

Über die Veresterung der Anissäure und der Gallussäure 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.)

Zur Beantwortung der Frage nach dem Einflusse der Methylierung einer Hydroxylgruppe in einer Oxybenzoesäure auf die Veresterungsgeschwindigkeit unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff wurde die Veresterung der Anissäure untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die letztere Säure rascher verestert als die Paraoxybenzoesäure.

Die Veresterungsgeschwindigkeit der Gallussäure wurde zu dem Zwecke gemessen, um entscheiden zu können, ob auch bei Einführung einer dritten Hydroxylgruppe die gleiche Erscheinung zu beobachten sei wie bei Einführung der zweiten Hydroxylgruppe oder der zweiten Nitrogruppe, daß nämlich die Veresterungsgeschwindigkeit kleiner ist, als sich unter der Annahme berechnen würde, daß die einzelnen Substituenten eine gleich stark verzögernde, beziehungsweise beschleunigende Wirkung ausüben wie in der nächst niedriger substituierten Verbindung. Die Konstanten der Gallussäure sind nun in der Tat wieder kleiner als die auf die angegebene Weise berechneten.

In den folgenden Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie bei meinen früheren analogen Untersuchungen.¹ Sowohl bei der Gallus- als auch bei der Anissäure

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

wurden wegen der ziemlich kleinen Veresterungsgeschwindigkeit Korrekturen wegen der Chloräthylbildung¹ angebracht.

Anissäure.

Von der aus Wasser umkrystallisierten, bei 110 bis 120° getrockneten Säure verbrauchten 0·1683 g 12·7 cm³ einer 0·08535 normalen Barytlauge (ber. 12·97 cm³); nach abermaligem Umkrystallisieren aus Wasser und Trocknen bei 110° verbrauchten 0·1619 g 12·2 cm³ obiger Barytlauge (ber. 12·48).² In beiden Fällen diente Rosolsäure als Indikator.

1. Versuche in »absolutem« Alkohol.

Tabelle I.

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6708; \quad A = 0\cdot0478; \quad C = 39\cdot01; \quad a = 2\cdot78;$$

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

$$w_0 = 0\cdot031; \quad w_m = 0\cdot049; \quad c_m = 0\cdot6703.$$

<i>t</i>	<i>(a-x)</i> gef.	<i>(a-x)</i> korr.	10 ⁴			
			<i>k</i>	$\frac{k}{c}$	<i>k</i> korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·2	2·70	2·70	—	—	—	—
15·40	1·36	1·40	202	301	194	289
16·05	1·31	1·35	204	304	196	292
16·25	1·38	1·42	187	279	179	267
39·25	0·51	0·61	188	280	168	250
39·30	0·49	0·59	192	286	171	256
Mittelwerte...			195	290	182	271

¹ Vergl. A. Kailan, »Über Chloräthylbildung«, Monatshefte für Chemie (im Druck).

² Der Farbenumschlag war hier unscharf, dagegen bei den Bestimmungen der Versuchsreihen, wo wenig Anissäure neben viel Salzsäure titriert wurde, verhältnismäßig scharf.

Nr. 2.

$$c = 0.3351; \quad A = 0.0477; \quad C = 19.51; \quad a = 2.78;$$

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

$$w_0 = 0.028; \quad w_m = 0.043; \quad c_m = 0.3345.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	2.78	2.78	—	—	—	—
15.5	2.05	2.07	85.4	255	82.7	247
39.0	1.25	1.29	89.0	266	85.5	256
39.6	1.27	1.31	86.0	257	82.5	247
63.3	0.77	0.85	88.1	263	81.3	243
65.4	0.75	0.83	87.0	260	80.3	240
87.8	0.47	0.58	87.9	262	77.5	232
Mittelwerte...			87.4	261	81.5	244

$$k \text{ ber.} = 0.00820;$$

$$f^0/0 = -0.6; \quad v = 0.03.$$

Nr. 3.

$$c = 0.3349; \quad A = 0.0477; \quad C = 19.50; \quad a = 2.78;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.042; \quad c_m = 0.3345.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	2.75	2.75	—	—	—	—
15.3	2.07	2.09	83.7	250	81.0	242
16.2	1.98	2.00	90.9	272	88.3	264
39.0	1.26	1.30	88.1	263	84.6	253
39.55	1.26	1.30	86.9	259	83.4	249
63.20	0.76	0.84	89.1	266	82.2	246
89.35	0.44	0.55	89.6	268	78.8	236
Mittelwerte...			88.3	264	82.7	247

$$k \text{ ber.} = 0.00821;$$

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

Nr. 4.

