.45	0.1229	0.187
4.02	1.22	0.1180	0.180
4.30	1.17	0.1146	0.174

Mittelwerte... 0.1202 0.183

$$k \text{ ber.} = 0.1221;$$

$$f^0_0 = -1.6; \quad v = 0.105.$$

Nr. 4.

$$c = 0.6223; \quad A = 0.0936; \quad C = 22.94; \quad a = 3.45;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.056.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.20	3.31	—	—
1.00	2.62	0.1194	0.192
2.82	1.57	0.1212	0.195
3.17	1.44	0.1196	0.192
4.07	1.18	0.1145	0.184
4.65	0.93	0.1224	0.197
5.95	0.72	0.1144	0.184
Mittelwerte...		0.1185	0.190

$$k \text{ ber.} = 0.1159;$$

$$f^0/0 = + 2.2; \quad v = 0.14.$$

Nr. 5.

$$c = 0.3282; \quad A = 0.0987; \quad C = 12.10; \quad a = 3.64;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.056.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.28	3.55	—	—
2.48	2.49	0.0663	0.202
4.18	1.96	0.0642	0.196
5.87	1.52	0.0646	0.197
7.18	1.30	0.0622	0.190
8.50	1.09	0.0616	0.188
9.70	0.98	0.0587	0.179
Mittelwerte...		0.0626	0.191

$$k \text{ ber.} = 0.0626.$$

$$f^0/0 = 0; \quad v = 0.$$

Nr. 6.

$$c = 0.3282; \quad A = 0.0987; \quad C = 12.10; \quad a = 3.64;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.054.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.2	3.46	—	—
2.20	2.63	0.0640	0.195
4.05	2.02	0.0631	0.192
4.69	1.83	0.0636	0.194
6.75	1.40	0.0614	0.187
7.23	1.31	0.0613	0.187
8.78	1.05	0.0615	0.187
Mittelwerte...		0.0623	0.190

$$k \text{ ber.} = 0.0629;$$

$$f^0/0 = -1.0; \quad v = 0.06.$$

Nr. 7.

$$c = 0.1632; \quad A = 0.0987; \quad C = 6.02; \quad a = 3.64;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.060.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.2	3.63	—	—
3.20	2.87	0.0321	0.197
3.50	2.80	0.0324	0.199
16.80	1.12	0.0305	0.187
18.80	1.02	0.0294	0.180
22.17	0.82	0.0292	0.179
24.90	0.60	0.0314	0.193
Mittelwerte...		0.0303	0.186

$$k \text{ ber.} = 0.0300;$$

$$f^0/0 = 1.0; \quad v = 0.07.$$

Nr. 8.

$$c = 0.1630; \quad A = 0.0986; \quad C = 6.01; \quad a = 3.63_5;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.56.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.14	3.66	—	—
4.00	2.73	0.0311	0.191
4.85	2.58	0.0307	0.189
7.35	2.18	0.0302	0.185
9.00	1.96	0.0298	0.183
22.30	0.83	0.0288	0.176
23.50	0.78	0.0284	0.175

Mittelwerte... 0.0296 0.181₅

$$k \text{ ber.} = 0.0306;$$

$$f^0_0 = -3.3; \quad v = 0.23.$$

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

$c \dots$	0.1489,	0.1630,	0.1632,	0.2999,	0.3282,	0.3282,	0.6223,	0.6570
$10^3 \frac{k}{c}$	193	182	186	193	190	191	190	183
$10^3 w \dots$	48	56	60	52	54	56	56	55

