

# Über die Veresterung von Dioxybenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

**Anton Kailan.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Den Einfluß eines zweiten, gleichen Substituenten auf die Veresterungsgeschwindigkeit von substituierten Benzoesäuren habe ich vor kurzem bei zwei Dinitrobenzoesäuren<sup>1</sup> untersucht und dort gezeigt, daß der zweite Substituent die Veresterungsgeschwindigkeit stärker verzögert als der erste.

Nicht so einfach wie bei der Nitrogruppe liegen die Verhältnisse bei der Hydroxylgruppe; denn während der Ersatz eines Wasserstoffatoms der Benzoesäure durch die erstere Gruppe in jeder Stellung eine Verkleinerung der Veresterungsgeschwindigkeit zur Folge hat, wirkt der Eintritt von Hydroxyl nur in Ortho- und Parastellung in diesem Sinne, während die Substitution in Metastellung umgekehrt eine Vergrößerung der Veresterungsgeschwindigkeit bewirkt.<sup>2</sup>

Für die untersuchten Dioxybenzoesäuren (1, 2, 4; 1, 3, 4; 1, 3, 5) läßt sich nun sagen, daß in Stellungen zum Carboxyl (*o*, *p*), in denen der Eintritt der ersten Hydroxylgruppe bereits verzögernd wirkte, der Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe eine verhältnismäßig noch größere Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, während der Eintritt eines zweiten Hydroxyls in Metastellung im allgemeinen eine verhältnismäßig geringere Beschleunigung als der des ersten bewirkt.

---

<sup>1</sup> Vergl. A. Kailan: »Über die Veresterung von Dinitrobenzoesäuren«, Monatshefte für Chemie, 1907 (im Druck).

<sup>2</sup> Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, Bd. CXVI, Abt. II b, p. 55, 1907.

Die Versuchsanordnung und Bedeutung der Buchstaben bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen ist die gleiche wie bei meinen früheren analogen Untersuchungen. Die Titrationsen wurden durchgehends mit Rosolsäure als Indikator ausgeführt.

### 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure. ( $\alpha$ -Resorcylsäure.)

Entsprechend der großen Veresterungsgeschwindigkeit dieser Säure wurden hier keine Korrekturen wegen Chloräthylbildung angebracht. Die berechneten Größen sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt.

11·6979 g (reduziert auf den luftleeren Raum) der aus Wasser umkristallisierten lufttrockenen  $\alpha$ -Resorcylsäure verloren beim Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz 1·5656 g = 13·384 Prozent, entsprechend 1·321 Molen H<sub>2</sub>O;<sup>1</sup> 0·5239 g (reduziert auf den luftleeren Raum) der so getrockneten Substanz verbrauchten 32·92 cm<sup>3</sup> einer 0·1032 normalen Barytlaug (ber. 32·95).

#### 1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6517; A = 0\cdot0958; C = 31\cdot38; a = 4\cdot61.$$

$$d \frac{25^\circ}{40} = 0\cdot78528$$

$$w_o = 0\cdot009; w_m = 0\cdot036.$$

<i>t</i>	( <i>a</i> - <i>x</i> )	<i>k</i>	<i>k/c</i>
0·15	4·53	—	—
4·20	3·10	0·0410	0·0630
4·40	3·05	0·0408	0·0626
6·05	2·72	0·0379	0·0581
11·20	1·62	0·0406	0·0623
11·30	1·59	0·0409	0·0628
21·20	0·71	0·0383	0·0588
Mittelwerte...			0·0613

$$k \text{ ber.} = 0\cdot03970;$$

$$f^0/0 = +0\cdot50; v = 0\cdot043.$$

<sup>1</sup> Böttinger (Ber. der Deutschen chem. Ges., 8, 374) gibt 1½ Mole Kristallwasser an.

## Nr. 2.

$$c = 0.6513; A = 0.0957; C = 31.36; a = 4.61.$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.035.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.15	4.58	—	—
2.65	3.61	0.0401	0.0615
3.13	3.47	0.0394	0.0605
7.95	2.26	0.0389	0.0599
8.05	2.21	0.0397	0.0609
18.47	0.91	0.0382	0.0586

Mittelwerte... 0.0391 0.0600

$$k \text{ ber.} = 0.03973;$$

$$f^0/0 = -1.61; v = 0.14.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.3255; A = 0.0957; C = 15.67; a = 4.61;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$m_m = 0.040.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.45	4.57	—	—
3.82	3.80	0.0219	0.0672
8.33	3.01	0.0222	0.0682
20.67	1.66	0.0214	0.0659
20.78	1.63	0.0217	0.0667
27.45	1.23	0.0209	0.0642
43.05	0.60	0.0206	0.0633
43.10	0.61	0.0204	0.0626

Mittelwerte... 0.0213 0.0655

$$k \text{ ber.} = 0.02157;$$

$$f^0/0 = -1.27; v = 0.108.$$

## Nr. 4.

$$c = 0.3254; A = 0.0956; C = 15.67; a = 4.60;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.040.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.5	4.56	—	—
3.70	3.79	0.0229	0.0703
8.20	2.98	0.0231	0.0708
18.85	1.97	0.0218	0.0670
25.55	1.30	0.0215	0.0661
25.62	1.27	0.0218	0.0671
46.05	0.53	0.0204	0.0627
46.10	0.49	0.0211	0.0649

Mittelwerte... 0.0217<sub>5</sub> 0.0668

$k$  ber. = 0.02156;

$$f^0_0 = 0.87; v = 0.074.$$

## Nr. 5.

$$c = 0.1620; A = 0.0958; C = 7.80; a = 4.61;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.041.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.4	4.55	—	—
8.46	3.62	0.01243	0.0768
20.77	2.60	0.01198	0.0740
25.90	2.28	0.01181	0.0730
50.77	1.26	0.01110	0.0685
50.82	1.27	0.01102	0.0681
67.85	0.89	0.01053	0.0650
67.90	0.86	0.01074	0.0663

Mittelwerte... 0.01121 0.0692

$k$  ber. = 0.01130;

$$f^0_0 = -0.80; v = 0.068.$$

## Nr. 6.

$$v = 0.1620; A = 0.0958; C = 7.80; a = 4.61;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.041.$$

$t$	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	$k$	$k/c$
0.45	4.56	4.55	+0.01	—	—
8.60	3.60	3.60	$\pm 0.00$	0.01251	0.0772
20.65	2.60	2.62	-0.02	0.01205	0.0744
27.30	2.23	2.23	$\pm 0.00$	0.01156	0.0714
50.80	1.27	1.30	-0.03	0.01102	0.0681
50.95	1.27	1.30	-0.03	0.01100	0.0679
67.65	0.88	0.95	-0.07	0.01063	0.0656
67.70	0.87	0.91	-0.04	0.01070	0.0661
Mittelwerte...				0.01126	0.0694

$$k \text{ ber.} = 0.01130;$$

$$f^0/\% = -0.36; v = 0.030.$$

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

$c$	0.1620	0.1620	0.3254	0.3255	0.6513	0.6517
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	694	692	668	655	600	613
$10^3 \cdot w_m$	41	41	40	40	35	36

Obige Werte von  $k/c$  weisen einen deutlichen Gang in dem Sinne auf, daß die Veresterungsgeschwindigkeit langsamer als die Chlorwasserstoffkonzentration wächst. Der gleiche Gang zeigte sich auch, obgleich weniger ausgeprägt, bei der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure<sup>1</sup> bei jenen Versuchen, die sich auf ähnliche kleine mittlere Wasserkonzentrationen wie die obigen Versuchsreihen bezogen.