$$c = 0.1664; \quad A = 0.0477; \quad C = 9.69; \quad a = 2.78;$$

Alkohol wie bei Nr. 2;

$$w_m = 0.042; \quad c_m = 0.1662.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	2.77	2.77	—	—	—	—
40.0	1.86	1.88	43.6	262	42.4	255
64.2	1.58	1.61	38.2	230	37.0	222
89.0	1.16	1.20	42.6	256	41.0	247
113.6	0.99	1.04	39.5	238	37.7	227
113.7	0.99	1.04	39.5	237	37.6	227
161.9	0.60	0.68	41.1	247	37.8	228
Mittelwerte...			40.6	244	38.8	233

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

c	0.1662	0.3345	0.3345	0.6703
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr.	233	247	244	271
$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	244	264	261	290
$10^3 w_m$	42	42	43	49

Obige Werte von $\frac{k}{c_m}$ korr. und von $\frac{k}{c}$ weisen einen Gang in dem Sinne auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die Salzsäurekonzentration wächst, was auffallend ist, da bei der Paraoxybenzoesäure die Konstanten bei Versuchsreihen mit sehr wasserarmem Alkohol eher einen Gang in entgegengesetztem Sinne aufweisen.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle II.

$$w_0 = 0.632 \text{ bis } 0.636.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6708; \quad A = 0.0478; \quad C = 39.01; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 0.636; \quad w_m = 0.651; \quad c_m = 0.6702.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	2.71	2.71	—	—	—	—
15.3	2.00	2.11	81.1	121	78.4	117
39.0	1.38	1.42	78.0	116	74.8	112
63.0	0.95	1.02	74.1	110	68.9	103
63.25	0.92	0.99	76.1	113	71.2	106
88.1	0.59	0.69	76.4	114	68.7	103
	Mittelwerte ...		76.4	114	71.3	106

Nr. 2.

$$c = 0.3351; \quad A = 0.0478; \quad C = 19.51; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 0.632; \quad w_m = 0.645; \quad c_m = 0.3348.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^5			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	2.75	2.75	—	—	—	—
39.0	2.26	2.27	231	690	226	676
63.2	1.98	1.99	234	697	230	687
113.0	1.59	1.61	215	642	210	628
160.3	1.16	1.19	237	707	230	687
160.4	1.14	1.17	242	721	234	700
235.3	0.76	0.80	240	715	230	687
	Mittelwerte ...		233	696	226	676

Nr. 3.

$$c = 0.1662; \quad A = 0.0477; \quad C = 9.68; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 0.633; \quad w_m = 0.646.$$

t	$a-x$	k	$\frac{k}{c}$
0.4	2.79	—	—
64.6	2.48	0.000745	0.00448
161.7	2.02	0.000855	0.00514
328.4	1.46	0.000840	0.00511
497.5	1.07	0.000833	0.00501
497.6	1.06	0.000841	0.00506
619.5	0.85	0.000830	0.00499
Mittelwerte...		0.000840	0.00505

Tabelle III.

$$w_0 = 1.245 \text{ bis } 1.248.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6708; \quad A = 0.0478; \quad C = 39.01; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 1.248; \quad w_m = 1.260; \quad c_m = 0.6705.$$

t					10 ⁵			
	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.4	2.73	2.73	2.77	-0.04	—	—	—	—
39.1	2.01	2.03	2.11	-0.08	361	537	350	522
63.3	1.67	1.70	1.78	-0.08	350	522	338	504
88.25	1.49	1.53	1.49	+0.04	307	458	294	439
112.9	1.26	1.31	1.25	+0.06	305	454	283	422
113.0	1.21	1.26	1.25	+0.01	321	478	304	454
Mittelwerte...					323	482	306	457

Nr. 2.

$$c = 0.3351; \quad A = 0.0478; \quad C = 19.51; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 1.245; \quad w_m = 1.258.$$

t	$a-x$	k	$\frac{k}{c}$
0.4	2.77	—	—
88.1	2.24	0.001068	0.00319
160.5	1.91	0.001017	0.00304
261.5	1.61	0.000908	0.00271
405.3	1.10	0.000994	0.00297
405.4	1.10	0.000994	0.00297
543.8	0.80	0.000995	0.00297
Mittelwerte...		0.000983	0.00294

