

# Die Veresterungsgeschwindigkeiten substituierter Fettsäuren

Von

ANTON KAILAN und LEO JUNGERMANN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

Die bei den nachstehend mitgeteilten Versuchsreihen verwendeten Säuren wurden teils von Kahlbaum und Schuchardt bezogen, teils im hiesigen Institut dargestellt<sup>1</sup>. Die außer bei der  $\alpha$ -Bromvaleriansäure mit den Angaben am Schrifttum hinreichend übereinstimmenden Schmelz- und Siedepunkte sowie die Titrations mit Barytlauge — wobei Phenolphthalein als Indikator diente — bestätigten die Reinheit der Substanzen.

*Phenoxyessigsäure* (Kahlbaum-Präparat) F. = 99°<sup>2</sup>; 0.2650 g verbrauchten 20.37 cm<sup>3</sup> 0.0856 n. Barytlauge (ber. 20.35 cm<sup>3</sup>).

*Cyanessigsäure* (Kahlbaum-Präparat) F. = 61°<sup>3</sup>; 0.1532 g verbrauchten 21.00 cm<sup>3</sup> 0.0856 n. Barytlauge (ber. 21.06 cm<sup>3</sup>).

*Bromessigsäure* (Kahlbaum-Präparat) wurde wiederholt aus Ligroin umkristallisiert, da die Substanz nach längerem Stehen im Exsikkator im zerstreuten Tageslichte sich bräunte. Die zu den Versuchen verwendete Säure war rein weiß und schmolz bei 49—50°<sup>4</sup>; 0.3996 g verbrauchten 33.37 cm<sup>3</sup> 0.0856 n. Barytlauge (ber. 33.35 cm<sup>3</sup>).

*Jodessigsäure* wurde aus Chloroessigsäure und Jodkalium in wässriger Lösung bei 50° dargestellt. Die aus viel Petroläther umkristallisierten farblosen Kristalle schmolzen bei 82°<sup>5</sup>; 0.3316 g verbrauchten 16.40 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 16.34 cm<sup>3</sup>).

*$\alpha$ -Brompropionsäure* (Schuchardt-Präparat) wurde zweimal rektifiziert; Kp.<sub>25</sub> = 112°<sup>6</sup>; 0.2830 g verbrauchten 16.95 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 16.97 cm<sup>3</sup>).

*$\beta$ -Chlorpropionsäure* (Schuchardt-Präparat) F. = 61°<sup>7</sup>; 0.3234 g verbrauchten 27.30 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 27.34 cm<sup>3</sup>).

<sup>1</sup> Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Herrn JUNGERMANN allein ausgeführt.

<sup>2</sup> F. = 99—100°. EFISIO MAMELI, EVARISTO GAMBETTA und GUIDO RIMINI, Gazz. chim. 50, I, 1920, S. 166.

<sup>3</sup> F. = 68.5—69°. MEISENHEIMER, SCHWARZ, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 2551; F. = 65—66°. HENRY, Compt. rend. 104, S. 1621.

<sup>4</sup> F. = 49—50°. SUDBOROUGH, LLOYD, Journ. Chem. Soc. London 75, S. 477; F. = 49.4°. LICHTY, Ann. chim. 319, S. 369; F. = 50—51°. KACHLER, Monatsh. Chem. 2, 1881, S. 559, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 90, 1881, S. 559.

<sup>5</sup> F. = 82°. PERKIN, DUPPA, Ann. chim. 112, S. 125; F. = 83°. ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2853.

<sup>6</sup> Kp.<sub>18-19</sub> = 124°. WEINIG, Ann. chim. 280, S. 248; Kp.<sub>10</sub> = 95—96°, MICHAEL, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 4044; Kp.<sub>25</sub> = 112°. LICHTY, Ann. chim. 319, S. 370.

<sup>7</sup> DE BARR, 61°. Journ. Amer. Chem. Soc. 22, S. 334.

$\beta$ -Brompropionsäure<sup>8</sup> wurde aus Äthylenzyanhydrin und Bromwasserstoff dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus viel niedrig siedendem Ligroin schmolz die Säure bei 62°<sup>8</sup>; 0.2646 g verbrauchten 15.87 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 15.87 cm<sup>3</sup>).

$\alpha$ -Brombuttersäure (Schuchardt-Präparat) wurde zweimal rektifiziert. Verwendet wurde die bei 12—13 mm Druck und 107—108°<sup>9</sup> übergegangene Fraktion; 0.4650 g verbrauchten 25.60 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 25.55 cm<sup>3</sup>).

$\alpha$ -Bromvaleriansäure (Schuchardt-Präparat) ging nach der Rektifizierung bei 12 mm Druck und 118°<sup>10</sup> über; 0.3445 g verbrauchten 17.52 cm<sup>3</sup> 0.1090 n. Barytlauge (ber. 17.44 cm<sup>3</sup>).

$\alpha$ -Bromisovaleriansäure (Kahlbaum-Präparat) wurde aus viel Petroläther umkristallisiert und über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. F. = 44°<sup>11</sup>; 0.3852 g verbrauchten 19.50 cm<sup>3</sup> 0.109 n. Barytlauge (ber. 19.50 cm<sup>3</sup>).