<sup>1</sup> L. c.

## 2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_o = 0.302.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6523; A = 0.0959; C = 31.41; a = 4.62;$$

$$w_m = 0.330.$$

$t$	$(a-x)$	$(a-x)$ ber.	Diff.	$k$	$k/c$
0.5	4.48	4.47	+0.01	—	—
3.50	3.72	3.71	+0.01	0.0268	0.0410
8.50	2.80	2.75	+0.05	0.0255	0.0391
8.60	2.76	2.73	+0.03	0.0260	0.0398
19.50	1.44	1.44	$\pm 0.00$	0.0259	0.0398
19.62	1.45	1.43	+0.02	0.0256	0.0393
26.20	1.10	0.97	+0.13	0.0238	0.0365

$$\text{Mittelwerte... } 0.0254 \quad 0.0389$$

$$k \text{ ber.} = 0.02612;$$

$$f^0/0 = -2.83; v = 0.24.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3255; A = 0.0957; C = 15.67; a = 4.61;$$

$$w_m = 0.332.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.3	4.57	—	—
7.70	3.78	0.01115	0.0343
19.30	2.83	0.01096	0.0337
25.00	2.44	0.01104	0.0339
44.85	1.55	0.01055	0.0324
44.95	1.58	0.01034	0.0318
66.50	0.97	0.01017	0.0313
66.56	0.98	0.01010	0.0310

$$\text{Mittelwerte... } 0.01052 \quad 0.0323$$

$$k \text{ ber.} = 0.01042;$$

$$f^0/0 = +0.95; v = 0.081.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1618; A = 0.0957; C = 7.79; a = 4.61;$$

$$w_m = 0.329.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.5	4.59	—	—
19.70	3.73	0.00466	0.0288
45.15	2.94	0.00432	0.0267
66.55	2.34	0.00442	0.0273
91.95	1.89	0.00421	0.0260
114.5	1.55	0.00413	0.0256
163.3	0.92	0.00429	0.0265

Mittelwerte... 0.00427 0.0264

$$k \text{ ber.} = 0.004248;$$

$$f^0_0 = +0.52; v = 0.044.$$

## Tabelle III.

$$w_o = 0.647.$$

## Nr. 1.

$$c = 0.6638; A = 0.1012; C = 31.98; a = 4.87;$$

$$w_m = 0.680.$$

$t$	$a-x$	$k$	$k/c$
0.2	4.78	—	—
6.50	3.76	0.0173	0.0260
22.30	2.07	0.0167	0.0251
23.65	1.98	0.0165	0.0249
25.50	1.81	0.0169	0.0254
46.55	0.87	0.0161	0.0242
46.75	0.85	0.0162	0.0244

Mittelwerte... 0.0164<sub>2</sub> 0.0249

$$k \text{ ber.} = 0.0159_4;$$

$$f^0_0 = +2.92; v = 0.26.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.3323; A = 0.1013; C = 16.00; a = 4.88;$$

$$w_m = 0.678.$$

$t$	$(a-x)$	$k$	$k/c$
0.2	4.85	—	—
22.10	3.63	0.00580	0.0174
47.15	2.65	0.00562	0.0169
70.00	2.01	0.00550	0.0167
71.70	1.95	0.00555	0.0167
94.90	1.46	0.00552	0.0166
119.4	1.15	0.00525	0.0158

$$\text{Mittelwerte... } 0.00550 \quad 0.0165$$

$$k \text{ ber.} = 0.00551;$$

$$f^0_0 = -0.18; v = 0.016.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1649; A = 0.1011; C = 7.94; a = 4.87.$$

$$w_m = 0.674.$$

$t$	$(a=x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$k$	$k/c$
0.20	4.82	4.87	-0.05	—	—
46.7	3.80	3.84	-0.04	0.00231	0.0140
94.8	2.98	3.01	+0.03	0.00225	0.0136
119.1	2.70	2.71	-0.01	0.00215	0.0130
172.0	2.14	2.11	+0.03	0.00208	0.0126
172.2	2.12	2.11	+0.01	0.00210	0.0127
266.9	1.40	1.33	+0.07	0.00203	0.0123

$$\text{Mittelwerte... } 0.00212 \quad 0.0128$$

$$k \text{ ber.} = 0.002109;$$

$$f^0_0 = +0.52; v = 0.046.$$



Tabelle IV.

 $w_o = 1.265$  bis  $1.267$ .

Nr. 1.

 $c = 0.6638$ ;  $A = 0.1012$ ;  $C = 31.98$ ;  $a = 4.87$ ; $w_o = 1.265$ ;  $w_m = 1.294$ .

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$10^5$			
				$k$	$k/c$	$k^1$	$k/c^1$
0.27	4.78	4.85	-0.07	—	—	—	—
22.25	3.22	3.31	-0.09	808	1216	780	1176
24.90	3.13	3.16	-0.03	771	1162	747	1125
47.35	2.16	2.16	$\pm 0.00$	746	1124	733	1104
47.55	2.14	2.16	-0.02	751	1132	738	1112
70.10	1.58	1.47	+0.09	697	1051	688	1037
95.45	1.10	0.95	+0.15	678	1021	670	1010
Mittelwerte...				735	1107	721	1086

 $k$  ber. = 0.007435; $f_o/o = -1.16 (-3.12)$ ;  $v = 0.104 (0.280)$ .<sup>1</sup>

Nr. 2.

 $c = 0.3323$ ;  $A = 0.1013$ ;  $C = 16.00$ ;  $a = 4.88$ ; $w_o = 1.267$ ;  $w_m = 1.295$ .

