

auf 0° ab, dann werden nur geringe Mengen von Bromammonium gebildet, nach deren Entfernung man einen strahlighkrystallisirten Körper erhält, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol fast vollständig von den letzten Resten des Bromammoniums befreien kann. Der Körper schmolz bei 165° und enthielt 59.5 pCt. Br¹⁾; für $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CONH}_2$ berechnen sich 57.97 pCt. Br. Das Monobromacetamid, das hier zweifelsohne in fast reinem Zustande vorlag, ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol, in Aether so gut als nicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Aether gefällt.

Auf dem Platinbleche erhitzt, giebt es Dämpfe von Bromammonium aus und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle.

Wird Monobromessigsäureäthyläther mit wässrigem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, so gelingt es nicht, aus der erhaltenen Flüssigkeit das Amid zu isoliren. Man erhält statt dessen nur Bromammonium; in den Mutterlaugen lässt sich essigsäures Ammoniak nachweisen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

558. N. Menschutkin: Ueber die Aetherification der secundären Alkohole.

(Eingegangen am 29. November.)

Ich habe die Ehre, Berichtigungen, so wie einige Ergänzungen zu meiner Untersuchung über die Aetherification der secundären Alkohole vorzulegen. Die neuen Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten, in welche auch die richtig gefundenenen, älteren Versuche aufgenommen sind.

Bevor ich zur Besprechung der Resultate übergehe, möchte ich die Bemerkung machen, dass die neuen Versuche mit dem Isopropylmethylcarbinol, sowie mit dem Hexylmethylcarbinol zeigen, dass ihre Aetherification völlig normal verläuft. Es fällt somit der Grund eine Isomerisation dieser Alkohole anzunehmen, wie ich es früher gethan habe, weg.

Wenden wir uns zur Besprechung der Resultate, wobei, was die Bedeutung der angewandten Bezeichnungen betrifft, auf die frühere Abhandlung verwiesen werden muss.

1) Geschwindigkeit der Aetherification der secundären Alkohole. Zunächst wollen wir bei den gesättigten, secundären

¹⁾ Dass der Körper noch Spuren von Bromammonium enthalten musste, ergibt sich ausser aus dem gefundenen Bromgehalte noch daraus, dass nicht allen Krystallen die Eigenschaft, bei 165° zu schmelzen, zukam. Manche erweichten nur theilweise bei dieser Temperatur.

No.	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.
Dimethylcarbinol																
24	0.4996	26.28	37.57	—	—	56.13	57.98	59.75	—	59.18	59.78	—	—	—	—	—
25	0.5000	25.60	36.29	52.82	55.99	—	57.40	58.95	—	60.09	60.23	60.99	—	—	—	—
26	0.5011	25.29	—	—	—	—	—	—	—	—	60.05	60.51	61.50	—	—	—
27	0.5005	27.24	—	—	—	57.38	—	—	60.05	—	—	—	60.32	60.25	60.72	60.68
28	0.5008	28.22	—	—	54.42	—	—	59.79	—	—	—	—	59.98	60.24	60.29	60.76
Aethylmethylcarbinol																
29	0.4473	22.85	—	—	51.28	—	—	58.09	—	58.95	58.58	—	58.97	59.06	59.24	—
30	0.4473	22.86	—	44.34	—	55.58	—	—	59.08	—	—	59.53	59.80	59.63	59.91	—
31	0.4475	22.11	—	—	51.74	—	56.83	—	58.12	—	—	—	58.43	58.99	59.29	—
Isopropylmethylcarbinol																
32	0.4069	19.39	28.35	40.97	49.48	—	56.00	57.46	—	58.77	57.91	58.39	—	—	—	—
33	0.4052	19.45	—	—	—	53.03	—	58.44	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0.4059	20.02	—	—	—	—	—	57.53	—	57.83	—	57.93	58.19	58.25	—	—
35	0.4056	17.18	—	—	47.08	—	—	57.26	57.21	—	—	—	59.24	59.75	60.35	60.15
36	0.4054	18.73	—	42.78	—	—	54.53	—	—	—	—	—	59.04	59.37	59.07	59.70
Diethylcarbinol																
37	0.4052	17.07	—	—	—	—	—	—	57.67	—	—	—	—	59.10	58.79	60.30
38	0.4048	16.86	—	—	46.39	—	52.68	55.79	—	—	—	—	57.98	58.68	58.61	58.18
Hexylmethylcarbinol																
39	0.3156	20.37	—	—	49.78	—	—	54.88	58.91	—	—	—	59.93	61.94	63.34	63.03
40	0.3166	21.44	—	—	—	—	55.28	—	—	—	—	—	60.67	61.42	61.82	62.86
41	0.3167	21.76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62.70	62.54	62.55	—
Aethylvinylcarbinol																
42	0.4109	14.90	—	—	43.37	—	49.69	51.75	—	—	—	—	51.53	52.41	52.11	52.94
Diallylcarbinol																
43	0.3477	10.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	49.34	50.61	50.40	—

Alkoholen stehen bleiben. Da bei den primären Alkoholen der Einfluss der Isomerie des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification ermittelt wurde, so wird die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Alkohole analoger Structur verglichen,

Dimethylcarbinol. . . = 26.53

Aethylmethylcarbinol = 22.59

Hexylmethylcarbinol = 21.19.