Nr. 3.

$$c = 0.1666; \quad A = 0.0478; \quad C = 9.70; \quad a = 2.78;$$

$$w_0 = 1.245; \quad w_m = 1.255.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10^5	
				k	$\frac{k}{c}$
0.3	2.78	2.84	-0.06	—	—
113.4	2.56	2.52	+0.04	31.9	192
236.3	2.26	2.27	-0.01	38.2	229
406.5	1.99	1.96	+0.03	35.8	215
545.0	1.76	1.74	+0.02	36.5	219
711.9	1.52	1.51	+0.01	36.9	221
788.0	1.38	1.41	+0.03	38.6	232
Mittelwerte...				37.2	224

$$k \text{ ber.} = 0.000373;$$

$$f^0/0 = 0.3; \quad v = 0.01.$$

Die Geschwindigkeitskonstanten wachsen hier weit rascher als die Salzsäurekonzentrationen an:

$$w_m = 0.645 \text{ bis } 0.651$$

$$c_m^1 \dots\dots\dots 0.1662 \quad 0.3348 \quad 0.6702$$

$$10^4 \cdot \frac{k}{c_m} \text{ korr.}^1 \dots \quad 50.5 \quad 67.6 \quad 106$$

$$w_m = 1.255 \text{ bis } 1.260$$

$$c_m^1 \dots\dots\dots 0.1666 \quad 0.3351 \quad 0.6705$$

$$10^5 \cdot \frac{k}{c_m} \text{ korr.}^1 \dots \quad 224 \quad 294 \quad 457$$

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

Die (korrigierten) Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Anissäure (für Brigg'sche Logarithmen und 25°) lassen sich durch folgende Formel als Funktionen von Wassergehalt und Salzsäurekonzentration darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k} = & -6.11 + \frac{40.16}{c} - \frac{0.6127}{c^2} + \\ & + \left(-138.9 + \frac{101.6}{c} + \frac{15.25}{c^2} \right) w + \\ & + \left(-58.1 + \frac{128.4}{c} + \frac{1.163}{c^2} \right) w^2. \end{aligned}$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0.03$ bis 1.3 und für HCl-Konzentrationen von $c = 0.16$ bis 0.67 .

¹ Wo keine Korrekturen wegen der Chloräthylbildung angebracht wurden, sind die Werte für c , beziehungsweise $\frac{k}{c}$ angeführt.

Bei den einzelnen Versuchsreihen sind die nach obiger Gleichung berechneten k nur in jenen Fällen angegeben, wo sie von den gefundenen k korr. abwichen.

Gallussäure.

Die Gallussäure läßt sich mit Barytlaugewegen der mit diesem Reagens auftretenden Blaufärbung¹ nicht titrieren; wohl aber gelingt dies mit Ammoniak und Rosolsäure als Indikator: 0·5841 g der aus Wasser umkrystallisierten, bei 120° getrockneten Säure verbrauchten 28·8 cm^3 einer 0·1188 normalen Ammoniaklösung (ber. 28·92 cm^3). Es wurden daher die im folgenden gegebenen Bestimmungen mit Ammoniak ausgeführt. Der Farbenumschlag war durchwegs unscharf. Der Gallussäureäthylester² reagiert gegen Ammoniak und Rosolsäure neutral, wenigstens innerhalb der bei dem unscharfen Farbenumschlag möglichen Versuchsfehler: 0·18 g Ester, in neutralem Alkohol gelöst, verbrauchten 0·1 cm^3 $\frac{1}{10}$ normales NH_3 bis zur Erreichung der Nuance, die beim Titrieren reiner Gallussäure als Farbenumschlag angesehen wurde; 0·2 g Ester mit 7·00 cm^3 zirka $\frac{1}{10}$ normalem HCl versetzt, verbrauchten 7·4 cm^3 $\frac{1}{10}$ normales NH_3 (ber. 7·35 cm^3); 0·2 g Ester verbrauchten 0·1 bis 0·15 cm^3 zirka $\frac{1}{n}$ normaler $Ba(OH)_2$. Die Estermenge bei den Titrationen in den folgenden Versuchen war durchwegs viel kleiner. Sie wäre erst (da $A = 0·1$ und 5 cm^3 titriert wurden) bei gänzlicher Veresterung 0·1 g gewesen.

¹ Vergl. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmazie, 53, 197.

