

Über die Veresterung der Mandelsäure (Para) und der Benzoylameisensäure

von

Anton Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1907.)

Als Beitrag zur Frage nach dem Einflusse der Substitution am α -Kohlenstoffatom auf die Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff habe ich in der bereits beschriebenen Weise die Veresterungsgeschwindigkeiten der Paramandelsäure und der Benzoylameisensäure gemessen; die der letzteren konnte allerdings aus später zu erörternden Gründen nur der Größenordnung nach bestimmt werden.

Außerdem führte ich mit der Paramandelsäure noch einige Versuche über Esterbildung ohne Katalysator aus, die die enorm beschleunigende Wirkung der Salzsäure erkennen lassen, da die Veresterung bei Anwesenheit von einem Mol HCl pro Liter ungefähr 10^5 mal rascher erfolgt als ohne HCl bei 0.2 normaler Mandelsäure. Petersen¹ fand den Unterschied für die Essigsäure in kochendem Methylalkohol von der gleichen Größenordnung. Bei Anwesenheit von $\frac{1}{4632}$ Mol HCl (und Chlormethyl) pro Liter verestert die Essigsäure 115mal rascher als ohne Katalysator.

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, 16, 385.

Mandelsäure (Para).

0·7607 g des von Kahlbaum bezogenen Präparates verbrauchten 37·10 cm^3 einer 0·1348 normalen Barytlaug (berechnet 37·11 cm^3); als Indikator diente Rosolsäure. Der Schmelzpunkt war der in der Literatur angegebene (118°).

Der Mandelsäureäthylester erleidet bei der Titration mit Barytlaug starke Verseifung, nicht aber bei der Titration mit Ammoniak. Daher erhält man bei Veresterungsversuchen, in denen mit Ba(OH) gemessen wurde, zu niedrige — 10 bis 40% — Konstanten, und zwar sind, wie vorausszusehen, bei größerer HCl-Menge diese Fehler größer als bei kleinerer. Ich führe daher in den nachstehenden Tabellen von den Versuchen über die Esterbildung unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff nur jene an, bei denen Ammoniak als Titerflüssigkeit diente.

Bei den Veresterungsversuchen ohne Katalysator wurde bald mit Baryt, bald mit Ammoniak — bei den auf letztere Art bestimmten $a-x$ ist ein Sternchen — titriert und es blieben da die Abweichungen bei kleiner Mandelsäurekonzentration innerhalb der Versuchsfehler.

A. Versuche mit Katalysator.¹

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot7912; A = 0\cdot1045; C = 33\cdot11; a = 4\cdot37;$$

$$d \frac{25\cdot05^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78527;$$

$$w_o = 0\cdot013; w_m = 0\cdot049.$$

¹ Es diente durchwegs Rosolsäure als Indikator. Mandelsäure läßt sich mit Rosolsäure und Ammoniak zwar ziemlich unscharf, aber richtig titrieren: 0·5608 g Säure verbrauchten 31·2 cm^3 von 0·1187 normalem Ammoniak (berechnet 31·08 cm^3).

t	$a-x$	k	k/c
0·039	3·31	3·01	3·90
0·131	1·41	3·75	4·74
0·180	1·01	3·53	4·47
0·330	0·41	3·11	3·93
0·393	0·19	3·46	4·38
0·567	0·09	2·97	3·75
Mittelwerte...	3·39		4·29

$$k \text{ ber.} = 3·47;$$

$$f^0_0 = -2·4; v = 0·19;$$

Nr. 2.

$$c = 0·3684; A = 0·1050; C = 15·41; a = 4·39;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0·047.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·053	3·49	1·88	5·11
0·119	2·54	2·00	5·42
0·189	1·81	2·04	5·53
0·316	1·14	1·85	5·03
0·428	0·70	1·86	5·06
0·697	0·33	1·61	4·38
2·1	0·08	—	—
Mittelwerte...	1·90		5·17

$$k \text{ ber.} = 1·90;$$

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

Nr. 3.

$$c = 0.1828; A = 0.1049; C = 7.65; a = 4.38;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.047.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.075	3.65	1.063	5.81
0.150	3.04	1.061	5.80
0.344	2.00	0.991	5.42
0.622	1.08	0.978	5.35
0.761	0.80	0.971	5.31
1.186	0.40	0.877	4.80
19.8	0.09	—	—