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$10^5$			
				$k$	$k/c$	$k^2$	$k/c^2$
0.35	4.82	4.87	-0.05	—	—	—	—
22.3	4.26	4.31	-0.05	263	791	244	734
47.6	3.68	3.75	-0.07	257	773	248	746
95.85	2.89	2.89	$\pm 0.00$	237	713	233	700
172.8	1.93	1.90	+0.03	233	701	231	694
172.9	1.96	1.90	+0.06	229	689	226	681
237.6	1.45	1.34	+0.11	222	669	220	662
Mittelwerte...				232	700	228	688

 $k$  ber. = 0.002365; $f_o/o = -1.94 (3.73)$ ;  $v = 0.17 (0.33)$ .<sup>2</sup><sup>1</sup> Von  $t = 0.27$ ;  $a - x = 4.78$  ab gerechnet.<sup>2</sup> Von  $t = 0.35$ ;  $a - x = 4.82$  ab gerechnet.

## Nr. 3.

$$c = 0.1650; A = 0.1012; C = 7.95; a = 4.87;$$

$$w_o = 1.266; w_m = 1.292.$$

$t$	$(a-x)$	$10^5$			
		$k$	$k/c$	$k^1$	$k/c^1$
0.27	4.81	—	—	—	—
47.2	4.36	102.3	620	90.8	550
119.2	3.75	95.5	579	90.9	551
237.0	2.88	96.1	584	94.1	570
388.5	2.08	95.2	577	93.8	568
388.6	2.12	93.0	564	91.6	555
490.1	1.72	92.3	559	91.2	553
Mittelwerte...		94.4	572	92.5	560

$$k \text{ ber.} = 0.000932;$$

$$f^0/\% = +1.27 (-0.76);^1 v = 0.114 (0.068).^1$$

Die Zahlen zeigen, daß trotz des etwas abweichenden Verhaltens in wasserarmem Alkohol, in wasserreicherem Alkohol die Geschwindigkeitskonstanten wieder, wie bei allen übrigen bisher untersuchten Säuren, rascher wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen

$$w_m = 0.329 \text{ bis } 0.332$$

$c$ .....	0.1618	0.3255	0.6523
$10^4 \cdot k/c$ ....	264	323	389

$$w_m = 0.674 \text{ bis } 0.680$$

$c$ .....	0.1649	0.3323	0.6638
$10^4 \cdot k/c$ ....	128	165	249

$$w_m = 1.292 \text{ bis } 1.295$$

$c$ .....	0.1650	0.3323	0.6638
$10^5 \cdot k/c$ ....	572	700	1107

<sup>1</sup> Von  $t = 0.27$ ;  $a - x = 4.81$  ab gerechnet.

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

Nachstehend führe ich noch einen über die Verseifung des  $\alpha$ -Resorcylsäureäthylesters in wasserreicherer alkoholischer Salzsäure angestellten Versuch an. Der Farbumschlag bei den Titrationen war ziemlich unscharf.

Tabelle V.

$$c = 0.6650; E = 0.0452; C = 38.72; e = 2.63;$$

$$w_o = 1.259.$$

$t$	$C$ gef. (acidimetrisch bestimmt)	$C$ ber.
0.2	38.7	38.72
142.2	38.7	38.65
405.1	38.5	38.54
602.9	38.5	38.47
668.9	38.4	38.44
765.8	38.4	38.41
837.6	38.3	38.37

Die Übereinstimmung von  $C$  ber. und  $C$  gef. zeigt, daß keine Verseifung stattfindet.<sup>1</sup>

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

Die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit lassen sich wieder durch eine ähnliche Formel wie bei den früher

---

<sup>1</sup> Die Volhard'sche Chlorbestimmung ergab nach 838<sup>h</sup>  $C = 38.0$ ; dieser Wert ist aber sicher zu niedrig, da bereits beim Zusatz der Eisen-Alaunlösung zur Resorcylsäurelösung Bräunung eintrat, so daß dann mit der Rhodanlösung bis zu sehr deutlicher Rötung titriert werden mußte, also bestimmt zu viel Rhodan zugesetzt wurde. Die Übereinstimmung mit  $C$  ber. kann daher als innerhalb dieser großen Versuchsfehler noch hinreichend bezeichnet werden; daraus folgt, daß auch keine nennenswerte Verseifung durch Bildung von Chloräthyl aus dem Ester eintrat.

untersuchten Säuren als Funktionen vom Wassergehalt des Alkohols und der Salzsäurekonzentration darstellen.

$$\frac{1}{k} = 5 \cdot 25 + \frac{12 \cdot 83}{c} - \frac{0 \cdot 3375}{c^2} +$$

$$+ \left( -23 \cdot 43 + \frac{20 \cdot 63}{c} + \frac{8 \cdot 018}{c^2} \right) w +$$

$$+ \left( -63 \cdot 97 + \frac{77 \cdot 73}{c} - \frac{3 \cdot 083}{c^2} \right) w^2.$$

$k$  gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen.

Die Formel gilt für Wassergehalte zwischen  $w = 0 \cdot 01$  und  $1 \cdot 3$  und für HCl-Konzentrationen von  $c = 0 \cdot 16$  bis  $0 \cdot 66$ .

Die Prüfung, wie weit die Formel die Versuche darstellt, geschah in der gleichen Weise wie in den früheren analogen Fällen. Auch hier sind die berechneten Größen ( $k$ ,  $f\%$  und  $v$  sowie die Werte für  $(a - x)$  in jenen Fällen, wo eine Rückrechnung aus den bei der Benzoesäure<sup>1</sup> besprochenen Gründen wünschenswert war) bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angeführt. Man ersieht daraus, daß die Formel die Versuche gut darstellt.

### 5. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nachstehend gebe ich noch die Berechnung eines Versuches mit größerer  $\alpha$ -Resorcylsäurekonzentration. Die Rückrechnung der  $a - x$  geschah in der bei der Benzoesäure besprochenen Weise.

Der Farbumschlag bei den Titrationsen dieser folgenden Versuchsreihe war viel unschärfer als bei den früheren Versuchen.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 577 (1906).

