

44. N. Menschutkin: Ueber die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

Die Aetherification der einbasischen gesättigten Säuren (siehe diese Berichte XII, 2168, Correspondenz von G. Wagner), zeigt bemerkenswerthe Regelmässigkeiten. Bei hohen Grenzen der Aetherification (von 67 bis etwa 74 pCt.) zeigen die Säuren, je nach ihrer Isomerie, eine verschiedene Geschwindigkeit. Die primären Säuren zeigen die grösste Anfangsgeschwindigkeit, die tertiären Säuren die kleinste. Die Aetherification der ungesättigten einbasischen Säuren zeigt das nämliche und stehen die erhaltenen Zahlenwerthe denen der gesättigten Säuren sehr nahe. Bei hohen Grenzwerten ist die Anfangsgeschwindigkeit der Aetherification auch hier stark verschieden, je nachdem die Säuren primär, secundär oder tertiär sind. Indem ich die Beschreibung einiger Modificationen in der Methode (durch die physikalischen Eigenschaften der Säuren hervorgerufen) bis auf die ausführliche Abhandlung verschiebe, gehe ich gleich zu den erhaltenen Resultaten über.

Da die ungesättigte Zusammensetzung der Säuren einen verhältnissmässig geringen Einfluss ausübt, werde ich die Säuren verschiedener Reihen aber analogen Structur zusammenstellen.

Primäre Säuren. Die gesättigten primären Säuren zeigen die grössten Anfangsgeschwindigkeiten. Von 61 pCt. für die Ameisensäure, 44.4 pCt. für die Essigsäure an, fällt sodann die Geschwindigkeit mit dem steigenden Molekulargewicht der primären Säuren. Folgende ungesättigte primäre Säuren wurden untersucht (alle Zahlen sind Mittelzahlen und gelten für die Isobutylsysteme):

	Anfangsgeschw.	Grenze
Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$	43.0	70.83
Phenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2(CO_2H)$	48.82	73.87
Phenylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot C_2H_4(CO_2H)$	40.26	72.02.

Secundäre Säuren. Die secundären gesättigten Säuren, Isobuttersäure und Methylessigsäure, zeigen niedrigere Geschwindigkeiten (29.0 und 21.5 resp.). Dasselbe ist der Fall für die ungesättigten Säuren:

	Anfangsgeschw.	Grenze
Crotonsäure, $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)$	12.12	72.12
Zimmtsäure, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)$	11.55	74.61.

Tertiäre Säuren. Unter den gesättigten tertiären Säuren finden wir die Anfangsgeschwindigkeit in maximo gleich 8.28 (bei der Trimethylessigsäure). Bei den ungesättigten Säuren wird diese Zahl nur um einige Zehntel Procent übertroffen.

	Anfangsgeschw.	Grenze
Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$	7.96	74.72
Benzoëssäure, $C_6H_5(CO_2H)$	8.62	72.57
Paratoluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	6.64	76.52
Cumminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$	6.26	75.91.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Analogie zwischen einbasischen gesättigten und ungesättigten Säuren eine vollkommene. Die Zusammensetzung der Säure übt einen verhältnissmässig geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit aus, wenn man die Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt vergleicht.

Recht instructiv stellen sich die Isomerieverhältnisse der aromatischen Säuren dar. Zwar sind in dieser Hinsicht die Versuche noch nicht abgeschlossen, indessen drängt sich schon jetzt (wie auch früher bei den aromatischen Alkoholen, bei den Phenolen) der Schluss auf, dass zwischen den aromatischen und den mehr gesättigten Reihen ein ununterbrochener Zusammenhang stattfindet. Die tertiären aromatischen Säuren, Benzoëssäure, Toluylsäure, Cumminsäure zeigen gerade wie es bei den gesättigten Säuren der Fall ist, eine auffallend niedrige Anfangsgeschwindigkeit, im Vergleich mit den primären Säuren, Phenyl-essigsäure und Phenylpropionsäure.

Die Aetherification aller Säuren ist also, ungeachtet ihrer Zusammensetzung, vollkommen analog. Bei den 18 in dieser Hinsicht untersuchten Säuren, deren Structur bekannt ist, zeigte sich keine Ausnahme. Es kann somit die Geschwindigkeit der Aetherification zum Erkennen der Structur der Säuren dienen. Ich werde am Schlusse meiner Arbeit einen Leitfaden zur Bestimmung der Isomerie der Alkohole und Säuren nach den Vorgängen ihrer Aetherification geben.

St. Petersburg, den 15./27. Januar 1880.

45. N. Menshutkin: Ueber die Structur der Sorbinsäure und Hydrosorbinsäure.

(Eingegangen am 30. Januar 1880.)

Am Schlusse der vorigen Abhandlung wurde hervorgehoben, dass die Aetherificationsercheinungen zur Erforschung der Structur der Säuren dienen können. Von allen bislang untersuchten Säuren sind es zwei, nämlich die Sorbinsäure, sowie die Hydrosorbinsäure, deren Structur nicht mit Sicherheit bekannt ist. Die Anwendung der neuen Methode der Structurbestimmung giebt für die genannten Säuren ein unerwartetes Resultat.