

Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

A. Kailan.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1907.)

Um der Frage nach dem Einfluß eines zweiten, gleichen Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeit aromatischer Säuren nahetreten zu können, habe ich in den im folgenden gegebenen Versuchsreihen die diesbezügliche Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei (1, 2, 4 und 1, 3, 5) Dinitrobenzoesäuren untersucht, da die Werte für die Mononitrobenzoesäuren für verschiedene HCl- und H₂O-Konzentrationen durch frühere Messungen¹ von mir festgestellt worden waren. Dabei hat sich nun, wie ich bereits hier erwähnen möchte, gezeigt, daß der zweite Substituent nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, schwächer, sondern beträchtlich stärker verzögernd als der erste wirkt. Meine Versuchsanordnung war die gleiche wie bei meinen früheren ähnlichen Bestimmungen.² Die Titrationsen wurden mit Rosolsäure als Indikator ausgeführt. Indessen ist auch Phenolphthalein brauchbar. Die Korrekturen wegen der Chloräthylbildung wurden, wo sie in Betracht kamen, nach einer vor kurzem an dieser Stelle mitgeteilten³ Formel berechnet, welche die Geschwindigkeitskonstanten der Chlor-

¹ Annalen der Chemie, 351, 186 (1907).

² Monatshefte für Chemie, 27, 543, 997 (1906).

³ Vergl. A. Kailan: Über Chloräthylbildung. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. IIb, Bd. 116 (1907) und Monatsh. f. Chemie, 28 (1907) (im Druck).

äthylbildung als Funktionen von der Salzsäure- und Wasserkonzentration darstellt. Für diese Rechnung wurden die Werte von c_m und w_m benützt. Bezüglich der Bedeutung der Bezeichnungen verweise ich ebenfalls auf meine früheren Untersuchungen.¹

1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure.

Der Schmelzpunkt der von Kahlbaum bezogenen Säure wurde übereinstimmend mit den Angaben der Literatur (179°)² bei 179 bis 180° gefunden. 0·5481 g (auf den luftleeren Raum reduziert) verbrauchten 25·09 cm^3 einer 0·1032₁ n. Barytlösung (ber. 25·05).

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6787; \quad A = 0\cdot1083; \quad C = 32\cdot67; \quad a = 5\cdot21;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78542$$

$$w_0 = 0\cdot028; \quad w_m = 0\cdot061; \quad c_m = 0\cdot6702.$$

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m^3}$ korr.
0·3	5·29	—	—	—	—	—
47·9	4·75	4·85	84·4	124	65·6	96·6
102·1	4·16	4·38	96·0	141	74·0	109·4
214·2	3·06	3·52	108·0	159	79·6	118·1
382·1	1·99	2·82	109·5	161	69·8	104·2
550·2	1·00	2·19	130·4	192	68·0	102·1
550·3	1·06	2·25	125·7	185	66·3	99·5
Mittelwerte			114·8	169	70·9	105·8

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 543, 997 (1906).

² Berichte d. Deutschen chem. Gesellsch., 13, 816.

³ Nur das c_m des Mittelwertes ist identisch mit dem oben angeführten; bei den Einzelbestimmungen ist es das jeweils für diesen Augenblick berechnete.

Nr. 2.

$$c = 0.6787; \quad A = 0.1083; \quad C = 32.67; \quad a = 5.21;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.060; \quad c_m = 0.6700.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.4 ¹	5.18	—	—	—	—	—
102.4	4.13	4.35	98.7	145	76.8	113.4
214.8	3.06	3.52	107.8	159	79.4	117.8
332.3	2.30	3.02	107.0	158	71.3	106.3
429.7	1.48	2.41	127.2	187	78.0	116.5
429.8	1.55	2.48	122.6	181	75.1	112.2
550.4	0.97	2.16	132.7	195	69.5	104.4
550.5 ¹	0.93	2.12	136.0	200	71.0	106.6
Mittelwerte...			117.2	173	74.3	110.9

Nr. 3.

$$c = 0.3384; \quad A = 0.1080; \quad C = 16.30; \quad a = 5.20;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.060$; $c_m = 0.3326$.