Tabelle VI.

$$c = 0.3318; \quad A = 0.3039; \quad C = 15.98; \quad a = 14.63;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78547;$$

$$w_0 = 0.035.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$h$ gef.	$h/c$ gef.
0.15	14.52	14.52	$\pm 0.00$	—	—
6.85	10.84	10.61	+0.23	0.01902	0.0573
22.15	6.27	6.08	+0.19	0.01661	0.0501
25.50	5.65	5.46	+0.19	0.01621	0.0489
46.48	3.12	2.93	+0.19	0.01444	0.0435
70.70	1.63	1.52	+0.11	0.01348	0.0406
95.55	0.88	0.80	+0.08	0.01278	0.0385

Obleich die Abweichungen ziemlich beträchtlich sind und die als zulässig bezeichnete Fehlergrenze ( $0.20 \text{ cm}^3$ ) sogar in einem Falle übersteigen, wird man doch noch, zumal mit Rücksicht auf den erwähnten unscharfen Farbumschlag, sagen können, daß die Formel auch bei dieser hohen  $\alpha$ -Resorcylsäurekonzentration im großen und ganzen den Reaktionsverlauf noch richtig darstellt. Der Umstand freilich, daß alle Abweichungen positiv sind, deutet darauf hin, daß die Formel in diesem Gebiete etwas zu hohe Werte zu geben scheint.<sup>1</sup>

## 1, 2, 4-Dioxybenzoesäure.

### $\beta$ -Resorcylsäure.

0.5459 g<sup>2</sup> der von Kahlbaum bezogenen Substanz verbrauchten  $27.90 \text{ cm}^3$  einer 0.1032 normalen Barytlaug (berechnet für Dioxybenzoesäure  $+2\text{H}_2\text{O} : 27.73 \text{ cm}^3$ ); 7.7502 g der aus Wasser umkristallisierten lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei  $110^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz  $0.4338 \text{ g} = 5.60\%$ , entsprechend 0.507 Molen  $\text{H}_2\text{O}$ . 0.3324 g der lufttrockenen

<sup>1</sup> Ein allerdings kleiner Fehler, der aber im obigen Sinne liegt, ist durch die Nichtberücksichtigung der Chloräthylbildung bedingt. Dadurch erscheinen die aus Versuchen mit kleinerem  $A$  — und aus solchen ist die Formel abgeleitet — gewonnenen Konstanten größer als die aus Versuchen mit größerem  $A$ , wie der obige, berechneten.

<sup>2</sup> Sämtliche Gewichtsangaben sind auf luftleeren Raum reduziert.

Säure verbrauchten  $19.70 \text{ cm}^3$  obiger Barytlösung (berechnet für Dioxybenzoesäure +  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ :  $19.75 \text{ cm}^3$ );  $0.3660 \text{ g}$  der bei  $110^\circ$  getrockneten Substanz verbrauchten  $23.09 \text{ cm}^3$  obiger Barytlauge (berechnet für wasserfreie Dioxybenzoesäure  $23.03 \text{ cm}^3$ ). Es werden also je nach den bei der Kristallisation eingehaltenen Bedingungen, wie schon Tiemann und Parriusius<sup>1</sup> bemerkten, wechselnde Mengen Kristallwasser beobachtet.

Wegen der sehr langen Versuchsdauer wurden bei den nachstehend angeführten Versuchsreihen je die letzten Bestimmungen nur mit ihrem halben Gewichte

$$\frac{p}{2} = \frac{1}{2} [(a-x) \text{ korr. } t]^2$$

in Rechnung gestellt. Unter  $k$  und  $k/c$  führe ich nur die aus den  $(a-x)$  korr. berechneten Werte an. Die Korrekturen sind gleichfalls wegen der langen Versuchsdauer nach der Formel

$$C_{\text{ber}} = \frac{C}{10^{k_1 t}}{}^2 \text{ ermittelt.}$$

Tabelle VII.

Nr. 1.

$$c = 0.6487; \quad A = 0.0826; \quad C = 31.23; \quad a = 3.97;$$

$$d \frac{25.05^\circ}{4^\circ} = 0.78524;$$

$$w_0 = 0.009; \quad w_m = 0.031; \quad c_m = 0.6378.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^6$	
			$k$	$k/c_m$
0.35	3.97	3.97	—	—
138.2	3.30	3.59	316	490
231.5	2.84	3.32	336	523
305.5	2.50	3.13	338	527
378.8	2.30	3.09	287	449
478.8	1.80	2.79	320	501
478.9	1.83	2.82	310	486
592.6	1.48	2.73	274	432
736.2	1.05	2.56	259	409
Mittelwerte . . .			298	466

<sup>1</sup> Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser finden sie gleichfalls  $\frac{1}{2}$  Mol Kristallwasser (Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2358), ebenso Bistrzycki und Kostanecki (Ber. d. d. chem. Ges., 18, 1985).

<sup>2</sup> Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Pyridinmonocarbonsäuren, Monatsh. f. Chemie (in Druck).

## Nr. 2.

$$c = 0.6487; \quad A = 0.0826; \quad C = 31.23; \quad a = 3.97;$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^6$	
			$\bar{k}$	$k/c_m$
0.6	3.95	3.95	—	—
183.1	3.13	3.51	292	454
231.1	2.83	3.31	342	531
328.6	2.41	3.09	331	513
426.1	2.02	2.90	320	501
426.2	2.10	2.98	292	457
542.8	1.65	2.77	288	452
542.9	1.64	2.76	291	457
711.0	0.95	2.40	307	485
854.8	0.55	2.29	280	443
Mittelwerte...			298	469

## Nr. 3.

$$c = 0.3244; \quad A = 0.0827; \quad C = 15.62; \quad a = 3.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.022; \quad c_m = 0.3177.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^6$	
			$\bar{k}$	$k/c_m$
0.3	3.93	3.93	—	—
138.1	3.63	3.77	164	509
231.7	3.40	3.64	164	508
328.8	3.19	3.53	156	486
496.7	2.91	3.41	133	418
496.8	2.88	3.38	141	442
592.0	2.68	3.28	140	441
592.2	2.71	3.31	134	420
766.1	2.35	3.12	137	432
905.0	2.13	3.03	130	413
Mittelwerte...			139	436

## Nr. 4.

$$c = 0.3244; \quad A = 0.0827; \quad C = 15.62; \quad a = 3.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.022; \quad c_m = 0.3178.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^6$	
			$k$	$k/c_m$
0.4	3.96	3.96	—	—
137.5	3.59	3.73	173	536
231.0	3.45	3.69	139	431
328.0	3.21	3.55	149	464
426.1	3.02	3.45	144	449
542.6	2.73	3.28	153	480
542.7	2.79	3.34	139	435
661.8	2.54	3.21	140	440
838.6	2.22	3.06	135	428
838.7	2.22	3.06	135	428
Mittelwerte ...			141	445

## Nr. 5.

$$c = 0.1621; \quad A = 0.0826; \quad C = 7.80; \quad a = 3.97;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.017; \quad c_m = 0.1594.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^6$			
			$k$	$k/c_m$	$k^1$	$k/c_m^1$
0.5	4.00	4.00	—	—	—	—
231.1	3.72	3.83	66.6	414	82.0	509
357.6	3.60	3.77	62.4	389	72.2	450
542.4	3.41	3.66	64.7	406	71.2	446
638.8	3.31	3.60	66.2	416	71.7	451
638.9	3.29	3.58	70.0	440	75.4	474
812.4	3.13	3.49	68.7	434	73.0	461
812.5	3.12	3.48	70.2	443	74.5	470
1025.5	2.93	3.38	68.0	431	71.5	453
Mittelwerte ...			68.1	429	73.3	462

<sup>1</sup> Von  $t = 0.5$ ;  $(a-x) = 4.00$  ab gerechnet.