Die Zahlen schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von $k/c = 0.189$ für eine mittlere Wasserkonzentration von 0.055 Molen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also der Salzsäurekonzentration proportional.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_0 = 0.331 \text{ bis } 0.333.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1639; \quad A = 0.991; \quad C = 6.04; \quad a = 3.65;$$

$$w_0 = 0.333; \quad w_m = 0.365.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.24	3.68	3.65	+0.03	—	—
18.30	2.18	2.21	-0.03	0.01224	0.0747
24.00	1.86	1.92	-0.06	0.01221	0.0745
40.10	1.28	1.28	+0.00	0.01135	0.0693
40.16	1.26	1.28	-0.02	0.01151	0.0702
64.0	0.73	0.71	+0.02	0.01093	0.0667
64.1	0.73	0.71	+0.02	0.01091	0.0665
Mittelwerte...				0.01149	0.0717

$$k \text{ ber.} = 0.01137;$$

$$f^0_0 = +1.1; \quad v = 0.08.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3273; \quad A = 0.0984; \quad C = 12.06; \quad a = 3.63;$$

$$w_0 = 0.331; \quad w_m = 0.358.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.13	3.66	—	—
4.32	2.68	0.0304	0.0930
5.35	2.49	0.0305	0.0933
7.65	2.08	0.0316	0.0964
9.36	1.88	0.0305	0.0932
22.78	0.78	0.0293	0.0896
23.95	0.72	0.0293	0.0896
Mittelwerte...		0.0302	0.0924

$$k \text{ ber.} = 0.0310;$$

$$f^0_0 = -2.6; \quad v = 0.18.$$

Nr. 3.

$$c = 0.6567; \quad A = 0.0987; \quad C = 24.21; \quad a = 3.64;$$

$$w_o = 0.332; \quad w_m = 0.362.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.23	3.47	—	—
1.45	2.72	0.0872	0.1328
3.53	1.88	0.0814	0.1237
4.45	1.52	0.0852	0.1298
6.03	1.15	0.0830	0.1264
8.21	0.79	0.0808	0.1231
Mittelwerte...		0.0829	0.1262

$$k \text{ ber.} = 0.0789;$$

$$f^0_0 = +4.8; \quad v = 0.32.$$

Tabelle III.

$$w_o = 0.642 \text{ bis } 0.643.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1635; \quad A = 0.0988; \quad C = 6.03; \quad a = 3.64;$$

$$w_o = 0.643; \quad w_m = 0.671.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.3	3.64	—	—
17.95	2.79	0.00646	0.0395
24.10	2.55	0.00643	0.0393
39.95	2.05	0.00625	0.0382
64.1	1.48	0.00610	0.0373
91.8	1.01	0.00607	0.0371
91.9	1.01	0.00606	0.0371
Mittelwerte...		0.00617	0.0377

$$k \text{ ber.} = 0.00630;$$

$$f^0_0 = -2.1; \quad v = 0.14.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3285; \quad A = 0.0987; \quad C = 12.11; \quad a = 3.64;$$

$$w_o = 0.642; \quad w_m = 0.670.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.12	3.67	—	—
2.55	3.27	0.01867	0.0568
16.40	1.90	0.01720	0.0523
18.50	1.73	0.01745	0.0531
21.20	1.59	0.01696	0.0516
40.40	0.69	0.01787	0.0544
41.45	0.74	0.01669	0.0508

$$\text{Mittelwerte...} \quad 0.01727 \quad 0.0525$$

$$k \text{ ber.} = 0.01727;$$

$$f^0_0 = 0; \quad v = 0.$$

Nr. 3.

$$c = 0.6570; \quad A = 0.0988; \quad C = 24.22; \quad a = 3.64;$$

$$w_o = 0.643; \quad w_m = 0.668.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.4	3.52	—	—
2.00	2.91	0.0486	0.0740
4.33	2.19	0.0510	0.0776
6.00	1.82	0.0502	0.0764
6.65	1.74	5.0482	0.0734
9.87	1.25	0.0471	0.0716

$$\text{Mittelwerte...} \quad 0.0489 \quad 0.0744$$

$$k \text{ ber.} = 0.0499;$$

$$f^0_0 = -2.0; \quad v = 0.14.$$

Tabelle IV.

 $w_o = 1.266$ bis 1.269 .

Nr. 1.