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.25	5.20	—	—	—	—	—
166.0	4.42	4.58	42.5	125.5	33.1	98.3
332.0	3.73	4.06	43.4	128.4	32.4	96.0
477.5	3.13	3.60	46.2	136.5	33.4	99.4
648.5	2.61	3.25	46.2	136.5	31.5	94.7
893.7	1.95	2.83	47.7	140.5	29.6	89.7
1150.7	1.39	2.53	49.8	147.1	27.2	83.2
Mittelwerte...			46.7	137.9	30.9	92.8

¹ Mit Phenolphthalein titriert.

Nr. 4.

$$c = 0.3394; \quad A = 0.1083; \quad C = 16.34; \quad a = 5.21;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.054; \quad c_m = 0.3332.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.3	5.23	—	—	—	—	—
120.0	4.67	4.79	39.8	117.3	30.7	90.6
332.1	3.66	3.99	46.3	136.3	35.0	104.1
477.7	3.13	3.60	46.4	136.7	33.7	100.7
648.2	2.62	3.26	46.1	135.9	31.5	94.5
648.3	2.59	3.23	46.9	138.1	32.1	96.4
813.1	2.16	2.97	47.0	138.6	30.1	90.8
813.2	2.15	2.96	47.3	139.4	30.2	91.3
Mittelwerte...			46.6	137.2	31.9	95.7

Nr. 5.

$$c = 0.3153; \quad A = 0.0965; \quad C = 15.18; \quad a = 4.64_5;$$

$$d \frac{24.97^\circ}{4^\circ} = 0.78542;$$

$$w_0 = 0.024; \quad w_m = 0.044; \quad c_m = 0.3104.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	4.62	—	—	—	—	—
1.1	4.57	—	—	—	—	—
112.0	4.13	4.23	45.5	144	38.1	121.3
243.4	3.73	3.95	39.2	124	28.9	92.4
399.3	3.08	3.44	44.7	142	32.7	104.9
615.7	2.42	2.98	46.0	146	31.3	101.3
615.9	2.43	2.99	45.7	145	31.1	100.4
Mittelwerte...			45.0	143	30.8	101.5

Nr. 6.

$$c = 0.1686; \quad A = 0.1083; \quad C = 8.12; \quad a = 5.21;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.043; \quad c_m = 0.1648.$$

		105				
$a-x$	$(a-x)$ korr.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	
0.4	5.18	—	—	—	—	
166.0	4.79	4.85	22.1	131	18.0	
332.2	4.42	4.55	21.6	128	17.8	
575.9	3.98	4.20	20.3	120	16.3	
792.4	3.66	3.96	19.4	115	15.1	
792.5	3.72	4.02	18.5	110	14.2	
986.4	3.36	3.74	19.3	115	14.6	
Mittelwerte...		19.5	116	15.2	92.4	

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäurekonzentration proportional ist. Ordnet man die Versuche nach steigenden Werten von c_m , so erhält man:

c_m	0.1648	0.3104	0.3326	0.3332	0.6700	0.6702
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.	924	1015	957	928	1109	1058
$10^3 \cdot w_m$	43	44	54	60	60	61

Die Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von $k = 0.00100$ für $w_m = 0.054$. Die Abweichungen der äußersten Werte (0.001109 und 0.000924) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure.

Der Schmelzpunkt des von Kahlbaum bezogenen Präparates wurde übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur¹

¹ Tiemann u. Judson geben 202° an (Ber. der Deutschen chem. Ges., 3, 224); Muretow 204 bis 205° (Zeitschr. für Chemie, 1870, 641).

bei 204° gefunden; 0·3709 g der Säure (bezogen auf den luftleeren Raum) verbrauchten 16·93 cm³ einer 0·1032₁ n. Barytlösung (ber. 16·95).