Mittelwerte... 0.973 5.32

$$k \text{ ber.} = 1.007;$$

$$f^0_0 = -3.5; v = 0.28.$$

Nr. 4.

$$c = 0.7115; A = 0.1028; C = 29.77; a = 4.30;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.047.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.047	3.02	3.06	-0.04	3.27	4.60
0.085	2.19	2.35	-0.16	3.45	4.85
0.164	1.09	1.36	-0.27	3.64	5.11
0.218	0.72	0.96	-0.24	3.56	5.01
0.278	0.32	0.66	-0.34	4.06	5.71
0.439	0.12	0.25	-0.13	3.54	
3.3	-0.05	0.00	-0.05	—	—

Mittelwerte... 3.55 4.98

$$k \text{ ber.} = 3.21;$$

$$f^0_0 = +9.6; v = 0.76.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1652; A = 0.1052; C = 6.90; a = 4.40;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.046.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.068	3.77	0.982	5.95
0.119	3.35	0.992	6.02
0.364	1.99	0.946	5.73
0.465	1.62	0.932	5.65
0.628	1.21	0.892	5.41
0.794	0.90	0.868	5.26
22.6	0.06	—	—

Mittelwerte... 0.916 5.56

$$k \text{ ber.} = 0.901;$$

$$f^{\circ}/_0 = +1.6; v = 0.13.$$

Nr. 6.

$$c = 0.3325; A = 0.1052; C = 13.89; a = 4.40;$$

$$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.78530;$$

$$w_o = 0.013; w_m = 0.047.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.053	3.51	1.853	5.57
0.105	2.79	1.886	5.67
0.204	1.84	1.857	5.58
0.311	1.20	1.824	5.49
0.364	0.98	1.792	5.39
0.467	0.66	1.765	5.31
4.00	0.05	—	—

Mittelwerte... 1.823 5.48

$$k \text{ ber.} = 1.736;$$

$$f^{\circ}/_0 = +4.8; v = 0.39.$$

Nr. 7.

$$c = 0.6336; A = 0.1025; C = 26.51; a = 4.29;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78532;$$

$$w_o = 0.013; w_m = 0.047.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.050	3.17	2.63	4.15
0.087	2.52	2.66	4.19
0.150	1.67	2.73	4.31
0.212	1.02	2.94	4.64
0.262	0.78	2.83	4.46
0.329	0.57	2.66	4.21
13.6	0.10	—	—

Mittelwerte... 2.69 4.25

$$k \text{ ber.} = 2.95;$$

$$f^0/0 = -9.7; v = 0.76.$$

Ordnet man obige Versuchsreihen nach steigenden Werten von c , so erhält man:

c	0.1652	0.1828	0.3325	0.3684	0.6336	0.7115	0.7912
k/c	5.56	5.32	5.48	5.17	4.25	4.98	4.29
$10^3 \cdot w_m$	46	47	47	47	47	47	49

Die Zahlen scheinen auf einen Gang in dem Sinne zu deuten, daß die Konstanten langsamer als die Salzsäurekonzentrationen wachsen. Doch läßt sich diese Frage mit Rücksicht auf das durch die Versuchsfehler bedingte starke Schwanken der k -Werte nicht mit Sicherheit entscheiden. Der Mittelwert obiger Versuche wäre $k/c = 5.01$ für $w_m = 0.047$.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_o = 0.323.$$

Nr. 1.

$$c = 0.7147; A = 0.1034; C = 29.90; a = 4.32;$$

$$w_m = 0.357.$$

t	$a-x$	$(a-x)^1$	k	k/c	k^1	k/c^1
0.054	2.98	3.08	2.99	4.18	2.72	3.84
0.093	2.38	2.48	2.79	3.90	2.59	3.65
0.151	1.75	1.85	2.60	3.64	2.44	3.44
0.271	0.83	0.93	2.64	3.70	2.46	3.47
0.310	0.65	0.75	2.65	3.71	2.45	3.45
0.435	0.23	0.33	2.93	4.10	2.57	3.60
17.5	-0.10	—	—	—	—	—
Mittelwerte ...			2.72	3.80	2.52	3.54

$$k \text{ ber.} = 2.47;$$

$$f^0/0 = +9.2 (2.0); v = 0.73 (0.16).$$

Nr. 2.