Ordnet man obige Versuche nach steigenden Werten von  $c_m$ , so erhält man:

$c_m$ . . . . .	0·1594	0·3177	0·3178	0·6363	0·6378
$10^6 k/c_m$ . . .	429 (462)	436	445	469	466
$10^6 w_m$ . . .	17	22	22	35	31

Die Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit — wenigstens innerhalb der Versuchsfehler, die durch die Abweichungen der äußersten Werte ( $k = 0\cdot000429$  und  $0\cdot000466$ ) noch keineswegs überstiegen werden — der Salzsäurekonzentration proportional ist. Man erhält im Mittel  $k = 0\cdot000449$  ( $0\cdot000455$ ) für eine mittlere Wasserkonzentration von  $0\cdot025$  Molen im Liter.

### 1, 3, 4-Dioxybenzoesäure.

(Protocatechusäure.)

$0\cdot9780\text{ g}^1$  der lufttrockenen, aus Wasser umkristallisierten Substanz verbrauchten  $66\cdot65\text{ cm}^3$  einer  $0\cdot08535$  normalen Barytlösung (berechnet für Dioxybenzoesäure +  $\text{H}_2\text{O}^2$ :  $66\cdot58\text{ cm}^3$ )  $15\cdot4386\text{ g}$  der obigen lufttrockenen Säure verloren beim Trocknen bei  $120^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz  $1\cdot6555\text{ g} = 10\cdot72\%$ , entsprechend  $1\cdot026$  Molen  $\text{H}_2\text{O}$ .

$0\cdot1538\text{ g}$  der so getrockneten Säure verbrauchten  $11\cdot74\text{ cm}^3$  obiger Barytlösung<sup>3</sup> (berechnet für kristallwasserfreie Dioxybenzoesäure  $11\cdot69\text{ cm}^3$ ).

In den folgenden Tabellen beziehen sich die berechneten Größen — sie sind nach der später mitzuteilenden Formel ermittelt — auf die korrigierten Werte.

<sup>1</sup> Sämtliche Gewichtsangaben sind wieder auf luftleeren Raum reduziert.

<sup>2</sup> Imhof gibt gleichfalls ein Molekül Kristallwasser an (Bulletin de la société chimique de Paris [3] 23, 832.)

<sup>3</sup> Der Farbenumschlag bei der Titration mit Rosolsäure als Indikator — Phenolphthalein ist gänzlich unbrauchbar — war hier viel unschärfer als bei den anderen untersuchten Dioxybenzoesäuren. Es wurde daher, besonders im Anfang, bei den einzelnen Titrations mehrmals mit je  $1\cdot00\text{ cm}^3$   $0\cdot1$  normalem HCl versetzt, mit Barytflauge zu Ende titriert und dann das Mittel aus den einzelnen Ablesungen genommen. So wurden z. B. im oben angegebenen Falle folgende Ablesungen gemacht:  $11\cdot76$ ;  $11\cdot80$ ;  $11\cdot78$ ;  $11\cdot68$ ;  $11\cdot68$ .

## 1. Versuche mit absolutem Alkohol.

Tabelle VIII.

Nr. 1.

$$c = 0.3331; \quad A = 0.0958; \quad C = 19.39; \quad a = 5.58;$$

$$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0.78539;$$

$$w_0 = 0.026; \quad w_m = 0.055; \quad c_m = 0.3325.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.4	5.55	5.55	—	—	—	—
16.60	4.16	4.18	76.6	230	75.4	226
24.9	3.76	3.79	68.7	206	67.3	202
41.8	2.63	2.68	78.0	234	76.1	229
65.05	1.81	1.89	75.1	225	72.2	217
88.8	1.26	1.37	72.7	218	68.7	207
91.6	1.16	1.27	74.4	224	70.1	211
	Mittelwerte ...		74.3	223	71.4	215
			$k$ ber. = 0.00721;			
			$f^0/0 = -0.98; \quad v = 0.10.$			

Nr. 2.

$$c = 0.3330; \quad A = 0.0958; \quad C = 19.39; \quad a = 5.58;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.055; \quad c_m = 0.3324.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.4	5.55	5.55	—	—	—	—
6.20	4.26	4.28	72.1	217	71.0	213
24.95	3.56	3.59	78.0	234	76.6	230
41.7	2.61	2.66	79.0	238	74.7	225
65.2	1.76	1.84	76.8	231	73.6	222
88.8	1.16	1.27	76.8	231	72.4	218
96.3	1.06	1.18	74.9	225	70.0	211
	Mittelwerte ...		76.8	230	73.1	221
			$k$ ber. = 0.00721;			
			$f^0/0 = +1.4; \quad v = 0.14.$			

Nr. 3.

$$c = 0.1655; \quad A = 0.0958; \quad C = 9.64; \quad a = 5.58;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.054; \quad c_m = 0.1652.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.4	5.49	5.49	—	—	—	—
23.55	4.42	4.43	42.8	259	42.4	256
40.9	3.82	3.83	40.1	242	39.9	241
64.4	3.10	3.12	39.8	239	39.1	237
95.7	2.27	2.30	40.8	246	40.2	243
135.9	1.72	1.77	37.6	227	36.7	222
136.0	1.65	1.70	38.8	234	37.9	230
Mittelwerte...			39.5	239	38.8	235

$$k \text{ ber.} = 0.00385_8;$$

$$f^0_0 = 0.57;$$

$$v = 0.058.$$

Nr. 4.

$$c = 0.1653; \quad A = 0.0957; \quad C = 9.63; \quad a = 5.57;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.054; \quad c_m = 0.1650.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.5	5.50	5.50	—	—	—	—
23.6	4.48	4.49	40.0	242	39.7	240
41.0	3.78	3.79	41.0	248	40.8	247
64.5	3.13	3.15	38.8	235	38.4	232
111.3	2.03	2.07	39.4	238	38.6	234
161.0	1.38	1.44	37.6	228	36.5	221
161.1	1.33	1.39	38.6	234	37.4	227
Mittelwerte...			38.9	235	38.1	231

$$k \text{ ber.} = 0.003853;$$

$$f^0_0 = -1.13;$$

$$v = 0.116.$$

## Nr. 5.

$$c = 0.6653; A = 0.0958; C = 38.73; a = 5.58;$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.054; c_m = 0.6645.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$
0.5	5.53	5.53	—	—	—	—
7.15	4.47	4.49	135	202	132	198
8.60	4.27	4.29	135	203	133	199
24.60	2.60	2.67	135	203	130	196
48.0	1.07	1.19	149	225	140	212
55.9	0.95	1.09	138	208	127	191
Mittelwerte...			139	209	132	199

$$k \text{ ber.} = 0.01354;$$

$$f^0/0 = -2.6;$$

$$v = 0.26.$$

## Nr. 6.

$$c = 0.6653; A = 0.0958; C = 38.73; a = 5.58.$$

Alkohol wie bei Nr. 1.