Entsprechend der etwas kleinen Veresterungsgeschwindigkeit führe ich auch die unter Berücksichtigung der Chloräthylbildung — soweit sie noch in Betracht kam — ermittelten Konstanten an. Die bei den einzelnen Versuchsreihen angegebenen berechneten Größen sind nach einer später mitzuteilenden — auf die korrigierten Werte bezogenen — Formel ermittelt, welche die Konstanten als Funktionen von c und w darstellt.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle II.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6397; \quad A = 0\cdot1040; \quad C = 30\cdot80; \quad a = 5\cdot01;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78544;$$

$$w_0 = 0\cdot030; \quad w_m = 0\cdot060; \quad c_m = 0\cdot6390.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·3	5·03	—	—	—	—	—
5·50	4·43	4·44	961	1503	945	1478
22·9	3·14	3·18	884	1383	860	1346
31·0	2·51	2·57	967	1511	934	1461
47·8	1·87	1·97	895	1398	847	1326
47·95	1·93	2·03	863	1349	818	1280
95·2	0·55	0·74	1008	1575	872	1368
Mittelwerte...			907	1418	862	1349

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00843;$$

$$f^0_0 = +2\cdot21;$$

$$v = 0\cdot203.$$

Nr. 2.

$$c = 0.6354; \quad A = 0.1040; \quad C = 30.58; \quad a = 5.01;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.060; \quad c_m = 0.6343.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	4.97	—	—	—	—	—
15.6	3.72	3.75	827	1302	804	1267
23.7	3.04	3.09	914	1438	884	1392
40.6	2.25	2.33	855	1345	818	1289
40.8	2.14	2.22	905	1423	865	1364
63.9	1.43	1.56	852	1340	793	1250
90.2	0.58	0.76	1038	1633	908	1433
Mittelwerte ...			894	1404	842	1327

$$k \text{ ber.} = 0.0833;$$

$$f^0/0 = +1.07; \quad v = 0.100.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3204; \quad A = 0.1050; \quad C = 15.42; \quad a = 5.06;$$

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0.061; \quad c_m = 0.3192.$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	5.03	—	—	—	—	—
15.85	4.50	4.52	320	999	307	960
41.0	3.61	3.65	358	1117	345	1079
88.4	2.33	2.41	380	1188	364	1142
112.5	2.00	2.10	358	1118	339	1063
112.6	1.91	2.01	371	1172	356	1114
160.4	1.25	1.40	378	1181	348	1091
Mittelwerte ...			369	1152	348	1096

$$k \text{ ber.} = 0.00345_3;$$

$$f^0/0 = +0.78; \quad v = 0.072.$$

Nr. 4.

$$c = 0.3204; \quad A = 0.1050; \quad C = 15.42; \quad a = 5.06.$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.062; \quad c_m = 0.3190$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	5.05	—	—	—	—	—
15.80	4.41	4.43	376	1173	363	1134
40.9	3.45	3.49	406	1267	394	1231
88.7	2.40	2.48	365	1139	349	1092
88.8	2.50	2.58	345	1075	329	1030
112.8	2.00	2.10	357	1115	338	1061
184.7	1.14	1.30	350	1093	319	1003
185.5	1.06	1.22	366	1141	333	1045
Mittelwerte . . .			361	1128	339	1064

$$k \text{ ber.} = 0.00344_2;$$

$$f^0_0 = -1.53; \quad v = 0.143.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1592; \quad A = 0.1050; \quad C = 7.65; \quad a = 5.06;$$

$$\text{Alkohol wie bei Nr. 1; } w_m = 0.058; \quad c_m = 0.1586.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.5	5.07	—	—	—	—	—
41.10	4.40	4.41	147	925	145	912
88.8	3.72	3.75	150	944	146	922
160.6	2.67	2.72	173	1085	168	1057
238.7	2.13	2.21	157	988	151	951
238.9	2.16	2.24	155	971	148	936
328.4	1.63	1.74	150	941	141	894
328.8	1.54	1.65	157	987	148	935
Mittelwerte . . .			156	983	150	944

$$k \text{ ber.} = 0.00150; \quad f^0_0, v = 0.$$

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

c_m	0·1586	0·3190	0·3192	0·6343	0·6390
$10^5 \cdot \frac{k}{c}$	983	1128	1152	1404	1418
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ corr.	944	1064	1096	1327	1349
$10^3 w_m$	58	62	61	60	60

Es zeigt sich also hier, daß selbst in sehr wasserarmem Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäuremenge wächst, während bei der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure ein solcher Gang der k/c_m -Werte nicht oder doch kaum merklich vorhanden ist; freilich beziehen sich dort die Versuchsreihen mit kleinerer HCl-Menge auch auf eine etwas kleinere mittlere Wasserkonzentration. Auch bei den Mononitrosäuren¹ zeigen die k/c bei sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen kaum einen Gang.