$$c = 0.1654; A = 0.1053; C = 6.92; a = 4.41;$$

$$w_m = 0.351.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.078	4.14	0.347	2.10
0.219	3.69	0.352	2.13
0.385	3.22	0.354	2.14
0.709	2.44	0.362	2.19
1.203	1.67	0.350	2.12
1.536	1.31	0.343	2.07
57.8	0.10	—	—
Mittelwerte ...		0.352	2.13

$$k \text{ ber.} = 0.347;$$

$$f^0/0 = +1.4; v = 0.12.$$

¹ Mit $C=29.80$ gerechnet, entsprechend der Bestimmung nach 17.5 Stunden.

Nr. 3.

$$c = 0.3333; A = 0.1055; C = 13.95; a = 4.41;$$

$$w_m = 0.356.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.072	3.73	1.013	3.04
0.205	2.90	0.889	2.63
0.344	2.05	0.967	2.90
0.471	1.60	0.935	2.81
0.708	1.04	0.887	2.66
0.904	0.70	0.884	2.65
7.5	0.07	—	—

Mittelwerte... 0.917 2.75

$$k \text{ ber.} = 0.898;$$

$$f\% = +2.07; v = 0.17.$$

Tabelle III.

$$w_o = 0.637 \text{ bis } 0.641.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6358; A = 0.1029; C = 26.61; a = 4.31;$$

$$w_o = 0.641; w_m = 0.673.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.054	3.87	3.66	+0.21	0.86	1.35
0.092	3.42	3.26	+0.16	1.088	1.71
0.223	2.32	2.26	+0.06	1.205	1.89
0.400	1.42	1.28	+0.14	1.204	1.89
0.493	1.10	0.97	+0.13	1.202	1.89
0.637	0.81	0.63	+0.18	1.139	1.79
26.68	0.15	0.00	+0.15	—	—

Mittelwerte... 1.175 1.85

$$k \text{ ber.} = 1.315;$$

$$f\% = -11.9; v = 0.94.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3317; A = 0.1050; C = 13.88; a = 4.39;$$

$$w_o = 0.637; w_m = 0.669.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.077	4.00	0.525	1.58
0.329	2.97	0.516	1.55
0.582	2.25	0.499	1.50
0.893	1.57	0.500	1.50
1.210	1.17	0.475	1.43
1.593	0.82	0.457	1.38
Mittelwerte...		0.488	1.47

$$k \text{ ber.} = 0.496;$$

$$f^0_0 = -1.6; v = 0.13.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1654; A = 0.1054; C = 6.92; a = 4.41;$$

$$w_m = 0.640; c_m = 0.670.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.058	4.32	0.155	0.94
0.533	3.47	0.195	1.18
1.197	2.61	0.190	1.15
1.586	2.27	0.182	1.10
2.612	1.50	0.179	1.08
2.871	1.36	0.178	1.08
58.8	0.13	—	—
Mittelwerte...		0.182	1.10

$$k \text{ ber.} = 0.186;$$

$$f^0_0 = -2.2; v = 0.18.$$

Nr. 4.

$$c = 0.7135; A = 0.1032; C = 29.85; a = 4.32;$$

$$w_o = 0.639; w_m = 0.673.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.082	3.08	1.79	2.50
0.160	2.36	1.64	2.30
0.275	1.56	1.61	2.25
0.378	0.98	1.70	2.39
0.487	0.71	1.61	2.26
0.739	0.18	1.87	2.62
15.3	-0.06	—	—
Mittelwerte...		1.66	2.32

$$k \text{ ber.} = 1.60;$$

$$f^{\circ}/_o = +3.6; v = 0.29.$$

Tabelle IV.

$$w_o = 1.272 \text{ bis } 1.275.$$

Nr. 1.

$$c = 0.7117; A = 0.1029; C = 29.78; a = 4.30;$$

$$w_o = 1.272; w_m = 1.302.$$

t	$a-x$	k	k/c	k^1	k/c^1
0.050	3.80	1.082	1.52	—	—
0.158	3.15	0.858	1.21	0.755	1.06
0.307	2.40	0.826	1.16	0.777	1.09
0.536	1.67	0.767	1.08	0.735	1.03
0.761	1.12	0.768	1.08	0.746	1.05
1.178	0.53	0.772	1.08	0.759	1.07
16.1	-0.05	—	—	—	—
Mittelwerte...		0.812	1.14	0.752	1.06

$$k \text{ ber.} = 0.720;$$

$$f^{\circ}/_o = +11.3 (+4.3);^1 v = 0.90 (0.34).^1$$

¹ Von $t = 0.050; a-x = 3.80$ ab gerechnet.