² Der Ester wurde nach den Angaben von Schiff (A. d. Ch., 163, 217 [1872]) dargestellt; der ätherische Auszug mit zirka $\frac{1}{20}$ normalem NH_3 gewaschen.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle IV.

Nr. 1.

$$c = 0.6676; \quad A = 0.1028; \quad C = 27.93; \quad a = 4.30;$$

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

$$w_0 = 0.026; \quad w_m = 0.053; \quad c_m = 0.6670.$$

t	$(a-x)$			Diff.	10^4			
	gef.	korr.	ber. ¹		k	$\frac{k}{c}$	\bar{k} korr.	$\frac{\bar{k}}{c_m}$ korr.
0.35	4.26	4.26	4.24	+0.02	—	—	—	—
2.60	3.91	3.91	3.93	-0.02	160	240	160	240
16.95	2.48	2.51	2.42	+0.09	141	211	138	207
17.80	2.36	2.39	2.34	+0.05	147	220	144	215
40.80	1.26	1.34	1.13	+0.21	131	196	124	186
Mittelwerte...					139	209	135	202

$$k \text{ ber.} = 0.01463;$$

$$f^0/0 = -8.4; \quad v = 0.66.$$

Nr. 2.

$$c = 0.6326; \quad A = 0.0974; \quad C = 26.47; \quad a = 4.08;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.063; \quad c_m = 0.6317.$$

t	$(a-x)$		k	10^4		
	gef.	korr.		$\frac{k}{c}$	\bar{k} korr.	$\frac{\bar{k}}{c_m}$ korr.
0.15	4.09	4.09	—	—	—	—
14.35	2.57	2.60	156	246	152	241
15.15	2.51	2.54	154	244	151	239
38.35	1.23	1.30	142	224	135	214
38.50	1.16	1.23	148	234	141	224
39.50	1.03	1.10	157	247	150	237
65.35	0.54	0.65	138	218	126	199
65.45	0.49	0.60	144	228	131	207
Mittelwerte...			148	234	141	223

$$k \text{ ber.} = 0.01371;$$

$$f^0/0 = +2.8; \quad v = 0.22.$$

¹ Bei der Berechnung wurde die geringe, durch Chloräthylbildung entstandene Wassermenge $\left(\frac{w_m}{2} = 0.006 \text{ Mole}\right)$ vernachlässigt.

Nr. 3.

$$c = 0.3338; \quad A = 0.1028; \quad C = 13.96; \quad a = 4.30;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.059; \quad c_m = 0.3332.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁴			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.4	4.31	4.31	—	—	—	—
17.1	3.15	3.16	79.1	237	78.3	235
41.2	1.97	2.01	82.3	247	80.2	241
41.3	1.96	2.00	82.6	248	80.5	242
68.15	1.24	1.30	79.3	238	76.3	229
73.7	1.09	1.15	80.9	242	77.9	234
93.1	0.84	0.92	76.2	228	72.0	216
Mittelwerte ...			80.2	240	77.5	233

$$k \text{ ber.} = 0.00759;$$

$$f\%_0 = +2.1; \quad v = 0.16.$$

Nr. 4.

$$c = 0.3335; \quad A = 0.1028; \quad C = 13.95; \quad a = 4.30;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.056; \quad c_m = 0.3332.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁴			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.4	4.30	4.30	—	—	—	—
17.20	3.10	3.11	82.6	248	81.8	245
17.85	3.08	3.10	81.1	243	79.5	239
41.0	2.00	2.03	81.1	243	79.5	239
42.2	1.93	1.97	82.4	247	80.3	241
68.2	1.25	1.31	78.8	236	75.8	228
93.1	0.81	0.89	77.9	233	73.5	221
Mittelwerte ...			80.4	241	75.8	227

$$k \text{ ber.} = 0.00763;$$

$$f\%_0 = +0.66; \quad v = 0.05.$$

Nr. 5.

$$c = 0.1660; \quad A = 0.1030; \quad C = 6.95; \quad a = 4.31;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.056; \quad c_m = 0.1657.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁴			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.15	4.29	4.29	—	—	—	—
17.0	3.64	3.65	43.0	259	42.3	255
40.8	2.79	2.80	46.2	278	45.8	276
67.8	2.14	2.16	44.8	270	44.2	267
92.6	1.73	1.76	42.8	258	42.0	253
95.4	1.73	1.76	41.5	250	40.7	246
137.5	1.18	1.22	40.9	246	39.8	241
Mittelwerte . . .			42.8	258	42.0	253

$$k \text{ ber.} = 0.004235;$$

$$f^0/0 = -0.8; \quad v = 0.07.$$

Nr. 6.