 $c = 0.1637$; $A = 0.0989$; $C = 6.03$; $a = 3.65$; $w_o = 1.269$; $w_m = 1.294$.

t	$a-x$	k	k/c
0.20	3.66	—	—
18.25	3.23	0.00288	0.0176
40.25	2.78	0.00293	0.0179
40.32	2.71	0.00300	0.0183
89.5	2.01	0.00289	0.0177
112.3	1.75	0.00284	0.0174
160.0	1.26	0.00288	0.0176

Mittelwerte... 0.00288₅ 0.0176 k ber. = 0.002885; $f\%$ = 0; $v = 0$.

Nr. 2.

 $c = 0.3285$; $A = 0.0987$; $C = 12.11$; $a = 3.64$; $w_o = 1.266$; $w_m = 1.293$.

t	$a-x$	k	k/c
0.20	3.72	—	—
18.60	2.63	0.00756	0.0230
21.30	2.53	0.00740	0.0225
40.67	1.81	0.00745	0.0227
64.15	1.27	0.00712	0.0217
64.55	1.26	0.00713	0.0217

Mittelwerte... 0.00728 0.0221

 k ber. = 0.00728; $f\%$ = 0; $v = 0$.

Nr. 3.

$$c = 0.6578; \quad A = 0.0988; \quad C = 24.25; \quad a = 3.64;$$

$$w_o = 1.267; \quad w_m = 1.300.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.15	3.58	—	—
1.85	3.30	0.0231	0.0352
17.05	1.46	0.0233	0.0354
19.22	1.34	0.0226	0.0343
23.10	1.15	0.0217	0.0330
25.40	1.00	0.0221	0.0336
26.60	0.94	0.0221	0.0336
Mittelwerte...		0.0224	0.0340

$$k \text{ ber.} = 0.0225;$$

$$f^0/0 = -0.4; \quad v = 0.02.$$

Die Zahlen lassen wieder erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstanten rascher wachsen als die Salzsäurekonzentrationen:

$$w_m = 0.358 \text{ bis } 0.365.$$

c	0.1639	0.3273	0.6567
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	717	924	1262

$$w_m = 0.668 \text{ bis } 0.671.$$

c	0.1635	0.3285	0.6570
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	377	525	744

$$w_m = 1.293 \text{ bis } 1.300.$$

c	0.1637	0.3285	0.6578
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	176	221	340

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Zimtsäure (für Brigg'sche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0.665 + \frac{4.876}{c} - \frac{1.678}{c^2} + \left(2.911 - \frac{3.212}{c} + \frac{4.358}{c^2}\right)w + \left(-27.54 + \frac{31.78}{c} - \frac{2.284}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0.03$ bis 1.3 und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0.15$ bis 0.66 . Die bei den einzelnen Versuchsserien bereits angegebenen Werte für k ber., f^0 , v , eventuell $(a-x)$ ber. zeigen, daß die Formel die Versuche gut darstellt.

Hydrozimtsäure.

Die von Kahlbaum bezogene Substanz zeigte den Schmelzpunkt 48°;¹⁾ 0.5016 g (reduziert auf den luftleeren Raum) verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 24.80 cm³ einer 0.1348normalen Barytlauge (ber. 24.78 cm³).

Die in der Regel bei den im folgenden gegebenen Versuchsserien angeführten Werte der $(a-x)$ nach relativ sehr langer Zeit können als Kontrollbestimmungen gelten. Die eventuell wegen der Chloräthylbildung nötigen Korrekturen sind bereits angebracht.

¹⁾ 48.7° nach Ber. der Deutschen chem. Ges. 23, 148.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle V.