Dagegen läßt sich eine ähnliche Erscheinung wie hier wieder bei den Amidosäuren¹ konstatieren, wo gleichfalls die Reaktionsgeschwindigkeit auch in »absolut«-alkoholischen Lösungen rascher wächst, selbst als die »freie« Salzsäurekonzentration, und diese Abweichung von der Proportionalität bei der *o*-Säure viel schärfer hervortritt als bei der *m*- und *p*-Säure.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle III.

$$w_0 = 0\cdot328.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot3199; A = 0\cdot1048; C = 15\cdot40; a = 5\cdot05;$$

$$w_m = 0\cdot356; c_m = 0\cdot3195.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10^5			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·5	5·05	—	—	—	—	—
41·3	4·25	4·26	181	565	178	557

¹ L. c.

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
89·1	3·56	3·59	170	532	166	520
160·9	2·50	2·55	190	593	184	577
255·5	1·60	1·68	195	611	187	586
255·6	1·68	1·76	187	584	179	561
Mittelwerte ...			187	585	180	565

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00173;$$

$$f^0/0 = +3\cdot9;$$

$$v = 0\cdot36.$$

Tabelle IV.

$$w_0 = 0\cdot633.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6383; \quad A = 0\cdot1044; \quad C = 30\cdot74; \quad a = 5\cdot04;$$

$$w_m = 0\cdot664; \quad c_m = 0\cdot6376.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁵			
					k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·6	4·87	4·87	5·01	-0·14	—	—	—	—
1·3	5·11	5·11	4·98	+0·13	—	—	—	—
20·7	4·30	4·32	4·22	+0·10	332	521	323	506
41·6	3·44	3·47	3·52	-0·05	398	624	389	610
67·5	2·69	2·74	2·82	-0·08	404	633	392	615
139·3	1·59	1·69	1·51	+0·18	366	574	341	535
139·5	1·39	1·49	1·51	-0·02	401	628	379	595
139·6	1·49	1·59	1·51	+0·08	379	594	367	576
Mittelwerte...					386	604	369	579

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00376;$$

$$f^0/0 = -1\cdot9;$$

$$v = 0\cdot18.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3195; \quad A = 0.1045; \quad C = 15.38; \quad a = 5.04;$$

$$w_m = 0.659; \quad c_m = 0.3189.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.6	5.05	—	—	—	—	—
41.6	4.61	4.62	94	294	93	290
140.1	3.47	3.49	116	363	114	357
187.4	3.12	3.15	111	348	109	342
258.8	2.74	2.78	102	320	100	313
259.0	2.74	2.78	102	320	100	313
402.1	1.96	2.02	102	320	99	310
402.5	1.96	2.02	102	319	99	310
Mittelwerte . . .			104	326	101 ₄	318

$$k \text{ ber.} = 0.00101_5;$$

$$f^0/0 = -0.10;$$

$$v = 0.01.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1587; \quad A = 0.1044; \quad C = 7.64; \quad a = 5.04;$$

$$w_m = 0.654.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
0.7	5.11	5.02	+0.09	—	—
67.8	4.74	4.76	-0.02	0.000394	0.00248
163.2	4.48	4.40	+0.08	0.000314	0.00198
307.2	3.77	3.93	-0.16	0.000411	0.00259
475.0	3.42	3.42	± 0.00	0.000355	0.00224
643.8	2.95	2.98	-0.03	0.000361	0.00228
815.8	2.47	2.59	-0.12	0.000380	0.00239
Mittelwerte . . .				0.000369	0.00233

$$k \text{ ber.} = 0.000354;$$

$$f^0/0 = +4.07; \quad v = 0.38.$$

Tabelle V.

 $w_0 = 1.247$ bis 1.249 .

Nr. 1.