Nr. 2.

$$c = 0.1652; A = 0.1052; C = 6.91; a = 4.40;$$

$$w_o = 1.273; w_m = 1.296.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.058	4.35	0.0914	0.553
0.396	4.08	0.0836	0.506
1.129	3.53	0.0850	0.515
2.050	2.96	0.0841	0.509
3.200	2.38	0.0835	0.505
4.200	2.01	0.0811	0.491

Mittelwerte... 0.0830 0.502

$$k \text{ ber.} = 0.0824;$$

$$f^0/0 = +0.72; v = 0.059.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3323; A = 0.1052; C = 13.90; a = 4.40;$$

$$w_o = 1.272; w_m = 1.298.$$

t	$a-x$	k	k/c
0.050	4.30	0.196	0.590
0.304	3.77	0.220	0.663
0.769	3.03	0.211	0.634
0.954	2.65	0.231	0.694
1.492	2.11	0.214	0.643
2.460	1.41	0.201	0.605
59.3	0.22	—	—

Mittelwerte... 0.213 0.641

$$k \text{ ber.} = 0.2064;$$

$$f^0/0 = +3.1; v = 0.25.$$

Nr. 4.

$$c = 0.6348; A = 0.1028; C = 26.56; a = 4.30;$$

$$w_o = 1.275; w_m = 1.302.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	k/c
0.037	4.27	4.28	-0.01	0.81	1.28
0.169	3.47	3.41	+0.06	0.551	0.868
0.271	3.10	2.99	+0.11	0.524	0.825
0.512	2.32	2.17	+0.15	0.523	0.824
0.783	1.64	1.41	+0.23	0.503	0.792
0.950	1.24	1.20	+0.04	0.568	0.895

$$\text{Mittelwerte... } k = 0.532 \quad k/c = 0.837$$

$$k \text{ ber.} = 0.582;$$

$$f^0_0 = -9.4; v = 0.74.$$

Die Zahlen lassen wieder erkennen, daß die Konstanten weit rascher als die Salzsäurekonzentrationen anwachsen:

$$w_m = 0.351 \text{ bis } 0.357$$

c	0.1654	0.3333	(0.7122)	0.7147
k/c	2.13	2.75	(3.54)	3.80

$$w_m = 0.669 \text{ bis } 0.673$$

c	0.1654	0.3317	0.6358	0.7135
k/c	1.10	1.47	1.85	2.32

$$w_m = 1.296 \text{ bis } 1.302$$

c	0.1652	0.3323	0.6348	0.7117
k/c	0.502	0.641	0.837	1.14 (1.06)

Auffallend ist das starke Ansteigen der Konstanten zwischen $c = 0.63$ und 0.71 .

Verseifung findet weder während der Versuchsdauer noch während der Titration mit Ammoniak in merklichem Maße statt, denn die nach verhältnismäßig sehr langer Zeit

bestimmten $a-x$ der einzelnen Versuchsreihen sind nur wenig von Null verschieden (ausgenommen etwa bei Tabelle IV, Nr. 3). Bei diesen Schlußbestimmungen sind die Korrekturen wegen der Chloräthylbildung bereits eingerechnet.

3. Verseifungsversuch.

Nachstehend führe ich noch einen Versuch über die Verseifung des Mandelsäureäthylesters an. Es wurde mit Barytlauge titriert.