Nr. 1.

$$c = 0.1602; \quad A = 0.0982; \quad C = 5.90; \quad a = 3.62;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78542;$$

$$w_o = 0.028; \quad w_m = 0.059.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.077	3.02	1.021	0.37
0.146	2.53	1.065	6.65
0.290	1.77	1.071	6.69
0.418	1.29	1.072	6.69
0.564	0.81	1.155	7.21
0.783	0.59	1.006	6.28
42.5	0.03	—	—

Mittelwerte... 1.072 6.69

$$k \text{ ber.} = 1.061;$$

$$f\%_o = +1.0; \quad v = 0.07.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3322; \quad A = 0.0955; \quad C = 12.24 \quad a = 3.52;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78542;$$

$$w_o = 0.028; \quad w_m = 0.065.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.23	0.97	0.93	+0.04	2.44	7.33
0.30	0.74	0.70	+0.04	2.26	6.80
0.44	0.36	0.30	+0.06	2.25	6.78
0.535	0.16	0.19	-0.03	2.51	7.56
0.60	0.07	0.12	-0.05	2.83	8.54
0.79	0.03	0.05	-0.02	2.62	7.89

Mittelwerte... 2.36 7.10

$$k \text{ ber.} = 2.404;$$

$$f\%_o = -1.9; \quad v = 0.12.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1652; \quad A = 0.0956; \quad C = 6.09; \quad a = 3.52;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.062.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.22	2.04	1.08	6.54
0.42	1.18	1.13	6.85
0.72	0.50	1.18	7.13
0.78	0.48	1.11	6.72
0.98	0.30	1.09	6.61
1.18	0.17	1.11 ₆	6.76
Mittelwerte...		1.11 ₈	6.77

$$k \text{ ber.} = 1.091;$$

$$f\%_0 = +2.4; \quad v = 0.16.$$

Nr. 4.

$$c = 0.6651; \quad A = 0.0957; \quad C = 24.52; \quad a = 3.53;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.060.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.036	2.34	4.85	7.29
0.126	0.88	4.79	7.20
0.198	0.34	5.13	7.72
0.263	0.16	5.11	7.68
24.0	-0.02	—	—
Mittelwerte...		4.89	7.35

$$k \text{ ber.} = 4.72;$$

$$f\%_0 = +3.5; \quad v = 0.23.$$

Nr. 5.

$$c = 0.6634; \quad A = 0.0955; \quad C = 24.45; \quad a = 3.52;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.061.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.042	2.37	4.10	6.17
0.125	0.94	4.59	6.92
0.200	0.41	4.67	7.04
0.275	0.19	4.61	6.95
0.356	0.06	4.97	7.49
24.0	-0.04	—	—
Mittelwerte...		4.51	6.80

$$k \text{ ber.} = 4.69;$$

$$f^{\circ}/_0 = -4.0; \quad v = 0.26.$$

Nr. 6.

$$c = 0.3315; \quad A = 0.0955; \quad C = 12.22; \quad a = 3.52;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.060.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.051	2.57	2.68	8.08
0.137	1.57	2.56	7.72
0.202	1.08	2.54	7.66
0.292	0.68	2.45	7.37
0.357	0.49	2.41	7.24
0.563	0.13	2.54	7.67
22.0	-0.03	—	—
Mittelwerte...		2.51	7.58

$$k \text{ ber.} = 2.44;$$

$$f^{\circ}/_0 = +2.8; \quad v = 0.18.$$

Nr. 7.

$$c = 0.1649; \quad A = 0.0955; \quad C = 6.08; \quad a = 3.52;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.056$$

t	$a-x$	k	k/c
0.062	3.04	1.031	6.25
0.157	2.35	1.119	6.79
0.323	1.49	1.158	7.02
0.405	1.25	1.111	6.74
0.627	0.73	1.090	6.61
0.978	0.35	1.025	6.22
16.0	0.06	—	—

Mittelwerte... 1.108 6.68

$$k \text{ ber.} = 1.109;$$

$$f\% = -0.1; \quad v = 0.01.$$

Ordnet man obige Versuche wieder nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

c	0.1602	0.1649	0.1652	0.3315	0.3322	0.6634	0.6651
k/c	6.69	6.68	6.77	7.58	7.10	6.80	7.35
$10^3 w_m$...	59	56	62	60	65	61	60