### A. Versuchsanordnung.

Der zu den Versuchen verwendete Alkohol wurde zur Entfernung der Hauptmenge Aldehyd mit Lauge gekocht, dann mit frisch gefällttem Silberoxyd versetzt und einige Tage stehen gelassen, bis sich durch ammoniakalische Silbernitratlösung kein Aldehyd mehr nachweisen ließ. Dann wurde der Alkohol über 400 g Kalk je Liter 7—8 Stunden<sup>12</sup> gekocht und abdestilliert. Das Destillat wurde mit 5—10 g Kalziumspänen je Liter mäßig erwärmt, über Nacht stehen gelassen, dann abdestilliert und seine relative Dichte bei 25° mit einem SPRENGEL-OSTWALDSCHEN Pyknometer bestimmt. Es wurde für den lufthaltigen Alkohol, reduziert auf den luftleeren Raum, gefunden: Alkohol (1)  $d_{40}^{25} = 0.78512$ , dies entspricht, wenn man für lufthaltigen 100%igen Alkohol  $d_{40}^{25} = 78506$ <sup>13</sup> annimmt, einem Anfangswassergehalt in Molen je Liter von  $w_0 = 0.008$  (verwendet bei Nr. 1—17); Alkohol (2)  $d_{40}^{25} = 0.78532$  ( $w_0 = 0.036$ , verwendet bei Nr. 18—33); Alkohol (3)  $d_{40}^{25} = 0.78524$  ( $w_0 = 0.026$ , verwendet bei Nr. 34 bis 103). Außerdem wurden zur Kontrolle des Wassergehaltes zwei Versuche mit Benzoesäure (1, 34) ausgeführt. Die bei diesen angege-

<sup>8</sup> 60—61°. JACOBS und HEIDELBERGER, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, S. 1465; 62°. SIMPSON, ebenda 40, S. 675.

<sup>9</sup> Kp.<sub>18</sub> = 108—110°. LICHTY, Ann. chim. 319, S. 370; Kp.<sub>12</sub> = 105—107°. MICHAEL, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 4043.

<sup>10</sup> Kp.<sub>10</sub> = 67°. SLIMMER, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 404.

<sup>11</sup> F. = 44°. SCHLEICHER, Ann. chim. 267, S. 116.

<sup>12</sup> A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 925, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 829.

<sup>13</sup> OSBORNE, MC KELVY und BEARCE, Bur. Standarts Bull., 1913, S. 327.

benen  $k_b$  sind nach der Formel von GOLDSCHMIDT<sup>14</sup>  $k_b/c = \frac{0.15 k_0/c}{0.15 + w_m}$  mit  $k_0/c = 0.0722$  berechnet. Der so aus dem gefundenen Mittelwert der „Konstanten“ berechnete mittlere Wassergehalt beträgt bei Nr. 1 0.034, bei Nr. 34 0.035, der aus der Dichte und der im Mittel bei der Reaktion entstandenen Wassermenge sich ergebende 0.042 bzw. 0.052 Mole je Liter. Daher würde sich reaktionskinetisch für den Alkohol (1)  $w_0 = 0.001$ , für den Alkohol (2)  $w_0 = 0.009$  berechnen. Da der Unterschied des letzten Wertes gegenüber dem aus der Dichte berechneten ( $w_0 = 0.26$ ) die Grenzen der möglichen Versuchsfehler schon fast überschreitet, wurde bei der Zusammenstellung der mit diesem Alkohol ausgeführten Versuchsreihen in Klammern der sich aus  $w_0 = 0.009$  ergebende mittlere Wassergehalt angeführt. Die betreffenden Formeln beziehen sich auf die nicht eingeklammerten  $w$ -Werte, will man daher mit den eingeklammerten in die Formeln eingehen, so muß man sie um 0.017 vergrößern.

Die eigentliche Versuchsanordnung war im wesentlichen die in der Arbeit von A. KAILAN<sup>15</sup> über die Veresterung der Benzoesäure mit äthylalkoholischer Salzsäure beschriebene. Die organischen Säuren wurden mit Trichtern in 100-cm<sup>3</sup>-Kolben eingefüllt, gewogen, aufgelöst und die auf 25° erwärmten Lösungen in die einzelnen Versuchskölbchen von 35 cm<sup>3</sup> Inhalt pipettiert. Dann wurde die etwa nötige Wassermenge aus einem vorher bei 25° bereiteten Alkohol-Wassergemische hinzugefügt und noch so viel absoluter Alkohol, daß nach dem darauffolgenden Einpipettieren der auf 25° vorgewärmten alkoholischen Salzsäure in die in den Thermostaten gehängten Versuchskolben die Marke fast erreicht war. Sodann wurde umgeschwenkt und nach einigen Minuten, bis die Lösung sich auf 25° erwärmt hatte, mit absolutem Alkohol zur Marke aufgefüllt.

Um die durch die Kohlensäure der Luft bedingten Titrationsfehler zu verringern, wurde in eine mit einem am Ausflußrohr der Bürette angebrachten Stopfen verschlossene Saugflasche titriert, vor deren Ansatzrohr ein Natronkalkrohr geschaltet war.

Die Normalitäten der verwendeten Barytlaugen waren: 0.0856 bei Nr. 1—5, 7, 11—17, 22—29, 35—49, 104; 0.1090 bei Nr. 6, 10, 34, 60—103; 0.1170 bei 18—21, 30—33; 0.0822 bei Nr. 51—59.

<sup>14</sup> Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 728.

<sup>15</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 543, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 341.

Als Indikator diente Phenolphthalein.

In den folgenden Tabellen bedeuten  $t$  die Zeit in Stunden vom Momente, da die Hälfte der alkoholischen Salzsäure in die Versuchskolben eingeflossen, bis zu dem, da die Hälfte der entnommenen Probe in Wasser ausgeflossen war,  $a$ ,  $c$ ,  $w_0$  die Anfangskonzentrationen der organischen Säure, der Salzsäure und des Wassers in Molen je Liter,  $A$  und  $C$  den berechneten Laugenverbrauch in  $cm^3$  für die in den herauspipettierten zirka  $5\ cm^3$  enthaltene organische Säure bzw. Salzsäure zur Zeit  $t=0$ ,  $A-X$  den gefundenen Laugenverbrauch für die organische Säure zur Zeit  $t$ . Die Konstanten  $k$  sind nach der Formel für monomolekulare Reaktionen und BRIGGSCHES Logarithmen berechnet,  $k_m$  ist der Mittelwert der  $k$ ,  $w_m$  der Mittelwert des während der Reaktion im Mittel vorhandenen Wassers, also gleich  $\frac{x_m}{2} + w_0$ , wobei jeder dieser Mittelwerte unter Berücksichtigung des Gewichtes  $p = t^2 (A-X)^2$  jeder Einzelbestimmung berechnet ist,  $k_b$  die nach den weiter unten angegebenen Formeln berechneten Konstanten. Die Fehler der  $k_b$  in Prozenten der gefundenen Konstanten sind unter  $f\%$  angegeben und endlich das Verhältnis dieser Fehler zu den zulässigen prozentischen der Geschwindigkeitskonstanten unter  $V$ . Nimmt man die Zeitbestimmung als praktisch fehlerfrei und die eben noch möglichen Titrationsfehler mit  $0.2\ cm^3$  an und berücksichtigt, daß letztere bei einem Umsatze von 63.2% den geringsten Einfluß auf die  $k$ -Werte haben, so wird der zulässige prozentische Fehler von  $k = \frac{54 \cdot 36^{16}}{A}$ .