Tabelle V.

$$c = 0.3227; E = 0.0995; C = 11.90; e = 3.67;$$

$$w_0 = 1.261.$$

t	$C + x$	C	x
	nach der acidimetr.	nach der Cl-	
	Bestimmung		
0.081	12.24	—	0.34
0.400	12.36	—	0.46
1.122	12.40	—	0.50
15.5	12.38	—	0.48
15.7	12.30	—	0.40
22.8	12.30	11.90	0.40
70.0	12.38	—	0.48

Da die x mit der Zeit nicht ansteigen, folgt, daß die Verseifung nur während der Titration, nicht aber während der Versuchsdauer stattfindet. Die Konstanz des Cl-Titers beweist, daß keine Chloräthylbildung aus Salzsäure und Ester stattfindet. Letzteres ergibt sich aus nachstehender Tabelle auch für einige andere c - und w_0 -Konzentrationen. Unter C' ist der nach der Zeit t gefundene Chlortiter angegeben. Die etwa wegen der Cl-Äthylbildung aus Alkohol und Salzsäure nötige Korrektur ist bei diesem C' bereits eingerechnet.

Tabelle VI.

w_0	ϵ	E	C	t	C'
0·017	0·3225	0·0994	11·89	70	11·94
0·635	0·3228	0·0995	11·90	22·5	11·90
1·260	0·6448	0·0994	23·77	15·8	23·86

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

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

$$\frac{1}{k} = 0\cdot0999 + \frac{0\cdot1508}{c} - \frac{0\cdot003324}{c^2} +$$

$$+ \left(-0\cdot2073 + \frac{0\cdot04395}{c} + \frac{0\cdot1236}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left(-0\cdot7412 + \frac{1\cdot017}{c} - \frac{0\cdot0619}{c^2} \right) w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte von $w = 0\cdot01$ bis $1\cdot3$ und für Salzsäurekonzentrationen von $c = 0\cdot16$ bis $0\cdot71$. Mit Rücksicht auf die durch den unscharfen Farbumschlag bedingten großen Versuchsfehler stellt sie die Versuche immerhin noch mit genügender Genauigkeit dar, wie die Werte* für k ber., $f\%$, v , eventuell $(a-x)$ ber. erkennen lassen.

B. Versuche ohne Katalysator.

1. Versuche mit wasserarmem Alkohol.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$$A = 0\cdot6554; a = 24\cdot16; w_0 = 0\cdot008.$$

t	$a-x$	k	k'
139·1	23·11	0·000147	0·000498
360·2	21·54	0·000139	0·000515
696	{ 19·80	0·000124	0·000483
	{ 19·55*	0·000132	0·000517
1008	{ 18·61	0·000113	0·000402
	{ 18·28*	0·000120	0·000487

Nr. 2.

$$A = 0·4255; a = 16·90; w_o = 0·017.$$

t	$a-x$	k	k'
311	{ 15·90	0·000089	0·000476
	{ 15·75*	0·000098	0·000549
650	{ 14·87	0·000070	0·000494
	{ 14·66*	0·000095	0·000552

Nr. 3.

$$A = 0·1999; a = 7·94; w_o = 0·017.$$

t	$a-x$	k	k'
311	{ 7·57	0·000066	0·000786
	{ 7·62*	0·000057	0·000675
650	{ 7·27	0·000059	0·000709
	{ 7·26*	0·000060	0·000721

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle VIII.

$$w_o = 0·630 \text{ bis } 0·634.$$

Nr. 1.

$$A = 0·1652; a = 6·09; w_o = 0·630.$$

t	$a-x$	k
360·3	5·80	0·000059
360·4	5·83	0·000054
670	{ 5·56	0·000060
	{ 5·64*	0·000050
1004	{ 5·35	0·000056
	{ 5·33*	0·000058

Nr. 2.

$$A = 0.2014; a = 8.00; w_o = 0.634.$$

t	$a-x$	k
311	7.71	0.000051
	7.71*	0.000051
660	7.50	0.000043
	7.45*	0.000048
	7.47*	0.000045

Tabelle IX.

$$w_o = 1.254 \text{ bis } 1.270.$$

Nr. 1.

$$A = 0.1652; a = 6.09; w_o = 1.254.$$

t	$a-x$	k
361	5.90	0.000038
	5.81	0.000057
670	5.69	0.000044
	5.68*	0.000045
1003	5.52	0.000043
	5.57*	0.000039

Nr. 2.

$$A = 0.2014; a = 8.00; w_o = 1.270.$$

t	$a-x$	k
312	7.78	0.000039
	7.73*	0.000047
651	7.50	0.000043
	7.45*	0.000048

Bei der Betrachtung obiger Tabellen fällt zunächst die außerordentlich kleine monomolekulare Konstante auf. In wasserarmem Alkohol ist für $A = 0.2$ diese Konstante etwa 15.000mal kleiner als bei Anwesenheit von $\frac{1}{6}$ Mol Salzsäure im Liter.