Die Zahlen schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 7.00 für 0.060 Mole H_2O . Die Abweichungen der äußersten Werte (6.68 und 7.58) sind zwar sehr beträchtlich, übersteigen aber nicht die möglichen Versuchsfehler. Somit kann die Reaktionsgeschwindigkeit in wasserarmen weingeistigen Lösungen als der Salzsäurekonzentration proportional bezeichnet werden.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VI.

$$w_o = 0.334.$$

Nr. 1.

$$c = 0.3321; \quad A = 0.0956; \quad C = 12.24; \quad a = 3.52;$$

$$w_m = 0.367.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.061	2.92	1.339	4.03
0.317	1.41	1.255	3.78
0.385	1.18	1.234	3.72
0.460	0.93	1.258	3.79
0.712	0.47	1.369	4.12
0.967	0.23	1.226	3.69
16.0	0.00	—	—

Mittelwerte... 1.276 3.84

$$k \text{ ber.} = 0.1258;$$

$$f^0/0 = +1.4; \quad v = 0.09.$$

Nr. 2.

$$c = 0.1649; \quad A = 0.0955; \quad C = 6.08; \quad a = 3.52;$$

$$w_m = 0.363.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.086	3.19	3.17	+0.02	0.500	3.03
0.370	2.31	2.25	+0.06	0.495	3.00
0.628	1.70	1.69	+0.01	0.504	3.06
0.877	1.30	1.26	+0.04	0.494	2.99
0.939	1.26	1.15	+0.11	0.475	2.88
1.519	0.73	0.59	+0.14	0.450	2.73
15.0	0.05	0.00	+0.05	—	—

Mittelwerte... 0.483 2.93

$$k \text{ ber.} = 0.510;$$

$$f^0/0 = -5.6; \quad v = 0.36.$$

Tabelle VII.

$$w_o = 0.645.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6647; \quad A = 0.0956; \quad C = 24.50; \quad a = 3.52;$$

$$w_m = 0.671.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.047	2.81	2.094	3.15
0.131	1.86	2.119	3.19
0.209	1.27	2.121	3.19
0.294	0.76	2.267	3.41
0.368	0.59	2.110	3.17
0.517	0.29	2.098	3.16
14.0	-0.04	—	—
Mittelwerte...			3.22

$$k \text{ ber.} = 2.140;$$

$$f^0_0 = 0; \quad v = 0.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3315; \quad A = 0.0956; \quad C = 12.22; \quad a = 3.52;$$

$$w_m = 0.672.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.054	3.22	0.726	2.19
0.269	2.21	0.753	2.27
0.355	1.98	0.705	2.13
0.694	1.13	0.712	2.15
0.752	1.03	0.711	2.14
22.5	0.06	—	—
Mittelwerte...			2.16

$$k \text{ ber.} = 0.7335;$$

$$f^0_0 = -2.2; \quad v = 0.14.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1646; \quad A = 0.0955; \quad C = 6.07; \quad a = 3.52;$$

$$w_m = 0.671.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.069	3.39	3.37	+0.02	0.239	1.45
0.480	2.62	2.57	+0.05	0.268	1.63
0.704	2.26	2.22	+0.04	0.274	1.66
1.104	1.76	1.71	+0.05	0.273	1.66
1.607	1.33	1.23	+0.10	0.263	1.60
2.630	0.76	0.62	+0.14	0.253	1.54
22.5	0.07	0.00	+0.07	—	—
Mittelwerte...				0.265	1.61

$$k \text{ ber.} = 0.283;$$

$$f^0/0 = -6.8; \quad v = 0.44.$$

Tabelle VIII.

$$w_o = 1.245 \text{ bis } 1.264.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6647; \quad A = 0.0956; \quad C = 24.50; \quad a = 3.52;$$

$$w_o = 1.267; \quad w_m = 1.293.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.060	2.97	1.241	1.87
0.145	2.44	1.101	1.66
0.277	1.77	1.080	1.62
0.419	1.24	1.083	1.63
0.493	1.07	1.050	1.58
0.807	0.48	1.073	1.61
21.0 ¹	0.00	—	—
Mittelwerte...			1.079
			1.62

¹ Cl-Bestimmung 24.45 cm³ (ber. 24.50 cm³).