In den auszusweise mitgeteilten Versuchsreihen sind unter  $t$  bzw.  $A-X$  die Zeit bzw. der Laugenverbrauch für die erste und die letzte Bestimmung angegeben, unter  $k$  der höchste und der niedrigste Wert der „Konstanten“ in der Reihenfolge, in der sie erhalten worden sind, unter  $Z$  die Zahl der Einzelbestimmungen der betreffenden Versuchsreihe.

## B. Versuchsreihen.

### I. Vollständig mitgeteilte Versuchsreihen mit Phenoxyeisigsäure.

Tabelle 1. Vers. Nr. 2.			Tabelle 2. Vers. Nr. 3.		
$w_0 = 0.008, c = 0.0411, a = 0.102$			$w_0 = 0.009, c = 0.0413, a = 0.099$		
$w_m = 0.043, C = 2.42\ cm^3, A = 6.03\ cm^3$			$w_m = 0.034, C = 2.44\ cm^3, A = 5.85\ cm^3$		
$t$	$A-X$	$k$	$t$	$A-X$	$k$
0.32	3.96	0.569	0.18	4.66	0.549
0.62	3.20	0.443	0.24	4.46	0.491
0.91	2.53	0.414	0.40	3.81	0.466
1.23	1.91	0.404	0.64	3.09	0.433
1.51	1.62	0.378	0.83	2.66	0.412
1.87	1.26	0.364	1.34	1.83	0.377
$k_m = 0.407, k_m/c = 9.90, k_b = 0.391$			$k_m = 0.422, k_m/c = 10.24, k_b = 0.421$		
$f\% = +4.1, v = 0.454$			$f\% = +0.2, v = 0.021$		

<sup>16</sup> Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 574 und 575, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 372 und 373.

II. Auszugsweise mitgeteilte Versuchsreihen.

Tabelle 3.

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$t$	$A$	$A-X$	$k \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$k_b \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$f\%$	$V$	$Z$
1	8	166	101	16·00	5·98	4·11	10·2	9·4	9·8	42	4·1	0·46	5
4	9	83·8	99	0·25	5·91	3·52	900	802	839	43	1·2	0·13	5
5	8	83·4	100	0·28	5·95	3·36	1·58	887	822	39	0·4	0·04	5
6	674	81·8	100	1·23	4·60	3·32	0·75	115	101	707	1·8	0·15	6
7	672	82·9	98	1·39	5·72	3·86	0·88	123	105	705	—	—	6
8	1336	81·8	100	3·86	4·63	2·91	1·02	52·2	43·8	47	1366	0·2	6
9	1337	83·1	99	1·25	5·88	5·06	1·68	52·3	47·4	1364	0·2	0·02	6
10	669	166	101	0·41	4·54	3·36	1·05	319	262	698	—	—	5
11	673	168	99	0·48	5·88	4·13	1·36	320	252	705	1·4	0·15	6
12	1336	166	98	1·15	5·72	4·13	1·82	123	91	102	1364	2·0	6
13	1335	167	99	0·85	5·82	4·52	1·30	116	92	103	1365	1·0	6
14	675	333	99	0·27	5·83	3·94	1·50	810	710	704	2·3	0·25	5
15	672	332	98	0·20	5·81	4·06	1·25	778	697	702	3·3	0·4	6
16	1337	332	98	0·39	5·86	4·41	1·50	317	261	277	1367	0·35	6
17	1338	332	100	0·43	5·90	4·38	1·07	301	258	271	1369	1·1	6
18	36	166	99	0·46	4·30	3·42	0·99	221	180	200	69	0·5	6
19	36	166	98	0·47	4·30	3·31	1·10	242	175	198	68	1·0	6
20	36	334	100	0·28	4·33	3·15	0·90	493	367	402	70	4·4	6
21	36	333	100	0·24	4·37	3·41	0·89	449	391	415	69	3·2	6
22	700	166	101	3·10	5·85	4·10	1·05	50·0	41·0	45·6	732	0·4	6
23	704	168	100	2·57	5·83	4·12	0·71	58·3	39·4	45·8	734	0·7	6
24	1376	168	102	15·31	5·91	2·94	1·21	20·5	15·2	17·5	1410	0·6	5