Es fällt ferner auf, daß in »absolutem« Alkohol die Konstanten mit wachsendem A gleichfalls wachsen. Ein ähnliches Verhalten hat H. Goldschmidt¹ bei der direkten Esterbildung der Trichloressigsäure gefunden und durch einen bimolekularen Reaktionsverlauf erklärt. Ich habe daher nach seinem Beispiel auch die bimolekularen Konstanten $k' = \frac{1}{t \cdot A} \cdot \frac{x}{a-x}$ berechnet.

Letztere Werte bleiben in den einzelnen Versuchsreihen konstant, zeigen aber einen Gang in dem Sinne, daß sie mit wachsendem A abnehmen; dies würde für die Annahme einer Wasserstoffionenkatalyse² sprechen. Bei den Goldschmidt'schen bimolekularen Versuchskonstanten zeigte sich dagegen kein solcher Gang.

Sehr auffallend ist auch der sehr geringe Wassereinfluß. Während bei $\frac{1}{6}$ normaler HCl ein Wasserzusatz von $1\frac{1}{4}$ Molen die Konstanten auf weniger als $\frac{1}{10}$ ihres Wertes bei $w = 0.02$ erniedrigte, tritt hier nur Erniedrigung auf $\frac{2}{3}$ ein. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse würde vielleicht die Möglichkeit eines tieferen Einblickes in den Mechanismus der Esterbildung unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff gewähren.

Benzoylameisensäure.

Das nach der Vorschrift von Glücksmann³ von Herrn stud. phil. H. v. Meyer hergestellte Präparat war, wie der Schmelzpunkt (56° statt 65°) und die Titration — $0.2454 g$ verbrauchten $13.58 cm^3$ einer 0.1250 normalen Barytlauge (berechnet $13.08 cm^3$) — zeigten, nicht rein. Da ich mich indessen durch Vorversuche überzeugte, daß bei der Titration sowohl mit Barytlauge als auch mit Ammoniak sehr viel vom Ester

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 29, 2210 (1896).

² Damit stünde auch der Umstand in Einklang, daß die schwächere Hydrozimsäure ohne Katalysator langsamer — ich fand für $A = 0.39$, $w_0 = 0.02$, $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = 2.10^{-5}$ — verestert als die Mandelsäure, während sie mit HCl, wo die sterische Wirkung der OH-Gruppe in Betracht kommt, umgekehrt eine um etwa $\frac{1}{3}$ höhere Konstante als die Mandelsäure hat.

³ Monatshefte für Chemie, 11, 248 (1890).

verseift wird und daher die Konstanten nur angenähert bestimmt werden konnten, so sah ich mit Rücksicht auf die geringe Menge des mir zur Verfügung stehenden Präparates von einer weiteren Reinigung ab. Aus den folgenden Versuchen ergibt sich immerhin, daß die Veresterungskonstante (für Brigg'sche Logarithmen 25° und Zeit in Stunden) bei $\frac{1}{6}$ normaler HCl-Konzentration und 99·9prozentigem Alkohol von der Größenordnung 0·1 sein dürfte.

Die in der nachfolgenden Tabelle bei Nr. 1 unter »korr.« angeführten Werte sind unter der Annahme gewonnen, daß obiger Mehrverbrauch bei der Titration bloß durch eine Verunreinigung durch Benzoesäure (16·44%) bedingt ist und die Veresterungsgeschwindigkeit keiner der beiden Säuren durch die Anwesenheit der anderen eine Änderung erfährt.¹ Die durch Titration mit Barytlaug erhaltenen $a-x$ sind mit Sternchen versehen.