$$c = 0.1661; \quad A = 0.1030; \quad C = 6.95; \quad a = 4.31;$$

Alkohol wie bei Nr. 1;

$$w_m = 0.056; \quad c_m = 0.1659.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁴			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.25	4.35	4.35	—	—	—	—
40.90	2.80	2.81	45.8	276	45.4	274
40.95	2.82	2.83	45.0	271	44.6	269
67.9	2.06	2.08	47.4	285	46.6	281
95.5	1.68	1.71	42.8	258	42.0	253
114.0	1.40	1.44	42.8	258	41.8	252
140.6	1.13	1.17	41.3	249	40.2	243
Mittelwerte . . .			43.7	263	42.9	259

$$k \text{ ber.} = 0.004240;$$

$$f^0/0 = +1.2; \quad v = 0.09.$$

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

c_m	0·1657	0·1659	0·3332	0·3332	0·6317	0·6670
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$	253	259	233	227	223	202
$10^3 \cdot w_m$	56	56	59	56	63	53

Obige Werte von $\frac{k}{c_m}$ weisen wieder einen Gang in dem Sinne auf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer wächst als die Salzsäurekonzentration.

Die gleiche Erscheinung konnte auch bei der Meta- und Paraoxy- sowie bei der 1, 3, 4- und 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure konstatiert werden.

2. Versuche mit wasserreicherem Alkohol.

Tabelle V.

$$w_0 = 0\cdot326 \text{ bis } 0\cdot327.$$

Nr. 1.

$$c = 0\cdot6670; \quad A = 0\cdot1028; \quad C = 27\cdot91; \quad a = 4\cdot30;$$

$$w_0 = 0\cdot327; \quad w_m = 0\cdot359; \quad c_m = 0\cdot6656.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10^4			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0·3	4·27	4·27	—	—	—	—
16·0	2·97	2·99	100·4	150	98·6	148
16·55	2·92	2·94	101·5	152	99·8	150
40·1	1·72	1·77	99·2	149	96·1	144
67·0	0·87	0·96	103·6	155	97·2	146
72·15	0·77	0·86	103·5	155	96·9	145
Mittelwerte ...			101·6	152	97·3	146

$$k \text{ ber.} = 0\cdot00956;$$

$$f^0_0 = +1\cdot7; \quad v = 0\cdot14.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3335; \quad A = 0.1028; \quad C = 13.95; \quad a = 4.30;$$

$$w_0 = 0.327; \quad w_m = 0.354; \quad c_m = 0.3334.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁴			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	4.30	4.30	—	—	—	—
15.85	3.75	3.75	37.5	113	37.5	113
40.05	2.81	2.82	46.1	138	45.8	137
67.1	2.23	2.25	42.5	127	41.9	126
94.6	1.76	1.79	41.0	123	40.2	121
110.2	1.48	1.51	42.0	126	41.2	124
Mittelwerte ...			42.3	126	41.6	125

$$k \text{ ber.} = 0.004064;$$

$$f^0/0 = +2.3; \quad v = 0.18.$$

Nr. 3.

$$c = 0.1656; \quad A = 0.1027; \quad C = 6.93; \quad a = 4.30;$$

$$w_0 = 0.326; \quad w_m = 0.353; \quad c_m = 0.1654.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	4.31	4.31	—	—	—	—
40.6	3.66	3.66	171	1034	171.2	1034
95.1	2.93	2.94	175	1055	173.2	1047
113.8	2.74	2.75	172	1036	170.2	1029
160.0	2.26	2.27	174	1053	173.2	1047
257.0	1.60	1.62	167	1008	164.8	997
326.5	1.25	1.28	164	992	161.0	975
Mittelwerte ...			169	1024	167.5	1013

$$k \text{ ber.} = 0.001673;$$

$$f^0/0 = 0.1; \quad v = 0.01.$$

Tabelle VI.

 $w_0 = 0.630$ bis 0.631 .

Nr. 1.

 $c = 0.6672$; $A = 0.1028$; $C = 27.91$; $a = 4.30$; $w_0 = 0.630$; $w_m = 0.653$; $c_m = 0.6668$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	10 ⁵			
			k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.3	4.31	4.31	—	—	—	—
15.90	3.40	3.41	642	962	633	949
40.3	2.32	2.35	665	997	651	976
67.2	1.53	1.58	668	1001	647	971
Mittelwerte ...			664	995	647	971

 k ber. = 0.00644 ; $f^0/0 = +0.5$; $v = 0.04$.