Benzoesäure

Phenoxyessigsäure

Cyanoessigsäure

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$t$	$A$	$A-X$	$k \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$k_b \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	$f\%$	$V$	Z			
25	1372	166	101	5.83	47.40	5.95	4.51	1.05	21.0	15.9	17.9	17.6	1404	1.7	0.19	5
26	705	332	99	0.80	5.26	5.86	4.61	1.43	137	115	119	116	734	2.7	0.29	5
27	709	334	102	0.50	5.36	5.92	5.02	1.66	143	103	115	117	737	1.7	0.19	6
28	1376	334	99	0.90	12.30	5.86	5.14	1.40	63.2	50.5	52.7	52.9	1404	0.4	0.04	6
29	1373	332	102	2.71	15.52	5.90	4.20	1.02	54.5	49.1	52.1	52.4	1405	0.6	0.07	5
30	708	670	99	0.31	1.55	5.78	4.44	1.61	392	350	362	367	732	1.4	0.15	6
31	708	664	99	0.39	2.23	5.85	4.15	1.02	382	340	363	356	740	2.0	0.22	6
32	1370	664	100	0.94	5.64	5.80	4.12	1.10	158	128	142	134	1409	5.9	0.63	5
33	1376	670	101	0.50	5.07	5.86	4.89	1.32	167	128	139	135	1405	3.0	0.32	5
34	26	170	101	16.30	64.99	4.65	3.14	1.10	10.6	9.4	9.96	9.07	53	8.9	0.76	5
35	26	42.2	104	0.34	1.71	6.40	4.39	1.41	481	384	417	444	59	6.1	0.72	5
36	26	84.2	99	0.20	0.91	6.15	3.89	1.09	995	826	891	886	58	0.6	0.07	5
37	26	84.2	99	0.20	0.90	6.15	3.89	1.17	995	801	879	895	57	1.8	0.20	5
38	697	83.2	104	1.06	5.99	6.37	4.54	1.29	139	116	121	121	729	—	—	5
39	696	84.6	101	1.44	6.75	5.96	3.79	1.06	137	111	122	124	730	1.6	0.18	5
40	1373	83.5	104	2.00	10.05	6.44	4.51	1.50	73.6	63.3	66.1	67.0	1402	1.2	0.14	5
41	1375	83.8	103	2.05	9.60	6.37	4.45	1.53	76.0	64.5	67.6	67.1	1407	0.7	0.08	5
42	697	167	101	0.55	2.80	6.20	3.99	0.90	348	300	323	326	730	0.9	0.10	5
43	697	166	99.5	0.61	2.50	6.16	3.76	1.15	351	292	323	323	730	—	—	5
44	1366	165	102	0.93	5.87	6.33	4.34	1.04	176	134	154	154	1399	—	—	5
45	1364	166	101	0.95	5.81	6.30	4.30	1.02	174	136	156	155	1397	0.7	0.08	5
46	699	293	104	0.20	1.45	6.39	4.47	0.74	776	646	696	722	734	3.6	0.42	6
47	699	293	104	0.20	1.10	6.40	4.39	0.96	771	721	755	723	733	4.4	0.52	5
48	1372	291	103	0.45	2.00	6.40	4.47	1.62	346	298	317	317	1403	—	—	5
49	1371	293	101	0.52	2.59	6.28	4.15	1.00	346	308	321	320	1403	0.3	0.03	5
50	1372	148	104	1.04	5.76	6.44	4.61	1.33	140	119	128	134	1406	4.4	0.52	5

Cyanessigsäure

Benzoesäure

Bromessigsäure

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$t$	$A$	$A-X$	$k \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	Z
51	26	42.4	103	0.75	3.46	4.06	1.39	191	213	6
52	26	42.4	103	0.60	3.32	4.44	1.37	201	217	5
53	26	83.6	103	0.33	1.70	4.24	1.31	403	456	5
54	695	84.0	102	2.23	9.67	4.36	1.62	61.0	63.7	5
55	1369	84.3	103	3.91	33.33	4.66	0.94	24.8	28.5	5
56	697	166	103	1.14	5.90	4.07	0.94	141	154	5
57	1365	166	102	2.48	9.85	4.16	1.52	63.0	67.8	5
58	702	317	103	0.38	1.99	4.34	1.16	371	392	6
59	1375	314	103	1.04	5.60	4.05	0.98	145	169	5
60	26	42.1	99	0.48	2.47	3.25	1.13	247	262	5
61	26	42.2	98	0.53	2.56	3.19	1.13	240	260	5
62	26	84.7	99.6	0.26	1.32	3.10	0.95	515	559	6
63	26	84.8	99.6	0.27	1.26	3.03	0.93	547	580	5
64	26	83.0	100.5	0.72	3.89	3.31	1.16	155	166	6
65	26	82.9	100.4	0.81	3.93	3.23	1.14	199	166	6
66	26	169	100.5	0.49	2.02	2.85	0.96	421	386	6
67	26	164	100.5	0.50	2.00	2.95	1.00	401	336	6
68	26	329	100.7	0.24	1.00	2.92	0.91	819	751	5
69	26	328	100.0	0.25	1.00	2.89	0.97	799	722	6
70	26	41.7	102	1.32	6.45	3.25	1.17	112	99	5
71	26	40.8	100.6	1.48	6.90	3.11	1.04	119	94	4
72	26	82.6	100.7	0.64	3.43	3.15	0.85	271	232	5
73	26	82.7	99	0.55	2.93	3.27	1.09	270	229	5
74	26	84.8	102	0.40	3.02	3.57	1.05	275	233	6
75	26	166	101	0.33	1.43	3.15	1.08	501	441	5
76	26	162	99	0.30	2.06	3.27	0.60	504	454	6

$\left. \begin{matrix} 51 \\ 52 \\ 53 \\ 54 \\ 55 \\ 56 \\ 57 \\ 58 \\ 59 \end{matrix} \right\}$  Bromessigsäure bei 15°  
 $\left. \begin{matrix} 60 \\ 61 \\ 62 \\ 63 \end{matrix} \right\}$  Jodessigsäure  
 $\left. \begin{matrix} 64 \\ 65 \\ 66 \\ 67 \\ 68 \\ 69 \end{matrix} \right\}$   $\alpha$ -Brompropionsäure  
 $\left. \begin{matrix} 70 \\ 71 \\ 72 \\ 73 \\ 74 \\ 75 \\ 76 \end{matrix} \right\}$   $\beta$ -Chlorpropionsäure