Tabelle X.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot1735; A = 0\cdot0599; A \text{ korr.} = 0\cdot0500; C = 6\cdot88;$$

$$a = 2\cdot38; a \text{ korr.} = 1\cdot89;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78538;$$

$$w_0 = 0\cdot022.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	k	k/c	k korr.	k/c korr.
0·15	2·28	—	—	—	—	—
3·20	1·23	0·87	0·089	0·52	0·105	0·61
5·90	0·91	0·57	0·071	0·41	0·088	0·51
6·25	0·86	0·52	0·071	0·41	0·090	0·52
22·8	0·58	0·39	0·027	0·16	0·030	0·17
23·0 ²	1·34*	—	—	—	—	—

¹ Die im folgenden Abschnitt mitgeteilten Versuche über gleichzeitige Veresterung von Zimt- und Benzoesäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff lassen erkennen, daß eine solche Annahme berechtigt ist.

² Cl-Bestimmung $6\cdot93 \text{ cm}^3$ (berechnet $6\cdot87 \text{ cm}^3$).

Nr. 2.

$$c = 0.3348; A = 0.0745; C = 13.30; a = 2.96;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

t	$a-x$	k	k/c
0.06	2.92*	—	—
1.40	2.56*	—	—
2.80	1.25	0.134	0.40
2.83	2.48	—	—
4.05	0.91	0.127	0.38
6.10	0.74	0.099	0.30

Nr. 3.

$$c = 0.1662; A = 0.0745; C = 6.61; a = 2.96;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

t	$a-x$	k	k/c
0.10	2.98*	—	—
5.96	1.18	0.067	0.40
6.06	1.10	0.071	0.43
20.8	0.65	0.032	0.19
21.1	0.70	0.030	0.18

Nr. 4.

$$c = 0.3494; A = 0.0599; C = 13.86; a = 2.38;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

t	$a-x$	k	k/c
0.1	2.29	—	—
0.42	1.99	0.184	0.53
2.83	0.97	0.138	0.39
3.05	0.99	0.125	0.36
4.55	0.75	0.110	0.32
5.60	0.69	0.096	0.27
22.50	0.39	0.035	0.10

Nr. 5.

$$c = 0.1737; A = 0.0600; C = 6.89; a = 2.38;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

t	$a-x$	k	k/c
0.10	2.33	—	—
0.57	2.05	0.114	0.65
3.10	1.33	0.082	0.47
3.40	1.23	0.084	0.49
5.86	0.93	0.070	0.40
6.60	0.85	0.068	0.39
22.9	0.55	0.028	0.16

Gleichzeitige Veresterung von Zimt- und Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure.

Bei der Messung der Veresterungsgeschwindigkeit der obigen mit Benzoesäure verunreinigten Benzoylameisensäure führte ich, wie bemerkt, bei Nr. 1, Tab. X, die Berechnung der Konstanten der letzteren unter der Annahme durch, daß die Veresterungsgeschwindigkeit keiner der beiden Säuren durch die Anwesenheit der anderen beeinflusst wird. Im folgenden habe ich nun an zwei Versuchen mit Zimt- und Benzoesäure gezeigt, daß diese an sich sehr wahrscheinliche Annahme tatsächlich berechtigt war. In der nachstehenden Tabelle beziehen sich die Indices z auf die Zimt-, die Indices b auf die Benzoesäure; $a' = a_z + a_b$; $x' = x_z + x_b$; gerechnet wurde mit der sogenannten »mittleren Wasserkonzentration«, was, wie ich bei der Benzoesäure gezeigt habe, auch für geringe Anfangswassergehalte noch zulässig ist.¹

Tabelle.

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78538; w_0 = 0.022.$$

Nr. 1.

$$c = 0.1577; A_z = 0.0733; A_b = 0.0874; C = 6.26;$$

$$a_z = 2.91; a_b = 3.47.$$

¹ Vergl. Monatshefte für Chemie 27, 586 (1906).

<i>t</i>	<i>a'</i> - <i>x'</i> gef.	berechnet			Differenz
		<i>a_z</i> - <i>x_z</i>	<i>a_b</i> - <i>x_b</i>	<i>a'</i> - <i>x'</i>	
0·16	6·37	2·87	3·45	6·32	+0·05
2·53	5·74	2·39	3·28	5·67	+0·07
4·63	5·19	2·06	3·15	5·21	-0·02
20·15	3·16	0·78	2·46	3·24	-0·08
22·30	3·01	0·68	2·33	3·01	±0·00
27·28	2·64	0·51	2·16	2·67	-0·03
46·10	1·78	0·18	1·62	1·80	-0·02
46·15	1·77	0·18	1·62	1·80	-0·03

Nr. 2.