Nr. 2.

 $c = 0.3334$; $A = 0.1027$; $C = 13.95$; $a = 4.30$; $w_0 = 0.630$; $w_m = 0.655$; $c_m = 0.3332$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁵			
					k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.35	4.35	4.35	4.29	+0.06	—	—	—	—
40.2	3.49	3.49	3.44	+0.05	225	675	225	675
67.25	2.93	2.94	2.97	-0.03	247	742	245	736
94.65	2.60	2.61	2.61	± 0.00	231	692	228	684
136.6	2.13	2.15	2.10	+0.05	223	669	220	661
232.1	1.40	1.43	1.27	+0.16	210	630	206	618
Mittelwerte ...					225	673	222	665

 k ber. = 0.002291 ; $f^0/0 = -3.2$; $v = 0.26$.

Nr. 3.

$$c = 0.1660; \quad A = 0.1029; \quad C = 6.95; \quad a = 4.31;$$

$$w_0 = 0.631; \quad w_m = 0.657.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁵	
				k	$\frac{k}{c}$
0.2	4.34	4.31	+0.03	—	—
67.4	3.65	3.74	-0.09	106.6	643
113.9	3.47	3.39	+0.08	82.5	497
210.0	2.74	2.77	-0.03	93.5	563
329.5	2.24	2.20	+0.04	86.2	519
376.9	1.98	2.00	-0.02	89.6	540
544.1	1.48	1.43	+0.05	85.3	514
Mittelwerte ...				88.2	531

$$k \text{ ber.} = 0.000883;$$

$$f^0/0 = 0.1; \quad v = 0.01.$$

Tabelle VII.

$$w_0 = 1.243 \text{ bis } 1.250.$$

Nr. 1.

$$c = 0.6672; \quad A = 0.1028; \quad C = 27.91; \quad a = 4.30;$$

$$w_0 = 1.243; \quad w_m = 1.269; \quad c_m = 0.6667.$$

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ korr.	$(a-x)$ ber.	Diff.	10 ⁵			
					k	$\frac{k}{c}$	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.
0.2	4.20	4.20	4.30	-0.10	—	—	—	—
15.5	3.77	3.77	3.82	-0.05	369	553	369	553
40.1	3.09	3.10	3.23	-0.13	358	537	355	531
66.8	2.57	2.59	2.64	-0.05	335	502	330	494
112.6	1.95	1.98	1.89	+0.09	305	457	299	449
136.0	1.62	1.66	1.60	+0.06	312	467	304	460
Mittelwerte ...					320	480	315	473

$$k \text{ ber.} = 0.003167;$$

$$f^0/0 = -0.5; \quad v = 0.04.$$

Nr. 2.

$$c = 0.3335; \quad A = 0.1028; \quad C = 13.95; \quad a = 4.30;$$

$$w_0 = 1.250; \quad w_m = 1.276.$$

t	$(a-x)$	k	$\frac{k}{c}$
0.2	4.33	—	—
66.9	3.65	0.001064	0.00319
112.8	3.29	0.001030	0.00309
208.8	2.69	0.000975	0.00292
328.6	2.13	0.000928	0.00278
543.4	1.38	0.000908	0.00272

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.000945 \quad 0.00284$$

$$k \text{ ber.} = 0.000935;$$

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

Nr. 3.

$$c = 0.1658; \quad A = 0.1029; \quad C = 6.94; \quad a = 4.30;$$

$$w_0 = 1.244; \quad w_m = 1.262.$$

t	$a-x$	$(a-x)$ ber.	Diff.	k	$\frac{k}{c}$
0.2	4.36	4.30	+0.06	—	—
94.3	4.06	3.97	+0.09	0.000270	0.00162
256.1	3.40	3.46	-0.06	0.000400	0.00247
375.5	3.05	2.88	+0.17	0.000398	0.00240
543.5	2.75	2.71	+0.04	0.000358	0.00216
618.8	2.60	2.55	+0.05	0.000354	0.00213
618.9	2.52	2.55	-0.03	0.000376	0.00226

$$\text{Mittelwerte} \dots 0.000369 \quad 0.00222$$

$$k \text{ ber.} = 0.000369;$$

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

Diese Versuchsreihen in wasserreicherem Alkohol lassen wieder erkennen, daß die Geschwindigkeitskonstanten rascher als die Chlorwasserstoffkonzentrationen anwachsen:

$$w_m = 0.353 \text{ bis } 0.359$$

c_m	0.1654	0.3334	0.6656
$10^4 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ...	101.3	125	146

$$w_m = 0.653 \text{ bis } 0.657$$

c_m ¹	0.1660	0.3332	0.6668
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ¹ ...	531	665	971

$$w_m = 1.262 \text{ bis } 1.276$$

c_m ¹	0.1658	0.3335	0.6667
$10^5 \cdot \frac{k}{c_m}$ korr. ¹ ...	222	284	473

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

Die folgende Formel stellt die (korrigierten) Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Gallussäure als Funktionen von Wasser- und Salzsäurekonzentration dar:

$$\frac{1}{k} = -3.33 + \frac{49.07}{c} - \frac{2.916}{c^2} + \left(61.1 - \frac{23.40}{c} + \frac{25.02}{c^2}\right)w + \left(-276.6 + \frac{260.6}{c} - \frac{10.02}{c^2}\right)w^2.$$

Die Formel gilt für Wassergehalte von $w = 0.03$ bis 1.3 und für HCl-Gehalte von $c = 0.16$ bis 0.67 .

¹ Wo keine Korrekturen wegen der Chloräthylbildung angebracht wurden, sind die Werte von c , beziehungsweise $10^5 \cdot \frac{k}{c}$ angegeben.

Die k gelten für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen und 25° .

Die nach dieser Formel ermittelten Größen (k , $f^0/0$, v , eventuell $a-x$), die auch hier bereits bei den einzelnen Versuchsreihen angeführt sind, zeigen, daß obige Gleichung die Versuche gut darstellt.

Vergleich der Veresterungskonstanten der Anissäure und der Gallussäure mit denen der früher untersuchten Säuren.

In der nachfolgenden Zusammenstellung bedeuten v_{m_1} , v_{p_1} , $v_{1,3,4}$, $v_{1,3,5}$, v_a und v_g die Verhältnisse der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Meta- und Paraoxybenzoesäure, der 1, 3, 4- und 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure, der Anissäure und der Gallussäure zu den Konstanten der Benzoesäure.

$$c = 0.1667$$

w	v_p	v_a	$v_m^2 \cdot v_p$	$v_{1,3,5} \cdot v_p$	$v_{1,3,4} \cdot v_m$	v_g
0.052	0.432	0.423	0.588	0.536	0.520	0.490
0.720	0.461	0.518	0.626	0.638	0.580	0.551
1.333	0.529	0.543	0.805	0.757	0.680	0.541

$$c = 0.3333$$

w	v_p	v_a	$v_m^2 \cdot v_p$	$v_{1,3,5} \cdot v_p$	$v_{1,3,4} \cdot v_m$	v_g
0.052	0.405	0.420	0.476	0.460	0.421	0.409
0.720	0.472	0.503	0.633	0.617	0.535	0.518
1.333	0.520	0.542	1.165	0.716	0.691	0.528

$$c = 0.6667$$

w	v_p	v_a	$v_m^2 \cdot v_p$	$v_{1,3,5} \cdot v_p$	$v_{1,3,4} \cdot v_m$	v_g
0.052	0.406	0.509	0.461	0.452	0.413	0.415
0.720	0.486	0.565	0.723	0.659	0.559	0.525
1.333	0.504	0.526	0.764	0.685	0.563	0.563

Der Anissäure kommt eine höhere Konstante als der Paraoxybenzoesäure zu. Eine Ausnahme ist nur bei $c = 0.1667$,

$w = 0.052$ vorhanden, wo die Konstante der letzteren Säure etwas größer ist als die der ersteren.¹

Bezüglich der Gallussäure gilt wie bei den Dioxy- und Dinitrobenzoesäuren der Satz, daß ihre Konstanten niedriger sind als die, welche man unter der Annahme berechnen würde, daß die einzelnen Substituenten die gleiche verzögernde, beziehungsweise beschleunigende Wirkung haben wie in der nächst niedriger substituierten Verbindung. Eine allerdings ganz unbedeutende Ausnahme ist bei $c = 0.6667$, $w = 0.052$ vorhanden, wo $v_g > v_{1,3,4} \cdot v_m$.