$$w_m = 0.051; c_m = 0.6645.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.3	5.59	5.59	—	—	—	—
7.20	4.39	4.41	144	215	142	213
24.30	2.57	2.62	139	206	135	203
26.30	2.19	2.26	154	230	149	224
26.45	2.24	2.31	150	223	145	218
47.95	1.22	1.34	138	205	130	199
48.20	1.22	1.34	137	204	129	198
Mittelwerte...			143	214	138	209

$$k \text{ ber.} = 0.01360;$$

$$f^0/0 = +1.45;$$

$$v = 0.15.$$

Ordnet man obige Versuche wieder nach steigenden Werten von  $c_m$ , so erhält man:

$c_m \dots$	0·1650	0·1652	0·3324	0·3325	0·6645	0·6645
$10^4 k/c_m$ korr.	231	235	221	215	199	209
$10^5 w_m$ .	54	54	55	55	54	51

Obige Konstanten zeigen wieder einen Gang in dem Sinne, daß die Veresterungsgeschwindigkeit langsamer als die Chlorwasserstoffkonzentration wächst.

Die Erscheinung ist die gleiche wie bei der 1-, 3-, 5-Dioxybenzoesäure; auch ist die Abweichung von der Proportionalität ungefähr ebenso stark wie dort, denn es beträgt in beiden Fällen der Unterschied zwischen den Werten der  $k/c$  für  $1/6$ - und für  $2/3$ -normalen HCl zirka 14%.

## 2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle IX.

$$w_0 = 0\cdot327 \text{ bis } 0\cdot328.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6652; \quad A = 0\cdot0958; \quad C = 38\cdot73; \quad a = 5\cdot58;$$

$$w_0 = 0\cdot328; \quad w_m = 0\cdot356; \quad c_m = 0\cdot6645.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$10^4$			
					$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0·4	5·52	5·52	5·55	-0·03	—	—	—	—
8·05	4·67	4·68	4·71	-0·03	95·8	144	94·7	142
25·00	3·12	3·16	3·33	-0·17	100·9	152	98·7	148
26·00	3·12	3·16	3·26	-0·10	97·0	146	94·9	143
48·5	1·97	2·06	2·07	-0·01	93·2	140	89·2	134
72·3	1·18	1·31	1·28	+0·03	93·3	140	87·0	131
72·4	1·12	1·25	1·27	-0·02	96·3	145	89·7	135

Mittelwerte... 96·1    145    91·8    138

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00886;$$

$$f^0/0 = +3\cdot5; \quad v = 0\cdot36.$$

## Nr. 2.

$$c = 0.3328; \quad A = 0.0957; \quad C = 19.38; \quad a = 5.57;$$

$$w_0 = 0.327; \quad w_m = 0.351; \quad c_m = 0.3325.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ kor.	$10^4$			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.5	5.47	5.47	—	—	—	—
16.6	4.86	4.87	35.8	108	35.2	106
64.5	3.07	3.10	40.1	121	39.5	119
64.6	3.17	3.20	37.9	114	37.3	112
89.2	2.60	2.64	37.1	111	36.4	109
137.1	1.75	1.81	36.7	110	35.6	107
Mittelwerte...			37.7	113	36.9	111

$$k \text{ ber.} = 0.00372;$$

$$f^0/0 = -1.35; \quad v = 0.14.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1657; \quad A = 0.0959; \quad C = 9.65; \quad a = 5.58$$

$$w_0 = 0.328; \quad w_m = 0.354; \quad c_m = 0.1654.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	$10^5$			
					$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.6	5.55	5.55	5.57	-0.02	—	—	—	—
41.25	4.73	4.73	4.87	-0.14	174	1052	174	1052
88.55	4.04	4.05	4.16	-0.11	159	959	158	952
136.2	3.36	3.38	3.55	-0.17	162	977	160	967
214.7	2.64	2.68	2.80	-0.12	151	914	148	897
353.2	1.81	1.85	1.79	+0.06	139	836	136	821
354.0	1.81	1.85	1.79	+0.06	138	834	135	819
Mittelwerte...					147	889	144	874

$$k \text{ ber.} = 0.001398;$$

$$f^0/0 = 3.0; \quad v = 0.31.$$

Tabelle X.

$$w_0 = 0.614 \text{ bis } 0.615.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6650; \quad A = 0.0958; \quad C = 38.72; \quad a = 5.58;$$

$$w_0 = 0.614; \quad w_m = 0.644; \quad c_m = 0.6644.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 <sup>5</sup>			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.2	5.68	5.68	—	—	—	—
25.1	3.95	3.98	596	897	583	878
48.55	2.93	2.98	575	865	561	844
73.4	2.13	2.21	569	856	548	824
95.1	1.53	1.63	590	888	562	845
120.2	1.08	1.21	593	892	552	831
Mittelwerte...			583	877	558	839

$$k \text{ ber.} = 0.005733;$$

$$f^0_0 = -2.7; \quad v = 0.28.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3338; \quad A = 0.0960; \quad C = 19.43; \quad a = 5.59;$$

$$w_0 = 0.615; \quad w_m = 0.639; \quad c_m = 0.3336.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 <sup>5</sup>			
			$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.2	5.62	5.62	—	—	—	—
25.1	4.88	4.88	234	702	234	702
73.4	3.87	3.88	217	651	216	647
120.1	3.12	3.14	211	631	208	625
170.0	2.49	2.52	206	619	203	610
241.9	1.57	1.61	228	683	223	670
Mittelwerte...			218	647	213	639

$$k \text{ ber.} = 0.00210_4;$$

$$f^0_0 = +1.2; \quad v = 0.13.$$

## Nr. 3.

$$c = 0.1659; \quad A = 0.0960; \quad C = 9.66; \quad a = 5.59;$$

$$w_0 = 0.615; \quad w_m = 0.636.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 <sup>5</sup>	
				$k$	$k/c$
0.3	5.59	5.59	$\pm 0.00$	—	—
63.5	5.00	4.96	+0.04	76.0	458
135.1	4.40	4.42	-0.02	83.0	500
213.7	3.75	3.75	$\pm 0.00$	81.1	489
373.8	2.95	2.78	+0.17	74.2	447
519.6	2.21	2.11	+0.10	77.5	467

