

439. N. Menshutkin: Ueber den Einfluss der Isomerie der Glycole auf die Bildung ihrer Essigsäureäther.

(Eingegangen am 5. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Anschluss an meine Untersuchungen über den Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether erlaube ich mir im Folgenden die Aetherbildung der mehratomigen Alkohole zu besprechen.

Ich traute meinen Kräften nicht zu auch die Glycole so vollständig in der angegebenen Hinsicht zu untersuchen, wie ich es für die einatomigen Alkohole gemacht habe, und habe deswegen bloss die hervorragendsten Einflüsse auf die Aetherbildung der Glycole studirt. Beim Studium der einatomigen Alkohole habe ich die primäre, secundäre oder tertiäre Natur der Alkoholhydroxylen als solche kennen gelernt. Um die Glycole in dieser Richtung zu untersuchen, habe ich folgende Repräsentanten gewählt.

Primäre Glycole: Aethylenglycol, $\text{CH}_2(\text{HO}) \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$,

Trimethylenglycol, $\text{CH}_2(\text{HO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$,

Primär-secundärer Glycol: Propylenglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{HO}) \cdot \text{CH}_2(\text{HO})$,

Secundärer Glycol: Pseudobutylenglycol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{HO}) \cdot \text{CH}(\text{HO}) \cdot \text{CH}_3$,

Tertiäre Glycole: Pinakon, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{HO}) \cdot \text{C}(\text{HO})(\text{CH}_3)_2$,

Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HO})_2$.

Von diesen Glycolen ist es vielleicht nicht überflüssig die Bereitung des Pseudobutylenglycols anzugeben, welcher aus reinem Pseudobutylene dargestellt wurde. Dieser Kohlenwasserstoff war durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Isobutylalkohol gewonnen und durch Behandlung in verdichtetem Zustande, durch entsprechend gewässerte Schwefelsäure vom Isobutylene befreit. Das Glycol wurde aus dem Pseudobutylene nach der Methode von A. Würtz gewonnen und siedete bei $180-184^\circ$.

Die Untersuchungsmethode der Aetherbildung der Glycole war die nämliche, welche ich schon mehrfach Gelegenheit hatte anzugeben. Zum Studium des Einflusses der Isomerie der Glycole auf die Bildung ihrer Aether, was vermuthlich in der Geschwindigkeit und Grenze der Aetherbildung sich kennzeichnen würde, wurden die Essigsäuresysteme, den neutralen Aether entsprechend (1 Molekül Glycol, 2 Moleküle Essigsäure), untersucht.

Die Aetherifikation der Glycole zeigt die vollständigste Analogie mit der Aetherifikation einatomiger Alkohole und der Einfluss der Isomerie des Glycols, wie zu erwarten war, giebt sich in der Verschiedenheit der Geschwindigkeit und der Grenze der Aetherifikation kund. Wie die primären Alkohole, so zeigen auch die primären Glycole die

grössten Geschwindigkeiten und die höchsten Grenzen der Aetherifikation; ihnen folgen die primär-secundären Glycole, sodann die secundären und so fort. Die tertiären Glycole haben die kleinsten Geschwindigkeiten, sowie Grenzen. Folgende Tabelle bringt die angegebenen Beziehungen recht klar zur Schau:

		Anfangs- geschwindigkeiten	Grenzen
Primäre Glycole:	Aethylenglycol	42.93	53.86
	Trimethylenglycol	49.29	60.07
Primär-secund. Glycol:	Propylenglycol	36.43	50.83
Secundärer Glycol:	Pseudobutylenglycol	17.79	32.79
Tertiäre Glycole:	Pinakon	2.58	5.85
	Resorcin	0	7.08.

Diese Tabelle zeigt, dass zwischen den einatomigen Alkoholen und Glycolen in Hinsicht auf den Einfluss der Isomerie auf Aetherbildung nicht nur die vollständigste Analogie herrscht, sondern bei den Glycolen legen sich die Differenzen in den Geschwindigkeiten und Grenzen isomerer Glycole viel deutlicher bloss. So sind z. B. die Differenzen in den Geschwindigkeiten und den Grenzen zwischen dem primären Trimethylenglycol und dem secundären Pseudobutylenglycol etwa gleich 30 pCt., wohingegen diese Differenzen zwischen den einatomigen primären und secundären Alkoholen sich nur etwa bis 10 pCt. erhöhten.