Nr.	$w_0 \cdot 10^3$	$c \cdot 10^3$	$a \cdot 10^3$	$t$	$A$	$A-X$	$k \cdot 10^3$	$k_m \cdot 10^3$	$w_m \cdot 10^3$	Z	
77	26	40.7	99.6	1.40	4.65	3.13	1.04	123	95	102	5
78	26	40.8	100	1.39	4.63	3.09	0.95	126	93	103	5
79	26	83.1	98.5	0.62	3.60	3.25	0.87	243	201	212	6
80	26	83.4	99.0	0.69	3.47	3.14	0.96	288	195	208	6
81	26	167	98.7	0.33	1.82	3.08	0.69	499	447	468	6
82	26	167	98.6	0.33	1.51	3.10	0.96	490	444	465	5
83	26	335	100.0	0.24	0.95	2.71	0.60	945	927	937	5
84	26	83.2	99.0	2.13	4.63	3.31	1.49	68.5	56.8	58.9	5
85	26	83.5	99.6	2.43	4.61	3.13	1.45	69.2	59.3	61.5	5
86	26	153	104.0	1.45	4.54	2.97	1.62	127	112	117	5
87	26	153	99.0	1.53	4.52	2.94	1.12	122	108	113	5
88	26	171	99.0	1.17	4.59	3.19	0.70	135	118	124	5
89	26	307	99.0	0.57	2.83	3.34	1.05	244	227	232	5
90	26	306	99.0	0.61	2.91	3.27	1.03	248	224	231	5
91	26	308	99.6	0.34	2.60	3.64	1.09	285	239	245	6
92	26	343	99.0	0.55	2.61	3.24	1.00	282	255	262	5
93	26	81.5	101.0	2.08	10.60	3.18	1.12	77.5	58.0	62.8	4
94	26	81.5	101.0	2.08	10.60	3.18	1.08	77.5	59.5	63.7	4
95	26	165	100.5	1.73	6.16	2.58	0.80	145	123	132	5
96	26	165	101.0	1.58	6.00	2.66	0.84	151	123	132	6
97	26	331	100.6	0.86	3.16	2.64	0.74	287	253	269	5
98	26	331	101.0	0.76	3.39	2.77	0.64	302	256	271	5
99	26	164	101.0	6.80	33.33	3.22	1.00	22.4	19.7	20.4	6
100	26	163	101.0	6.87	33.40	3.27	1.01	21.2	19.1	19.8	6
101	26	326	100.0	2.88	14.93	3.55	1.24	40.4	38.1	38.7	6
102	26	328	101.0	3.10	15.00	3.41	1.21	42.5	38.8	40.1	6
103	26	676	100.0	1.27	7.10	4.40	1.54	101.0	81.5	83.4	5

β-Brompropionsäure

α-Brombuttersäure

α-Bromvaleriansäure

α-Bromisovaleriansäure



**C. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.**

Ordnet man die Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen nach steigenden Salzsäurekonzentrationen, so erhält man:

**1. Phenoxyessigsäure.**

$$w_m = 0.034-0.043$$

Nr.	2	3	4	5	Mittelwerte
$c$ .....	0.0413	0.0413	0.0838	0.0834	—
$k_m/c$ .....	9.90	10.24	10.01	9.83	9.99
$w_m$ .....	0.043	0.034	0.038	0.039	0.038

$$w_m = 0.698-0.707$$

Nr.	6	7	10	11	14	15
$c$ .....	0.0818	0.0829	0.166	0.168	0.333	0.332
$k_m/c$ .....	1.31	1.33	1.70	1.66	2.25	2.13
$w_m$ .....	0.707	0.705	0.698	0.705	0.704	0.702

$$w_m = 1.364-1.369$$

Nr.	8	9	12	13	16	17
$c$ .....	0.0818	0.0831	0.166	0.167	0.332	0.332
$k_m/c$ .....	0.573	0.593	0.602	0.622	0.837	0.825
$w_m$ .....	1.366	1.364	1.364	1.365	1.367	1.369

**2. Cyanessigsäure.**

$$w_m = 0.068-0.070$$

Nr.	18	19	20	21	Mittelwerte
$c$ .....	0.166	0.166	0.334	0.333	—
$k_m/c$ .....	1.20	1.19	1.26	1.24	1.22
$w_m$ .....	0.069	0.068	0.070	0.069	0.069

$$w_m = 0.732-0.740$$

Nr.	22	23	26	27	30	31
$c$ .....	0.166	0.168	0.332	0.334	0.670	0.664
$k_m/c$ .....	0.275	0.273	0.358	0.344	0.540	0.546
$w_m$ .....	0.732	0.734	0.734	0.737	0.732	0.740

$$w_m = 1.404-1.410$$

Nr.	24	25	28	29	32	33
$c$ .....	0.168	0.166	0.334	0.332	0.670	0.664
$k_m/c$ .....	0.104	0.108	0.158	0.157	0.214	0.198
$w_m$ .....	1.410	1.404	1.404	1.405	1.405	1.409

**3. Bromessigsäure.**

a) bei 25°

$$w_m = 0.057-0.059 \quad (0.040-0.042)$$

Nr.	35	36	37	Mittelwerte
$c$ .....	0.0422	0.0842	0.0832	—
$k_m/c$ .....	9.88	10.56	10.44	10.29
$w$ .....	0.059	0.058	0.057	0.058
$(w)$ .....	(0.042)	(0.041)	(0.040)	(0.041)

$$w_m = 0.729 - 0.734 \quad (0.712 - 0.717)$$

Nr.	38	39	42	43	46	47
<i>c</i> .....	0.0832	0.0846	0.167	0.166	0.293	0.293
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	1.45	1.44	1.93	1.95	2.38	2.58
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.729	0.730	0.730	0.730	0.734	0.733
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.712)	(0.713)	(0.713)	(0.713)	(0.717)	(0.716)

$$w_m = 1.397 - 1.407$$

Nr.	40	41	50	44	45	48	49
<i>c</i> .....	0.0835	0.0838	0.148	0.165	0.166	0.291	0.293
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.792	0.807	0.865	0.933	0.940	1.09	1.09
<i>w<sub>m</sub></i> .....	1.402	1.407	1.406	1.399	1.397	1.403	1.403
( <i>w<sub>m</sub></i> ).....	(1.385)	(1.390)	(1.389)	(1.382)	(1.380)	(1.386)	(1.386)

b) bei 15°

$$w_m = 0.059 \quad (0.042)$$

Nr.	51	52	53	Mittelwerte
<i>c</i> .....	0.0424	0.0424	0.0836	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	5.02	5.11	5.46	5.20

$$w_m = 0.726 - 0.735 \quad (0.709 - 0.718)$$

Nr.	54	56	58
<i>c</i> .....	0.0840	0.166	0.317
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.758	0.925	1.24
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.726	0.731	0.735
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.709)	(0.714)	(0.718)

$$w_m = 1.397 - 1.409 \quad (1.380 - 1.392)$$

Nr.	55	57	59
<i>c</i> .....	0.0843	0.166	0.314
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.338	0.408	0.538
<i>w<sub>m</sub></i> .....	1.403	1.397	1.409
( <i>w<sub>m</sub></i> ).....	(1.386)	(1.380)	(1.392)