Wir haben Aehnliches, wie bei den primären Alkoholen, nämlich grössere Anfangsgeschwindigkeit für das erste Glied der Reihe, kleinere, aber ziemlich constante, hier zwischen 21 und 22 pCt. liegende, für die höheren Glieder. Die secundären Alkohole anderer Structur haben kleinere, absolute Anfangsgeschwindigkeiten, was auch schon bei den primären Alkoholen bemerkt wurde. So haben sich für die Anfangsgeschwindigkeit folgende Zahlen ergeben:

Isopropylmethylcarbinol = 18.95

Diäthylcarbinol = 16.93.

Von den Anfangsgeschwindigkeiten der primären Alkohole weichen die der secundären stark ab. Schon früher habe ich gefunden, dass ein Unterschied von etwa 20—30 pCt. in dieser Hinsicht besteht.

Nach der ersten Stunde ätherificiren sich die secundären Alkohole schneller als die primären, was schon früher bemerkt wurde.

Die relative Anfangsgeschwindigkeit vermindert sich mit dem wachsenden Molekulargewicht der Alkohole, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

Dimethylcarbinol. . . = 43.85

Aethylmethylcarbinol = 38.10

Hexylmethylcarbinol. = 34.16.

Zu dieser auch schon in der früheren Abhandlung bemerkten Regelmässigkeit können wir hinzufügen, dass die Isomerie des Alkohols auch in der relativen Anfangsgeschwindigkeit sich kund giebt, was an den folgenden Alkoholen beobachtet werden kann:

Isopropylmethylcarbinol = 31.95

Diäthylcarbinol . . . = 28.86.

Der Vergleich der relativen Anfangsgeschwindigkeiten der primären und secundären Alkohole zeigt, dass bei den secundären Alkoholen eine Veränderung von nicht weniger als etwa 30 pCt. stattgefunden hat.

Der Einfluss der Zusammensetzung des Alkohols auf die Geschwindigkeit der Aetherification macht sich auch bei den ungesättigten, secundären Alkoholen stark bemerkbar. So haben wir für die absolute Anfangsgeschwindigkeiten folgende Werthe:

Aethylvinylcarbinol = 14.85

Diallylcarbinol . . = 10.60.

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten für diese Alkohole berechnen sich zu folgenden Werthen:

$$\text{Aethylvinylcarbinol} = 28.42$$

$$\text{Diallylcarbinol} . . = 21.14.$$

Die meisten Zahlenwerthe, die hier angeführt sind, fallen mit meinen früheren Bestimmungen zusammen.

2) Ueber die Grenzen der essigsauren Systeme secundärer Alkohole. Die gesättigten, secundären Alkohole ergaben folgende Grenzwerte:

$$\text{Dimethylcarbinol} . . = 60.52$$

$$\text{Aethylmethylcarbinol} . = 59.28$$

$$\text{Isopropylmethylcarbinol} = 59.31$$

$$\text{Diäthylcarbinol} . . . = 58.66$$

$$\text{Hexylmethylcarbinol} . = 62.03.$$

Mit Ausnahme des Hexylalkohols geben die anderen Alkohole homogene Systeme bei 155°. Der Einfluss des Molekulargewichts scheint in diesen Ziffern sich nicht zu äussern. Indessen ist es verfrüht den endgültigen Schluss zu ziehen, da wir bei den isomeren, secundären Amylalkoholen verschiedene Grenzwerte antreffen, was bei den primären Alkoholen nicht der Fall war. Dieser Punkt muss durch Untersuchung anderer, isomerer Verbindungen erhellt werden.

Die Grenzwerte der secundären Alkohole unterscheiden sich von denen der primären um 6 bis 10 pCt., je nachdem man verschiedene Alkohole vergleicht.

Die ungesättigten Alkohole geben niedrigere Grenzwerte, als die gesättigten Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgehalt. Es wurden folgende Grenzwerte bestimmt:

$$\text{Aethylvinylcarbinol} = 52.25$$

$$\text{Diallylcarbinol} . . = 50.12.$$

559. J. Piccard: Ueber die Cantharsäure und einen terpenartigen

Kohlenwasserstoff C₈H₁₂.

(Eingegangen am 29. November.)

Am Schlusse einer früheren Mittheilung „über das Cantharidin und ein Derivat desselben“ (diese Berichte X, 1504) habe ich die Absicht ausgesprochen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, sofern das kostspielige Material eine Fortsetzung der Arbeit erlauben würde. Nachdem diese Voraussetzung eingetreten, bin ich heute im Falle einen neuen Beitrag zur Geschichte dieser Körpergruppe zu liefern.

Abgesehen von der Feststellung des Molekulargewichtes des Cantharidins zu C₁₀H₁₂O₄ durch Bestimmung der Dampfdichte,