 $c = 0.6400$; $A = 0.1049$; $C = 30.82$; $a = 5.05$; $w_0 = 1.247$, $w_m = 1.278$; $c_m = 0.6393$;

t	$(a-x)$	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	105			
					k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.7	4.88	4.88	5.04	-0.16	—	—	—	—
1.7	5.08	5.08	5.02	+0.06	—	—	—	—
20.4	4.69	4.69	4.67	+0.02	158	247	158	247
67.8	3.72	3.74	3.88	-0.14	196	307	193	301
143.1	2.61	2.65	2.89	-0.14	201	313	196	306
233.3	1.92	1.98	2.06	-0.08	180	281	174	273
307.2	1.63	1.71	1.55	+0.16	160	250	153	240
307.5	1.64	1.72	1.55	+0.17	159	248	152	238
Mittelwerte...					173	271	167	261

 k ber. = 0.00167, $f^0_0, v = 0$.

Nr. 2.

 $c = 0.3206$; $A = 0.1051$; $C = 15.44$; $a = 5.06$; $w_0 = 1.249$; $w_m = 1.273$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
1.0	5.12	5.05	+0.07	—	—
67.9	4.59	4.65	-0.06	0.000626	0.00195
187.6	4.06	4.01	+0.05	0.000511	0.00159
308.0	3.18	3.45	-0.27	0.000656	0.00204
475.3	2.90	2.82	+0.08	0.000509	0.00159
475.5	2.90	2.82	+0.08	0.000509	0.00159
643.8	2.30	2.29	+0.01	0.000532	0.00166
643.9	2.26	2.29	-0.03	0.000544	0.00170
Mittelwerte...				0.000540	0.00168

 k ber. = 0.000534; $f^0_0 = +1.11$; $v = 0.104$.

Nr. 3.

$$c = 0.1591; \quad A = 0.1049; \quad C = 7.66; \quad a = 5.05;$$

$$w_0 = 1.247; \quad w_m = 1.261.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
0.9	5.10	5.05	+0.05	—	—
144.5	4.76	4.74	+0.02	0.000179	0.00113
308.2	4.30	4.42	-0.12	0.000227	0.00143
475.2	4.14	4.11	+0.03	0.000182	0.00114
644.0	3.87	3.82	+0.05	0.000180	0.00113
815.4	3.61	3.55	+0.06	0.000179	0.00113
999.6	3.28	3.29	-0.01	0.000188	0.00118
999.7	3.40	3.29	+0.11	0.000172	0.00108
Mittelwerte				0.000182	0.00114

$$k \text{ ber.} = 0.000188;$$

$$f\% = -3.3\%; \quad v = 0.31.$$

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

$$w_m = 0.654 \text{ bis } 0.664$$

c	0.1587	0.3189 ¹	0.6376 ¹
$10^5 \cdot k/c$..	233	318 ²	579 ²

$$w_m = 1.261 \text{ bis } 1.278$$

c	0.1591	0.3206	0.6393 ¹
$10^5 \cdot k/c$	114	168	261 ² .

3. Versuch über die Verseifung des 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Aus den gleichen Gründen wie bei den früher untersuchten Säuren stellte ich auch hier einen Verseifungsversuch in wasserreicherer weingeistiger Lösung an.

¹ c_m .

² $10^5 \cdot k/cm$ korr.

Tabelle VI.

$$c = 0.6128; \quad E = 0.0587; \quad C = 35.68; \quad e = 3.42;$$

$$w_0 = 1.265.$$

<i>t</i>	C		C ber.	<i>x</i>	10 ⁴ · <i>k</i> ¹
	nach der Acid-	nach der Cl-			
	Bestimmung				
0.2	35.78	—	35.68	0.10	—
0.3	—	35.61			
239.3	35.98	—	35.62	0.36	3
358.6	36.12	—	35.59	0.53	3
528.7	36.03	—	35.55	0.48	2.7
654.4	35.80	—	35.52	0.28	1.5
654.6 ²	35.77	35.46			
				0.25	1.3