Nr. 2.

$$c = 0.3304; \quad A = 0.0952; \quad C = 12.18; \quad a = 3.51;$$

$$w_o = 1.261; \quad w_m = 1.289.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.058	3.36	3.36	+0.00	0.335	1.013
0.232	2.93	2.95	-0.02	0.340	1.028
0.715	1.97	2.08	-0.11	0.351	1.064
1.069	1.51	1.59	-0.08	0.343	1.038
1.380	1.19	1.26	-0.07	0.341	1.031
1.654	0.97	1.03	-0.06	0.338	1.023
21.7	0.07	0.00	+0.07	—	—

Mittelwerte... 0.343 1.038

$$k \text{ ber.} = 0.3216;$$

$$f^{\circ}/_o = +6.2; \quad v = 0.40.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3223; \quad A = 0.0982; \quad C = 11.88; \quad a = 3.62;$$

$$w_o = 1.260; \quad w_m = 1.289.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.069	3.37	3.44	-0.07	0.451	1.40
0.240	3.02	3.02	+0.00	0.328	1.018
0.575	2.43	2.37	+0.06	0.301	0.934
0.843	1.98	1.94	+0.04	0.311	0.964
0.993	1.81	1.74	+0.07	0.303	0.941
1.269	1.47	1.42	+0.05	0.308	0.957
43.0	0.10	0.00	+0.10	—	—

Mittelwerte... 0.308 0.955

$$k \text{ ber.} = 0.3210;$$

$$f^{\circ}/_o = -4.2; \quad v = 0.28.$$

Nr. 4.

$$c = 0.1646; \quad A = 0.0955; \quad C = 6.07; \quad a = 3.52;$$

$$w_o = 1.245; \quad w_m = 1.262$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k^1	k/c^1
0.127	3.33	—			
0.533	2.90	2.95	—0.05	0.1478	0.899
1.219	2.35	2.42	—0.07	0.1386	0.842
1.604	2.10	2.16	—0.06	0.1358	0.825
2.095	1.80	1.87	—0.07	0.1357	0.825
2.160	1.74	1.83	—0.09	0.1386	0.843
73.0	0.12	0.00	+0.12	—	—
Mittelwerte...				0.1376	0.836

$$k \text{ ber.} = 0.1273;$$

$$f^0/0 = +7.5; \quad v = 0.48.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1602; \quad A = 0.0982; \quad C = 5.90; \quad a = 3.62;$$

$$w_o = 1.260; \quad w_m = 1.278;$$

t	$a-x$	k	k/c
0.096	3.52	0.1260	0.787
0.324	3.29	0.1279	0.799
0.855	2.84	0.1231	0.769
1.237	2.58	0.1189	0.742
1.657	2.33	0.1181	0.737
2.583	1.80	0.1175	0.733
44.0 ²	0.17	—	—
Mittelwerte...		0.1192	0.743

$$k \text{ ber.} = 0.1203;$$

$$f^0/0 = -0.92; \quad v = 0.06.$$

¹ Von $t = 0.127$ ($a-x$) = 3.33 abgerechnet.

² Cl-Bestimmung 5.99 cm^3 (ber. 5.90 cm^3).

Der Umstand, daß bei den Versuchen mit $\frac{1}{6}$ - und $\frac{1}{3}$ -normaler HCl und zirka 0·7- und 1·3normalem H_2O die $(a-x)$ auch nach verhältnismäßig sehr langer Zeit größer als Null bleiben, würde eine, wenn auch sehr geringfügige Verseifung vermuten lassen. Dagegen spricht aber wieder, daß diese Erscheinung bei $\frac{2}{3}$ -normaler HCl nicht zu konstatieren ist.