$c = 0·1665$; $A_z = 0·0774$; $A_b = 0·0922$; $C = 6·61$;
 $a_z = 3·07$; $a_b = 3·66$.

<i>t</i>	<i>a'</i> - <i>x'</i> gef.	berechnet			Differenz
		<i>a_z</i> - <i>x_z</i>	<i>a_b</i> - <i>x_b</i>	<i>a'</i> - <i>x'</i>	
0·10	6·67	3·05	3·65	6·70	-0·03
2·15	6·06	2·57	3·48	6·05	+0·01
4·00	5·64	2·23	3·35	5·58	+0·06
20·30	3·24	0·75	2·48	3·23	+0·01
23·10	2·99	0·64	2·37	3·01	-0·02
46·00	1·83	0·16	1·63	1·79	+0·04

Vergleich mit anderen Säuren.

Nachstehend gebe ich wieder einen Vergleich der Konstanten der Mandelsäure und der Benzoesäure — die der letzteren sind als Einheit gewählt — bei verschiedenen Wasser- und Salzsäurekonzentrationen.

<i>w</i>	$c = 0·1667$	$c = 0·3333$	$c = 0·6667$
	<i>k</i>	<i>k</i>	<i>k</i>
0·052	100·5	91·5	86·8
0·720	120·5	116·2	118·7
1·333	127·0	120·2	113·9

Ferner führe ich noch zum Beweise, daß auch die Mandelsäure ein analoges Verhalten wie die früher untersuchten zeigt, die für Punkt 1 und 2 geltenden Faktoren an.

1. 0·196, 0·091; 0·267, 0·116; 0·433, 0·196
2. 2·64, 7·63; 2·48, 7·50

Als Mittel aus den Faktoren von 18 bisher untersuchten Säuren ergibt sich:

1. 0·190, 0·087; 0·241, 0·112; 0·386, 183
2·72, 8·28; 2·64, 8·59.

Ein Vergleich der Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure mit der der von Goldschmidt und Sunde¹ untersuchten Phenyllessigsäure lehrt, daß die Hydroxylgruppe am α -Kohlenstoffatom verzögernd wirkt. Goldschmidt findet bei 0·1 normaler HCl und für Alkohol, »der zwischen 0·2 und 0·3 Volumprocente Wasser enthielt«, $k = 0·45$, entsprechend 0·75 für $\frac{1}{6}$ normaler HCl; rechnen wir rund 0·3 Gewichtsprocente = 0·13 Mole H_2O , so berechnet sich für $\frac{1}{6}$ normale HCl für die Mandelsäure $k = 0·655$.

Wesentlich stärker verzögernd wirkt dagegen die Carbonylgruppe in α -Stellung: die Benzoylameisensäure verestert etwa zehnmal langsamer als die Mandelsäure, aber immer noch etwa zehnmal rascher als die Benzoesäure.

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff sowohl in »absolutem« als auch in wasserreicherem Alkohol bei 25° gemessen und in ersterem der Salzsäurekonzentration angenähert proportional, in letzterem rascher anwachsend gefunden.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 39, 713 (1906).

Es wird gezeigt, daß der Mandelsäureäthylester bei der Titration mit Barytlaug verseift wird, weshalb mit Ammoniak titriert wird.

Es wird eine Formel aufgestellt, welche die monomolekularen Konstanten der Mandelsäure als Funktionen vom Wassergehalt des Alkohols und der Salzsäurekonzentration darstellt.

Es wird auch die Veresterungsgeschwindigkeit der Mandelsäure ohne Katalysator sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und gezeigt, daß in ersterem die monomolekularen Konstanten mit der Mandelsäurekonzentration ansteigen, die bimolekularen dagegen fallen.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoylameisensäure wenigstens der Größenordnung nach bestimmt.

Es wird gezeigt, daß die Hydroxylgruppe am α -Kohlenstoffatom nur schwach, der Carbonylsauerstoff dagegen stark verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff wirkt.

Es wird gezeigt, daß bei gleichzeitiger Veresterung von Zimt- und Benzoesäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff die Veresterungsgeschwindigkeit keiner der beiden organischen Säuren durch die Anwesenheit der anderen beeinflußt wird.