In wasserreichem Alkohol findet somit Verseifung statt. Da die Verseifungskonstante für obiges *c* und *w* nach der gleich mitzuteilenden Formel sich zu 0.00156 berechnet, wären im Gleichgewicht etwa 10 bis 12% freie Säure vorhanden. Es käme daher die Verseifung erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht. Auffallend sind die starken Schwankungen der acidimetrisch bestimmten *C*-Werte; doch findet, wie man vielleicht zu ihrer Erklärung anzunehmen geneigt wäre, keine beträchtliche Verseifung bei der Titration statt, wovon ich mich überzeigte, als ich die letzte Probe obiger Versuchsreihe mit 0.1 cm³ Barytlauge übertitrierte und im verschlossenen Kölbchen mehrmals umschwenkte — bei der Titration scheidet sich immer der Ester aus — nach 10 Minuten war die Probe zwar abgeblaßt, aber noch deutlich rosa.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich wieder in analoger Weise wie bei den früher untersuchten Säuren

¹ *k* (für Brigg'sche Logarithmen) berechnet nach den bei den Oxybenzoesäuren (Diese Sitzungsberichte, Bd. CXVI, Jänner 1907, p. 72) gegebenen Ausführungen.

² Mit Phenolphthalein titriert.

als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen. Man erhält so:

$$\frac{1}{k} = -13 \cdot 3 + \frac{81 \cdot 28}{c} - \frac{0 \cdot 413}{c^2} +$$

$$+ \left(-450 \cdot 1 + \frac{271 \cdot 9}{c} + \frac{43 \cdot 86}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left(-114 \cdot 9 + \frac{71 \cdot 37}{c} - \frac{2 \cdot 714}{c^2} \right) w^2.$$

k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen. Die Ermittlung der Konstanten obiger Formel geschah in der gleichen Weise wie bei meinen früheren diesbezüglichen Untersuchungen. Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0 \cdot 03$ und $1 \cdot 3$ und für Salzsäuregehalte von $c = 0 \cdot 16$ bis $0 \cdot 64$.

In gleicher Weise wie bei den Oxysäuren habe ich auch hier die berechneten k , die Werte für $f^0/0$ und v bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben, desgleichen die berechneten Werte von $(a-x)$ in jenen Fällen, in denen sich die Rückrechnung aus den bereits bei meinen Untersuchungen über die Benzoesäure erörterten Gründen als notwendig erwies.

Wie man aus den berechneten Größen sieht, stellt die Formel im allgemeinen die Versuche gut dar. Auffallend ist aber doch, daß die Titrationsfehler bisweilen ziemlich groß sind. Der als zulässig bezeichnete Fehler von $0 \cdot 2 \text{ cm}^3$ wird sogar einmal überschritten. Die letzten Bestimmungen einiger Versuchsreihen sind allerdings dadurch mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, daß bei weit vorgeschrittenem Umsatz der Ester auskristallisierte (z. B. bei Nr. 1 der Tabelle IV), wodurch eine Volumänderung bedingt sein konnte.

Vergleich der 1, 2, 4 und 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren.

Es wurde bereits eingangs erwähnt, daß bei beiden Säuren die zweite Nitrogruppe stärker als die erste wirkt. Dies erhellt beim Vergleich der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure mit der *o*- und *p*-, der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit der *m*-Nitrobenzoesäure.

Tabelle VII.

Benzoessäure = 1·000; $w = 0·05$;

c	$o.$ Nitrosäure = v_1	$p.$ Nitrosäure = v_2	$v_1 \cdot v_2$	1, 2, 4-Dinitro- säure
0·1667	0·0535	0·695	0·0372	0·0189
0·3333	0·0500	0·673	0·0337	0·0177
0·6667	0·0535	0·731	0·0391	0·0189

Tabelle VIII.

Nr. 1.

 $c = 0·1667$.

w	Benzoessäure = 1·000			$m.$ Nitrosäure = 1·000
	$m.$ Nitrosäure = v	v^2	1, 3, 5-Dinitro- säure	1, 3, 5-Dinitro- säure
0·052	0·570	0·325	0·183	0·321
0·720	0·590	0·348	0·263	0·446
1·333	0·620	0·384	0·303	0·488

Nr. 2.

 $c = 0·3333$.