Auch bei der Gallus- und Anissäure lassen sich ähnliche Regelmäßigkeiten konstatieren wie bei den früher untersuchten Säuren. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet m das Mittel aus den für die Benzoesäure, die Meta- und Paranitrobenzoesäure, die 1, 3, 5-Dinitrobenzoesäure, die Meta- und Paraamidobenzoessäure, die Meta- und Paraoxybenzoessäure, die 1, 3, 4- und die 1, 3, 5-Dioxybenzoesäure gewonnenen Faktoren. M ist der neue Mittelwert.

Wir finden also wieder:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der Anis- und Gallussäure angenähert im gleichen Verhältnis wie die der oben aufgezählten Säuren. Die Werte der k für $w = 0.052$ gleich 1.000 gesetzt, erhält man:

Für $c = 0.1667$

	Anissäure	Gallussäure	m	M
bei $w = 0.720$	0.200	0.184	0.184	0.185
bei $w = 1.333$	0.092	0.079	0.084	0.084

¹ Dabei ist aber noch zu bedenken, daß bei der Paraoxybenzoesäure die Chloräthylbildung nicht berücksichtigt wurde, wodurch die Konstanten dieser Säure etwas zu hoch erscheinen. Doch beträgt der Unterschied zwischen den korrigierten und den nicht korrigierten Werten selbst in »absolutem« Alkohol bei der Anissäure nur $4\frac{1}{2}$ bis $6\frac{1}{2}\%$ (vergl. p. 968) und wäre bei der Paraoxybenzoesäure noch wesentlich kleiner, da dort mit mehr als doppelt so großen A-Konzentrationen gearbeitet wurde als bei den mit der Anissäure ausgeführten Versuchen.

Für $e = 0.3333$

	Anissäure	Gallussäure	m	M
bei $w = 0.720 \dots$	0.252	0.266	0.225	0.231
bei $w = 1.333 \dots$	0.114	0.114	0.104	0.106

Für $c = 0.6667$

	Anissäure	Gallussäure	m	M
bei $w = 0.720 \dots$	0.352	0.400	0.376	0.376
bei $w = 1.333 \dots$	0.154	0.206	0.181	0.181

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der Anis- und Gallussäure angenähert im gleichen Verhältnis wie die der früher untersuchten Säuren.

Setzt man die jeweiligen Konstanten für $c = 0.1667$ gleich 1.00, so erhält man:

Für $w = 0.720$

	Anissäure	Gallussäure	m	M
bei $c = 0.3333 \dots$	2.66	2.58	2.71	2.70
bei $c = 0.6667 \dots$	8.46	7.38	8.52	8.42

Für $w = 1.333$

	Anissäure	Gallussäure	m	M
bei $c = 0.3333 \dots$	2.62	2.56	2.69	2.67
bei $c = 0.6667 \dots$	8.09	8.70	8.94	8.86

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 Anis- und Gallussäure	} für $w = 0.720 \dots$	1:2.62:7.92
		} für $w = 1.333 \dots$
Mittel obiger Verhältnisse ...		1:2.61:8.16

Verhältnis im Mittel bei 12 aromatischen Säuren	} für $w = 0.720 \dots$	1:2.70:8.42
		} für $w = 1.333 \dots$
Mittel obiger Verhältnisse ...		1:2.69:8.64

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Anis- und der Gallussäure unter dem Einflusse von alkoholischem Chlorwasserstoff bei 25° sowohl in wasserarmen als auch in wasserreicheren weingeistigen Lösungen gemessen.

In wasserarmem Alkohol nehmen die monomolekularen Reaktionskonstanten bei der Anissäure rascher, bei der Gallussäure langsamer, in wasserreichem Alkohol bei beiden Säuren rascher zu als die Salzsäurekonzentrationen.

Es wird die Abhängigkeit der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Anis- und der Gallussäure vom Wassergehalt des Alkohols und der HCl-Konzentration durch Formeln dargestellt.

Die Anissäure verestert rascher als die Paraoxybenzoesäure.

Die Gallussäure verestert langsamer, als sich unter der Annahme berechnen würde, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl in einer (1, 3, 5-, beziehungsweise 1, 3, 4-) Dioxybenzoesäure die gleiche verzögernde, beziehungsweise beschleunigende Wirkung ausübt wie in der Benzoesäure oder auch nur in der Meta- oder Paraoxybenzoesäure.

Es wird das Verhalten der beiden neu mit dem der früher untersuchten Säuren verglichen und ihm analog gefunden.