## 4. Jodessigsäure.

$$w_m = 0.055 - 0.059 \quad (0.038 - 0.042)$$

Nr.	60	61	62	63	Mittelwerte
<i>c</i> .....	0.0421	0.0422	0.0847	0.0848	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	6.22	6.16	6.60	6.84	6.45
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.056	0.055	0.059	0.058	0.057
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.039)	(0.038)	(0.042)	(0.041)	(0.040)

5.  $\alpha$ -Brompropionsäure.

$$w_m = 0.058 - 0.060 \quad (0.041 - 0.043)$$

Nr.	64	65	66	67	68	69	Mittelw.
<i>c</i> .....	0.0830	0.0829	0.169	0.164	0.329	0.328	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	2.00	2.00	2.14	2.16	2.28	2.20	2.13
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.058	0.058	0.060	0.059	0.059	0.059	0.059
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.041)	(0.041)	(0.043)	(0.042)	(0.042)	(0.042)	(0.042)

6.  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

$$w_m = 0.056-0.058 \text{ (} 0.039-0.041 \text{)}$$

Nr.	70	71	72	73
<i>c</i> .....	0.0417	0.0408	0.0826	0.0827
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	2.37	2.46	2.81	2.77
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.057	0.059	0.056	0.056
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.040)	(0.042)	(0.039)	(0.039)
Nr.	74	75	76	Mittelwerte
<i>c</i> .....	0.0848	0.166	0.162	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	2.75	2.78	2.81	2.68
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.057	0.057	0.058	0.057
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.040)	(0.040)	(0.041)	(0.040)

7.  $\beta$ -Brompropionsäure.

$$w_m = 0.057-0.061 \text{ (} 0.040-0.044 \text{)}$$

Nr.	77	78	79	80
<i>c</i> .....	0.0407	0.0408	0.0831	0.0834
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	2.51	2.52	2.55	2.49
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.057	0.058	0.058	0.056
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.040)	(0.041)	(0.041)	(0.039)
Nr.	81	82	83	Mittelwerte
<i>c</i> .....	0.167	0.167	0.335	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	2.80	2.79	2.80	2.64
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.059	0.057	0.061	0.058
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.042)	(0.040)	(0.044)	(0.041)

8.  $\alpha$ -Brombuttersäure.

$$w_m = 0.055-0.063 \text{ (} 0.038-0.046 \text{)}$$

Nr.	84	85	86	87	88
<i>c</i> .....	0.0832	0.0835	0.153	0.153	0.171
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.708	0.737	0.765	0.739	0.725
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.055	0.055	0.060	0.063	0.058
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.038)	(0.038)	(0.043)	(0.046)	(0.041)
Nr.	89	90	91	92	Mittelwerte
<i>c</i> .....	0.307	0.306	0.308	0.343	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.756	0.755	0.794	0.764	0.749
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.057	0.058	0.056	0.057	0.058
( <i>w<sub>m</sub></i> ) .....	(0.040)	(0.041)	(0.039)	(0.040)	(0.041)

9.  $\alpha$ -Bromvaleriansäure.

$$w_m = 0.056-0.060 \text{ (} 0.039-0.043 \text{)}$$

Nr.	93	94	95	96	97	98	Mittelw.
<i>c</i> .....	0.0815	0.0815	0.165	0.165	0.331	0.331	—
<i>k<sub>m</sub>/c</i> .....	0.770	0.781	0.800	0.800	0.813	0.819	0.797
<i>w<sub>m</sub></i> .....	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060	0.060	0.058
( <i>w<sub>m</sub></i> ).....	(0.039)	(0.040)	(0.041)	(0.042)	(0.043)	(0.043)	(0.041)

10.  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure.

$$w_m = 0\cdot053 - 0\cdot057 \quad (0\cdot036 - 0\cdot040)$$

Nr.	99	100	101	102	103	Mittelw.
$c$ .....	0·164	0·163	0·326	0·328	0·676	—
$k_m/c$ .....	0·124	0·121	0·119	0·122	0·126	0·122
$w_m$ .....	0·057	0·056	0·053	0·054	0·054	0·055
$(w_m)$ .....	(0·040)	(0·039)	(0·036)	(0·037)	(0·037)	(0·038)

#### D. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und der Salzsäurekonzentration.

Die monomolekularen Geschwindigkeitskoeffizienten ( $k$ ) der nachstehenden drei Säuren lassen sich für 25° und die Rechnung mit Stunden und BRIGGSCHEN Logarithmen als Funktionen des mittleren Wassergehaltes ( $w$ ) und der Salzsäurekonzentration ( $c$ ) für  $w = 0\cdot01 - 1\cdot4$  und  $c = 0\cdot15 - 0\cdot7$  bei der Cyanessigsäure,  $c = 0\cdot08$  bis  $0\cdot3$  bei den zwei anderen Säuren durch Gleichungen folgender Art darstellen:

$$\frac{1}{k} = \alpha + \frac{\beta}{c} + \frac{\gamma}{c^2} + (\delta + \frac{\varepsilon}{c} + \frac{\zeta}{c^2}) w + (\eta + \frac{\vartheta}{c} + \frac{\iota}{c^2}) w^2.$$

Die Werte der Konstanten der Formeln ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
Phenoxyessigsäure . . . . .	-0·0430	0·1167	-0·003376	1·170
Cyanessigsäure . . . . .	0·5590	0·4186	0·03196	-8·693
Bromessigsäure . . . . .	0·00326	0·08018	-0·003367	-0·4504

  

	$\varepsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\vartheta$	$\iota$
Phenoxyessigsäure . . . . .	-0·4589	0·09151	-2·575	1·551	0·08436
Cyanessigsäure . . . . .	6·231	-0·5284	6·273	-3·192	0·9018
Bromessigsäure . . . . .	0·2010	0·0622	-0·1538	0·3860	-0·03413

Wie die  $f\%$  und die  $v$  zeigen, stellen die Formeln die Versuche gut dar. Der zulässige Fehler wird nirgends überschritten.