0·052	0·559	0·312	0·199	0·356
0·720	0·628	0·394	0·252	0·412
1·133	0·660	0·436	0·323	0·490

Nr. 3.

 $c = 0·6667$.

0·052	0·538	0·289	0·255	0·474
1·720	0·707	0·500	0·336	0·475
1·333	0·710	0·504	0·332	0·453

Im übrigen ergeben sich wieder ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den früher untersuchten Säuren. In der folgenden Übersicht bedeutet m das Mittel aus den Faktoren der letzteren, M das neue Mittel. Wir finden also:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoessäure in ungefähr gleichem Verhältnis wie bei den früher untersuchten Säuren. Bei $\frac{1}{6}$ - und $\frac{1}{3}$ -n. HCl sind hier die Abweichungen vom Mittel allerdings sehr beträchtlich. Die Werte der k für $w = 0·052$ gleich 1·000 gesetzt, erhält man:

Für $c = 0.1667$		m	M
bei $w = 0.72$	0.225	0.179	0.185
bei $w = 1.333$	0.118	0.079	0.084
Für $c = 0.3333$			
bei $w = 0.72$	0.266	0.214	0.220
bei $w = 1.333$	0.143	0.097	0.103
Für $c = 0.6667$			
bei $w = 0.72$	0.417	0.369	0.375
bei $w = 1.333$	0.189	0.180	0.181

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure angenähert im gleichen Verhältnis wie die der früher untersuchten Säuren. Setzt man die Werte der Konstanten für $c = 0.1667$ gleich 1.00, so erhält man:

Für $w = 0.72$		m	M
bei $c = 0.3333$	2.74	2.74	2.74
bei $c = 0.6667$	10.33	8.59	8.81
Für $w = 1.333$			
bei $c = 0.3333$	2.80	2.77	2.77
bei $c = 0.6667$	8.89	9.37	9.31

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $1/6$ -, $1/3$ - und $2/3$ -normale HCl ist bei $w = 0.72$ und $w = 1.333$ ungefähr das gleiche.

Verhältnis der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure

für $w = 0.72$	1 : 2.74 : 10.33
für $w = 1.333$	1 : 2.80 : 8.89

Mittel obiger Verhältnisse... 1 : 2.77 : 9.61

Verhältnis im Mittel bei sämtlichen unter-

suchten Säuren für $w = 0.72$	1 : 2.74 : 8.81
für $w = 1.333$	1 : 2.77 : 9.36

Mittel obiger Verhältnisse... 1 : 2.75 : 9.08

Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 2, 4-Dinitrobenzoesäure in sehr wasserarmen weingeistigen Lösungen gemessen und der HCl-Konzentration proportional gefunden.

Es wird gezeigt, daß die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure sowohl in »absolutem« als auch in wasserreichem Alkohol rascher wächst als die Salzsäuremenge.

Es wird die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffs durch eine Formel dargestellt.

Es wird gezeigt, daß der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäureäthylester durch wasserreichere alkoholische Salzsäure verseift wird, diese Reaktion jedoch neben der Veresterung erst bei weit vorgeschrittenem Umsatz in Betracht kommt.

Es wird gezeigt, daß die zweite Nitrogruppe bei beiden Dinitrobenzoesäuren die Veresterungsgeschwindigkeit verhältnismäßig stärker herabdrückt als die erste.

Es wird das Verhalten der 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure mit dem der früher untersuchten Säuren verglichen, wobei sich wieder bestimmte Analogien ergeben.

Vorliegende Arbeit war bereits abgeschlossen, als ich von Herrn Prof. Wegscheider — wofür es mir gestattet sei, ihm auch hier bestens zu danken — aufmerksam gemacht wurde auf eine soeben im physikalisch-chemischen Zentralblatt referierte Arbeit von Hollemann und Sirks¹ über die Veresterung der sechs isomeren Dinitrobenzoesäuren. Leider ist letzere Abhandlung an einer mir nicht zugänglichen Stelle publiziert, so daß ich keinen Vergleich der erhaltenen Zahlen anstellen konnte.

¹ Phys. chem. Zentralblatt, Bd. IV, 124; Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam, Bd. 15, p. 264, 1906.