Mittelwerte... 77.5 467

$$k \text{ ber.} = 0.000813;$$

$$f^0/0 = -4.9; \quad c = 0.50.$$

## Tabelle XI.

$$w_0 = 1.247 \text{ bis } 1.258.$$

## Nr. 1.

$$c = 0.6650; \quad A = 0.0958; \quad C = 38.72; \quad a = 5.58;$$

$$w_0 = 1.250; \quad w_m = 1.275; \quad c_m = 0.6645.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 <sup>5</sup>			
					$k$	$k/c$	$k$ korr.	$k/c_m$ korr.
0.4	5.61	5.61	5.56	+0.05	—	—	—	—
25.0	4.73	4.74	4.81	-0.07	286	430	282	424
73.2	3.55	3.58	3.62	-0.04	268	403	263	395
100.0	2.93	2.97	3.09	-0.12	279	420	273	412
120.0	2.58	2.63	2.75	-0.12	279	419	272	409
169.4	2.08	2.15	2.06	+0.09	253	380	244	368
169.5	2.03	2.10	2.06	+0.04	259	389	250	377

Mittelwerte... 266 401 259 390

$$k \text{ ber.} = 0.002554;$$

$$f^0/0 = +1.4; \quad v = 0.14.$$



Nr. 2.

$$c = 0.3322; \quad A = 0.0955; \quad C = 19.33; \quad a = 5.56;$$

$$w_0 = 1.247; \quad w_m = 1.271.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 <sup>5</sup>	
				$k$	$k/c$
0.6	5.59	5.55	+0.04	—	—
48.1	5.12	5.07	+0.05	74.4	224
120.3	4.34	4.41	-0.07	89.4	269
241.9	3.42	3.51	-0.09	87.3	263
358.4	2.85	2.82	+0.03	81.0	244
503.8	2.22	2.14	+0.08	77.3	233
550.0	1.92	1.97	-0.05	83.9	253
Mittelwerte...				81.9	247

$$k \text{ ber.} = 0.000821;$$

$$f^0/0 = -0.24; \quad v = 0.025.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1662; \quad A = 0.0961; \quad C = 9.67; \quad a = 5.60;$$

$$w_0 = 1.258; \quad w_m = 1.275.$$

$t$	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 <sup>5</sup>	
				$k$	$k/c$
0.4	5.62	5.60	+0.02	—	—
40.7	5.39	5.41	-0.02	40.3	243
135.7	4.94	4.98	-0.04	40.0	241
304.2	4.29	4.33	-0.04	38.0	229
304.4	4.26	4.33	-0.07	38.6	232
414.5	3.94	3.94	$\pm 0.00$	36.8	222
620.0	3.34	3.31	+0.03	36.2	218
687.3	3.09	3.13	-0.04	37.4	226
Mittelwerte...				37.2	224

$$k \text{ ber.} = 0.0003672;$$

$$f^0/0 = +1.3; \quad v = 0.14.$$

Es wachsen also im wasserreicheren Alkohol die Geschwindigkeitskonstanten wieder rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

$$w_m = 0.351 \text{ bis } 0.356$$

$c_m$ .....	0.1654	0.3325	0.6645
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ...	87.4	111	138

$$w_m = 0.636 \text{ bis } 0.644$$

$c_m^1$ .....	0.1659	0.3336	0.6644
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. <sup>1</sup>	467	639	839

$$w_m = 1.271 \text{ bis } 1.275$$

$c_m^1$ .....	0.1662	0.3322	0.6645
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. <sup>1</sup> ..	224	247	390

### 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Veresterungskonstanten, berechnet nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen und Brigg'sche Logarithmen, lassen sich durch nachstehende Formel als Funktionen von der Wasser- und der Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & 0.08 + \frac{51.16}{c} - \frac{3.343}{c^2} + \\ & + \left( 131.5 - \frac{117.2}{c} + \frac{51.30}{c^2} \right) w + \\ & + \left( -408.0 + \frac{434.3}{c} - \frac{45.64}{c^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von  $w = 0.03$  bis  $1.3$  und für Salzsäuremengen von  $c = 0.16$  bis  $0.66$ .

<sup>1</sup> Wo keine Korrekturen wegen der Chloräthylbildung angebracht sind,  $c$  beziehungsweise  $k/c$ .

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für  $k, f^0/0$  und  $v$  sowie eventuell für  $a-x$  sind auch hier bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angegeben. Sie lassen erkennen, daß die Versuche durch die Formel gut wiedergegeben werden.

### Vergleich der Dioxybenzoesäuren mit den früher untersuchten Säuren, insbesondere den Monooxybenzoesäuren.

Setzt man die jeweiligen Werte für die Veresterungskonstanten der Benzoesäure gleich 1·000, so gelangt man zu folgenden Verhältniszahlen für die Konstanten der Anthranilsäure ( $v_o$ ) der Meta- ( $v_m$ ) und der Para- ( $v_p$ ) Oxybenzoesäure, der  $\alpha$ -( $v_{1, 3, 5}$ ) und der  $\beta$ -( $v_{1, 2, 4}$ ) Resorcyllsäure und der Protocatechusäure ( $v_{1, 3, 4}$ ).

$$c = 0.1667$$

$w$	$v_m$	$v_p$	$v_m \cdot v_p$	$v_{1, 3, 4}$	$v_m^2$	$v_{1, 3, 5}$
0·052	1·166	0·432	0·504	0·446	1·360	1·241
0·720	1·165	0·461	0·537	0·498	1·358	1·383
1·333	1·233	0·529	0·653	0·551	1·522	1·431

$$c = 0.3333$$

$w$	$v_m$	$v_p$	$v_m \cdot v_p$	$v_{1, 3, 4}$	$v_m^2$	$v_{1, 3, 5}$
0·052	1·084	0·405	0·439	0·387	1·175	1·135
0·720	1·158	0·472	0·547	0·462	1·341	1·307
1·338	1·497	0·520	0·779	0·462	2·241	1·375

$$c = 0.6667$$

$w$	$v_m$	$v_p$	$v_m \cdot v_p$	$v_{1, 3, 4}$	$v_m^2$	$v_{1, 3, 5}$
0·052	1·070	0·406	0·435	0·386	1·145	1·114
0·720	1·219	0·486	0·592	0·458	1·487	1·356
1·333	1·231	0·504	0·621	0·457	1·517	1·360

Für die Anthranilsäure und die  $\beta$ -Resorcyllsäure, wo nur die Veresterungsgeschwindigkeit in »absolutem« Alkohol bestimmt wurde, können wir uns, wegen der daselbst herr-

schenden Proportionalität der Konstanten mit der Chlorwasserstoffmenge auf einen einzigen Wert von  $c$  — wir wählen  $c = 0.3333$  — beschränken:

$v_o^1$	$v_p$	$v_o \cdot v_p$	$v_{1, 2, 4}^2$
0.0355	0.405	0.0144	0.0074

Betrachten wir zunächst die *o*- und *p*-Stellung, in der die erste Substitution von H durch OH verzögernd auf die Veresterungsgeschwindigkeit wirkt, so sehen wir, daß durch den Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in diese Stellung zum Carboxyl die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit relativ noch stärker verkleinert werden als durch den Eintritt der ersten Gruppe. Dies tritt besonders bei der  $\beta$ -Resorcyssäure hervor ( $v_{1, 2, 4} < v_o \cdot v_p$ ), aber auch bei der Protokatechusäure, abgeleitet von der Metaoxybenzoesäure durch Substitution des zur Carboxylgruppe paraständigen Wasserstoffatoms durch Hydroxyl ( $v_{1, 3, 4} < v_m \cdot v_p$ ). Es zeigt sich also hier die gleiche Erscheinung wie bei den Dinitrobenzoesäuren.