Die Analogie zwischen den Glycolen und Alkoholen erstreckt sich auch auf deren tertiäre Formen. Ich habe früher gefunden, dass die einatomigen tertiären Alkohole bei der Aetherifikation zersetzt werden und Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe bilden, so dass deren gefundene Aetherifikationsgrenzen nicht wahre Grenzen darstellen. Wörtlich dasselbe muss ich über die Aetherifikation des Pinakons sagen: bei der Einwirkung von Essigsäure bei 155° wird es unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, so dass die oben angeführte Grenze nicht die wahre Grenze dieses Systems ist. Was die Aetherifikation einatomiger, tertiärer Alkohole ferner betrifft, so war die völlige Identität derselben mit der der Phenole bewiesen. Bei den Glycolen bietet sich etwas Gleiches: Resorcin, in Hinsicht auf Geschwindigkeit und Grenze der Aetherifikation, kann nur mit dem tertiären Glycol, Pinakon, verglichen werden, mit dem Unterschiede, dass die oben gegebene Grenze die wahre Grenze des essigsauren Systems des Resorcins darstellt, wie es übrigens auch bei den einatomigen Phenolen der Fall war.

In Anbetracht der vollständigen Analogie der Aetherifikationserscheinungen der einatomigen Alkohole und der Glycole kann man diese Erscheinungen zur Entscheidung vieler Fragen, die chemische

Struktur der Glycole betreffend, verwenden, wie es bei den einatomigen Alkoholen angegeben war und worauf ich später zurückzukommen gedenke.

440. N. Menshutkin: Zur Kenntniss der mehratomigen Alkohole.

(Eingegangen am 5. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vollständige Analogie, die in der Aetherifikation der einatomigen, sowie zweiatomigen Alkohole statt hat, lässt den Schluss ziehen, dass bei Alkoholen auch höherer Atomigkeit als die angeführten, den nämlichen Veränderungen in der chemischen Struktur, entsprechende Veränderungen in der Aetherifikation zu Tage treten werden, dass z. B. die primären Alkohole immer grössere Geschwindigkeiten und höhere Grenzen zeigen werden, als ihre Isomere u. s. w. Zur Zeit, da wenig Isomere der mehratomigen Alkohole bekannt sind, werden diese Betrachtungen wenig Anwendung finden und die Untersuchung der bekannten, mehratomigen Alkohole muss auf andere Seiten ihres Verhaltens gerichtet sein.

Die Aetherifikation des Glycerins, Erythrits und des Mannits, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, bietet manches Beachtenswerthe, dessen Besprechung möchte ich jedoch, nach der Quantität der einwirkenden Essigsäure auf ein Molekül mehratomigen Alkohols, in einige Abschnitte theilen.

I. Ueber die Grenzen der Systeme, bei welchen die Anzahl der Essigsäuremoleküle der Atomigkeit des mehratomigen Alkohols gleichkommt. Da in diesen Systemen die Quantität vorhandener Essigsäure immer der Bildung neutraler Aether entspricht, so können diese Systeme am besten zum Vergleich der Alkohole verschiedener Atomigkeit dienen. Für die Glycole war eine solche Untersuchung in der vorigen Abhandlung gegeben, aber des Vergleiches wegen werden wir auch ihrer bedürftig.

Folgende Tabelle enthält die Aetherifikationsdata der mehratomigen Alkohole; zum Vergleich mit den einatomigen und zweiatomigen Alkoholen sind in die Tabelle der Aethylalkohol und Glycol aufgenommen.

	Atomigkeit des Alkohols, Zahl der Moleküle Essigsäure	Anfangs- geschwindigkeiten		Grenzen
		Absolute	Relative	
Aethylalkohol	1	46.81	70.31	66.57
Aethylenglycol	2	42.64	79.58	53.94
Glycerin	3	36.26	78.82	46.00 (45.4) ¹⁾
Erythrit	4	24.91	62.16	40.07
Mannit	6	20.56	77.80	26.42.

¹⁾ In dieser, sowie in der folgenden Tabelle stellen die Ziffern in Klammern die Bestimmungen des Hrn. Berthelot vor und sind seiner classischen Arbeit über Aetherbildung entnommen.