Jedenfalls würde eine solche Verseifung erst bei sehr weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht kommen, wofür auch die hinlängliche Konstanz der k -Werte in den einzelnen Versuchsreihen spricht.

Obige Versuche lassen wieder erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäurekonzentration wächst:

$$w_m = 0\cdot363 \text{ bis } 0\cdot367.$$

c	0·1649	0·3321
k/c	2·93	3·84

$$w_m = 0\cdot671 \text{ bis } 0\cdot672.$$

c	0·1646	0·3315	0·6647
k/c	1·61	2·16	3·22

$$w_m = 1\cdot262 \text{ bis } 1\cdot293.$$

c	0·1602	0·1646	0·3223	0·3304	0·6647
k/c ...	0·743	0·836	0·955	1·038	1·62

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der Salzsäurekonzentration.

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Hydrozimtsäure (für Brigg'sche Logarithmen, 25° und Zeit in Stunden) lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\frac{1}{k} = 0\cdot0601 + \frac{0\cdot08337}{c} + \frac{0\cdot005244}{c^2} + \left(-0\cdot2169 + \frac{0\cdot2494}{c} + \frac{0\cdot03065}{c^2}\right)w + \left(-0\cdot4866 + \frac{0\cdot4962}{c}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0.03$ bis 1.3 und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0.16$ bis 0.66 . Sie stellt die Versuche gut dar, wie die bei diesen bereits angegebenen Werte für k ber., f^0_0 , v , eventuell $(a-x)$ ber. zeigen.

Vergleich der Zimt- und Hydrozimsäure mit den früher untersuchten Säuren.

Im nachstehenden stelle ich die Konstanten der Zimt- und Hydrozimsäure, bezogen auf die der Benzoesäure = 1.000 , bei verschiedenen Wasser- und Salzsäurekonzentrationen zusammen.

c	w	k	
		Zimsäure	Hydrozimsäure
0.1667	0.052	3.61	128.8
	0.720	4.16	184.7
	1.333	3.60	189.3
0.3333	0.052	3.41	132.2
	0.720	4.28	173.6
	1.333	4.11	187.3
0.6667	0.052	3.52	135.2
	0.720	4.25	181.3
	1.333	4.23	197.9

Aus obiger Zusammenstellung kann man den außerordentlich stark verzögernden Einfluß der Doppelbindung am α -Kohlenstoffatom erkennen: Je nach der HCl- und H₂O-Konzentration verestert die Zimsäure 36- bis 47 mal langsamer als die Hydrozimsäure.

Im übrigen gelten auch für diese beiden Säuren die bei den früher untersuchten konstatierten Regelmäßigkeiten, was mit Rücksicht auf den sehr großen Unterschied in den Veresterungsgeschwindigkeiten um so bemerkenswerter ist. Ich führe hier nur die für die Zimt- (Z) und Hydrozimsäure (H) nach Punkt 1¹ und 2 geltenden Faktoren an; die Proportionen von Punkt 3 ergeben sich aus 1 und 2.

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie 27, 1037 (1906).

1. Z	0·188	0·091	0·253	0·111	0·383	0·180
<i>H</i>	0·234	0·105	0·276	0·125	0·425	0·219
2. Z	2·71	7·93	2·44	7·68		
<i>H</i>	2·58	7·61	2·59	8·73		

Zusammenfassung.

Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Zimt- und Hydrozimtsäure werden in sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen wenigstens innerhalb der Versuchsfehler der Salzsäurekonzentration proportional gefunden.

Es wird die Abhängigkeit der Veresterungskonstanten der Zimt- und Hydrozimtsäure vom Wassergehalt des Alkohols und von der Salzsäuremenge durch Formeln dargestellt.

Es wird gezeigt, daß die Doppelbindung am α -Kohlenstoffatom einen sehr stark verzögernden Einfluß hat.

Es wird das Verhalten der Zimt- und Hydrozimtsäure mit dem der früher untersuchten Säuren verglichen und trotz des großen Unterschiedes in den Veresterungsgeschwindigkeiten analog gefunden.