Was nun die Substitution in Metastellung zum Carboxyl anbelangt, so kommt der Metaoxybenzoesäure eine höhere Konstante zu als der Benzoesäure; wird nun in der erstgenannten Säure auch das zweite metaständige Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, so tritt eine weitere Erhöhung der Veresterungskonstante ein ( $v_{1, 3, 5} > v_m$ ), jedoch im allgemeinen — ausgenommen bei  $c = 0.1667$ ;  $w = 0.720$  — in geringerem Grade als bei der ersten Substitution ( $v_{1, 3, 5} < v_m^2$ ).

Bei der Paraoxybenzoesäure bewirkt dagegen die Substitution des zur Carboxylgruppe metaständigen H-Atoms durch OH sogar — außer für  $\frac{1}{6}$  normale Chlorwasserstoffkonzentration — in der so entstandenen Protokatechusäure eine Verringerung der Veresterungsgeschwindigkeit ( $v_{1, 3, 4} < v_p$ ) und auch für  $\frac{1}{6}$  normale HCl ist die Beschleunigung wieder eine relativ geringere als die durch Substitution des metaständigen H-Atoms in der Benzoesäure bewirkte ( $v_{1, 3, 4} < v_p \cdot v_m$ ).

<sup>1</sup> Für  $w = 0.041$ .

<sup>2</sup> Für  $w = 0.025$ .

Im übrigen gelten auch für die  $\alpha$ -Resorcyssäure und die Protocatechusäure — die Konstanten der  $\beta$ -Resorcyssäure wurden wegen der sehr kleinen Veresterungsgeschwindigkeit nicht in wasserreicheren weingeistigen Lösungen gemessen — die gleichen Regelmäßigkeiten wie für die früher untersuchten Säuren. In der folgenden Übersicht ist  $m$  das Mittel aus den für die Benzoesäure, die  $m$ - und  $p$ -Nitro-, Amido- und Oxybenzoesäuren sowie für die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure erhaltenen Faktoren.  $M$  ist der neue Mittelwert.

Wir finden also wieder:

1. Für gleiche HCl-Konzentration vermindert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4-Dioxybenzoesäure ungefähr im gleichen Verhältnis wie die der oben angerührten Säuren.

Die Werte der  $k$  für  $w = 0.052$  gleich 1.000 gesetzt erhält man:

	Dioxybenzoesäuren		$m$	$M$
	1, 3, 5	1, 3, 4		
Für $c = 0.1667$ :				
bei $w = 0.720 \dots$	0.182	0.183	0.185	0.184
bei $w = 1.333 \dots$	0.083	0.089	0.084	0.084
Für $c = 0.3333$ :				
bei $w = 0.720 \dots$	0.242	0.251	0.220	0.225
bei $w = 1.333 \dots$	0.107	0.105	0.103	0.104
Für $c = 0.6667$ :				
bei $w = 0.720 \dots$	0.385	0.375	0.375	0.376
bei $w = 1.333 \dots$	0.182	0.177	0.181	0.181

2. Bei gleicher Wasserkonzentration vergrößert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der 1, 3, 5- und 1, 3, 4-Dioxybenzoesäuren angenähert im gleichen Verhältnis wie die der früher untersuchten Säuren. Setzt man die jeweiligen Konstanten  $c = 0.1667$  gleich 1.00, so erhält man:

	Dioxybenzoesäuren		<i>w</i>	<i>M</i>
	1, 3, 5	1, 2, 4		
Für $w = 0.720$ :				
bei $c = 0.3333\dots$	2.59	2.54	2.74	2.71
bei $c = 0.6667\dots$	7.60	7.12	8.81	8.52
Für $w = 1.333$ :				
bei $c = 0.3333\dots$	2.51	2.20	2.77	2.69
bei $c = 0.6667\dots$	7.94	6.93	9.31	8.94

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

Verhältnis im Mittel der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4- Dioxybenzoesäuren . . . . .	}	für $w = 0.72\dots$ 1 : 2.57 : 7.36 für $w = 1.333\dots$ 1 : 2.36 : 7.44
		Mittel obiger Verhältnisse . . . 1 : 2.47 : 7.40

Verhältnis im Mittel bei zehn aromatischen Säuren . . . . .	}	für $w = 0.72\dots$ 1 : 2.71 : 8.52 für $w = 1.333\dots$ 1 : 2.69 : 8.94
		Mittel obiger Verhältnisse . . . 1 : 2.70 : 8.73

### Zusammenfassung.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der 1, 2, 4-Dioxybenzoesäure in wasserarmem Alkohol gemessen und die monomolekularen Reaktionskonstanten wenigstens innerhalb der Versuchsfehler der Salzsäuremenge proportional gefunden.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der 1, 3, 5- und der 1, 3, 4-Dioxybenzoesäure sowohl in wasserarmem als auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und gezeigt, daß sie in ersterem Alkohol langsamer, in letzterem aber, wie bei allen übrigen bisher untersuchten Säuren, schneller wachsen als die Chlorwasserstoffkonzentrationen.

Es werden Formeln aufgestellt, welche die Abhängigkeit der Veresterungskonstanten der beiden letzteren Säuren vom Wassergehalt des Alkohols und der Salzsäurekonzentration darstellen.

Es wird gezeigt, daß sich beim 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure-äthylester auch in wasserreicheren weingeistigen Salzsäurelösungen keine Verseifung konstatieren läßt.

Es wird gezeigt, daß der Eintritt der zweiten Hydroxylgruppe in Ortho- oder Parastellung zum Carboxyl die Veresterungsgeschwindigkeit relativ stärker verzögert, der in Meta-stellung relativ schwächer beschleunigt als der Eintritt der ersten OH-Gruppe in diese Stellungen.

Es wird das Verhalten der 1, 3, 5- und der 1, 2, 4-Dioxybenzoesäure bei verschiedenen HCl- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen mit dem der früher untersuchten Säuren verglichen und ihm analog gefunden.