#### E. Besprechung der Versuchsergebnisse.

In wasserarmem Alkohol sind die Konstanten nahezu proportional der Salzsäurekonzentration, in wasserreicherem wachsen sie weit rascher. Beides stimmt mit den bisherigen Beobachtungen über die Veresterungsgeschwindigkeiten organischer Säuren in äthylalkoholischer Salzsäure überein.

Stellt man die hier mit den von HEINRICH GOLDSCHMIDT<sup>17</sup> gefundenen Konstanten zusammen, so ergibt sich, wenn man mit der GOLDSCHMIDT'SCHEN Formel durchwegs auf  $w_m = 0.030$  umrechnet<sup>18</sup>:

	Essigsäure <sup>19</sup>	Chloressigsäure <sup>20</sup>	Bromessigsäure	Jodessigsäure
$k_m/c$ .....	19.2	12.1	11.9 (10.9)	7.42 (6.81)

Wie zu erwarten war, verestert die Chloressigsäure am raschesten, die Jodessigsäure am langsamsten; alle aber langsamer als die Essigsäure selbst.

Die Phenoxyessigsäure verestert rascher als die Phenylessigsäure, denn für gleichfalls  $w_m = 0.030$  ist  $k_m/c$  für die erstere 10.4, für die letztere 7.70<sup>21</sup>. Damit stimmt überein, daß auch die Glykolsäure mit äthylalkoholischer Salzsäure rascher verestert wird als die Essigsäure, denn GOLDSCHMIDT und MITARBEITER<sup>22</sup> finden für  $c = 0.1$  extrapoliert auf  $w = 0$  für erstere 3.312, für letztere 2.308<sup>23</sup>.

<sup>17</sup> Z. physikal. Chem. 94, 1920, S. 233.

<sup>18</sup> Dies ist auch bei den im folgenden besprochenen Säuren geschehen.

<sup>19</sup> Aus den Tabellen 29, 30, 31 der Arbeit von GOLDSCHMIDT und OLAF UDBY, Z. physikal. Chem. 60, 1907, S. 743, findet man  $k_m/c = 18.1, 17.9, 17.8, w_m = 0.035, 0.035, 0.036$ , daraus für  $w_m = 0.030, k_m/c = 18.4$ .

<sup>20</sup> Aus Tab. 84 und 86, S. 747 (G. u. M.), findet man  $k_m/c = 12.08, w_m = 0.033, 0.029$ .

<sup>21</sup> Aus Tab. 1 bis 9, S. 741 (G. u. M.), [vgl. A. KAILAN und ERNST GOITEIN, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 436, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 436] berechnet sich für  $w_m = 0.030, k_m/c = 7.32$ .

<sup>22</sup> Vgl. Anmerkung 17.

<sup>23</sup> Auch in methylalkoholischer Salzsäure fand JOSEF GYR, daß die Glykolsäure rascher verestert wird als die Essigsäure. Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 4315. Gleichfalls in Methylalkohol, der nach der Methode von GYR fünfmal über kleine Mengen Kalzium destilliert worden war, also für etwa  $w_m = 0.03$ , fanden JOHN JOSEPH SUDBOROUGH und MARGARET KATHLEEN TURNER, Journ. Chem. Soc. London, T. 101, 1912, S. 237, bei 15° für BRIGGS'SCHE Logarithmen, reduziert auf normale Chlorwasserstoffkonzentration — die Versuche wurden mit etwa 0.01 normaler angestellt — für Chlor-, Brom-, Jod-, Phenyl-Phenoxy- und Cyanessigsäure 37.0, 38.7, 30.4, 53.8, 40.1 und 3.4. Danach würde sich die Konstante der Chloressigsäure zu denen der übrigen Säuren wie 1:1.046:0.822:1.454:1.059:0.092 verhalten gegenüber dem hier in Äthylalkohol bei 25° gefundenen Verhältnis 1:0.902:0.564:0.637:0.860:0.122.

Abweichend von den vorliegenden Beobachtungen in äthylalkoholischer Salzsäure fanden also SUDBOROUGH und TURNER in methylalkoholischer Salzsäure für Brom-, Phenyl- und Phenoxyessigsäure höhere Konstanten als für Essigsäure und für die Phenoxyessigsäure niedrigere als für die Phenylessigsäure.

In noch etwas wasserhaltigem Äthylalkohol und bei nicht ganz kon-

Für die Mandelsäure fand der eine von uns<sup>24</sup> für  $w_m = 0.060$  (korr.)<sup>25</sup>  $k_m/c = 5.01$  als Mittel von mit steigendem  $c$  schwach abfallenden Werten, während der mit der kleinsten Chlorwasserstoffkonzentration ( $c = 0.1652$ ) ausgeführte Versuch  $k_m/c = 5.56$  bei  $w_m = 0.059$  ergeben hatte. Daraus findet man für  $w_m = 0.030$   $k_m/c = 5.84$  bzw.  $6.45$ . Auch der letztere Wert ist noch entschieden kleiner als der, wie erwähnt, von H. GOLDSCHMIDT für die Phenylelessigsäure gefundene (7.70). Es wirkt also Ersatz von Wasserstoff durch Hydroxyl bei der Phenylelessigsäure ebenso wie bei der Benzoesäure, aber im Gegensatz zur Essigsäure verzögernd<sup>26</sup>.

Ersatz von am  $\alpha$ -Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff durch Phenyl erniedrigt auf 40.1% beim Übergang von der Essigsäure zur Phenylelessigsäure, dagegen auf 23.9% beim Übergang von der Glykolsäure zur Mandelsäure. Ersatz des Wasserstoffs der am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxylgruppen durch Phenyl erniedrigt dagegen auf 37.7%, wie sich beim Vergleich der Konstanten der Glykolsäure mit jenen der Phenoxyessigsäure ergibt. Daß die Wirkung hier geringer sein würde als bei der Mandelsäure war zu erwarten, doch hätte man auch annehmen können, daß die Wirkung geringer sein würde als bei der Phenylelessigsäure und nicht ungefähr gleich groß. Indessen ist hier der Vergleich nicht so einwandfrei wie bei der Mandelsäure und der Phenylelessigsäure, die sich beide von der Glykolsäure durch Ersatz von Wasserstoff durch Phenyl ableiten lassen.

Bei  $w_m = 0.030$  sind die  $k_m/c$  der substituierten Essigsäuren in Vielfachen von jenen der Essigsäure, wenn man die wahrscheinlich richtigeren eingeklammerten Werte benutzt: Chloressigsäure 0.630, Bromessigsäure 0.568, Jodessigsäure 0.355, Phenylelessigsäure 0.401, Phenoxyessigsäure 0.542, Cyanessigsäure 0.077.

stant gehaltener Temperatur hatten allerdings SUDBOROUGH und LLOYD, Journ. Chem. Soc. London, T. 75, 1899, S. 467, für Chloressigsäure höhere Konstanten gefunden als für Bromessigsäure, aber auch für Phenylelessigsäure höhere als für diese, welcher letzterer Befund hier nicht bestätigt werden konnte.

<sup>24</sup> A. KAILAN, Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 1187, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1907, S. 1093.

<sup>25</sup> Vgl. Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2881.

<sup>26</sup> Vgl. Z. H. PATEL und H. E. WATSON, Journ. Indian Inst. Sc. 16 A. V, 1933, S. 55.

Von den hier angeführten substituierten Essigsäuren verestert also die Cyanessigsäure bei weitem am langsamsten.

Der Unterschied zwischen der verzögernden Wirkung von Chlor und Brom, der schon in  $\alpha$ -Stellung gering ist, verringert sich in  $\beta$ -Stellung so sehr, daß die  $\beta$ -Brompropionsäure mit  $k_m/c = 3.05$  (2.80) praktisch gleich rasch verestert wie die  $\beta$ -Chlorpropionsäure mit  $k_m/c = 3.08$  (2.83).

Natürlich ist die verzögernde Wirkung des Broms in  $\beta$ -Stellung kleiner als in  $\alpha$ -Stellung, so daß die  $\beta$ -Brompropionsäure mit  $k_m/c = 3.05$  (2.80) rascher als die  $\alpha$ -Brompropionsäure mit  $k_m/c = 2.47$  (2.27) verestert wird.

Für die  $\alpha$ -Bromvaleriansäure werden mit  $k_m/c = 0.921$  (0.846) etwas höhere Werte gefunden als für die  $\alpha$ -Brombuttersäure mit  $k_m/c = 0.866$  (0.795). Dies fällt auf, denn wie GOLDSCHMIDT gezeigt hat, bleiben von vier Kohlenstoffatomen an bei den nicht-substituierten normalen aliphatischen Säuren die Geschwindigkeitskoeffizienten unverändert, so daß also die Buttersäure gleich rasch wie die  $n$ -Valeriansäure verestert. Wenn somit der kleine hier gefundene Unterschied reell ist, müßte der Ersatz eines Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch Brom bei der Valeriansäure schwächer verzögern als bei der Buttersäure, während bei den nächst niedrigeren Säuren, aber auch noch bei der Isovaleriansäure dieser Ersatz desto stärker verzögert je länger die Kohlenstoffkette ist. So betragen die  $k_m/c$  bei  $w_m = 0.030$  bei der Bromessigsäure 56.8%, bei der  $\alpha$ -Brompropionsäure 18.1%, bei der  $\alpha$ -Brombuttersäure 12.2%, bei der  $\alpha$ -Bromvaleriansäure aber 12.9%, dagegen bei der  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure nur 9.5% der bei den betreffenden nicht substituierten Fettsäuren von H. GOLDSCHMIDT und seinen MITARBEITERN<sup>27</sup> erhaltenen.

Bei der  $\alpha$ -Bromessigsäure wurde, reduziert auf  $w_m = 0.030$ , für  $k_m/c$  bei 25°, wie erwähnt, 11.9 (10.9) gefunden, bei 15° ergibt sich 6.03 (5.55), also Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten auf das 1.97fache bei einer Temperaturerhöhung um 10°.

### Zusammenfassung.

Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der durch Chlorwasserstoff katalysierten Veresterung der Phenoxyessigsäure, Cyanessigsäure und Bromessigsäure sowohl in wasserarmem als

<sup>27</sup> Vgl. Anmerkung 17.

auch in wasserreicherem Alkohol bei 25°, der Bromessigsäure auch bei 15° gemessen und als Funktionen des Wasser- und Salzsauregehaltes durch Intrapolationsformeln dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Jodessigsäure,  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\beta$ -Chlorpropionsäure,  $\beta$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Brombuttersäure,  $\alpha$ -Bromvaleriansäure und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure werden nur in wasserarmem Alkohol bei 25° gemessen.

Die verzögernde Wirkung der hier untersuchten Substituenten der Essigsäure steigt in der Reihe Chlor, Brom, Phenoxy, Jod, Cyan.

Ersatz eines Wasserstoffatoms am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom durch Brom wirkt bis einschließlich zur Buttersäure desto stärker verzögernd je länger die Kohlenstoffkette ist.