

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.

Diese Tabelle zeigt, dass mit steigender Atomigkeit des Alkohols die Anfangsgeschwindigkeit sowie die Aetherifikationsgrenze eine starke Verminderung erleiden. Man könnte sie der verschiedenen Struktur der angeführten Alkohole, respective den sich vermehrenden, secundären Alkoholhydroxylgruppen zuschreiben. Indessen auch beim Vergleich der Alkohole analoger Struktur, z. B. des primären Aethylglycols mit dem ebenfalls primären Aethylenglycol, giebt sich wieder eine Verminderung der Grenze um etwa 12.5 pCt. kund; der Unterschied zwischen den Grenzen des secundären Pseudobutylenglycols (siehe die vorige Abhandlung) und der Mehrzahl der secundären, einatomigen Alkohole ist noch grösser und beträgt etwa 30 pCt. Es ist somit der Aetherifikationswerth der primären und secundären Alkoholgruppen in den Glycolen geringer, als der der nämlichen Gruppen in den einatomigen Alkoholen. Es ist anzunehmen, dass bei den Alkoholen höherer Atomigkeit der Aetherifikationswerth der nämlichen Alkoholgruppen mit dem Anwachs der Atomigkeit sich immer vermindern wird, was die Kleinheit der in der obigen Tabelle angeführten Zahlen erklären würde. Die Fähigkeit zur Aetherbildung vermindert sich also bei steigender Atomigkeit des Alkohols.

II. Aetherifikation mehratomiger Alkohole mit Essigsäure in gleicher Anzahl der Moleküle. Hr. Berthelot hat gefunden, dass bei der Aetherifikation zu gleichen Molekülen alle von ihm untersuchten, mehratomigen Alkohole gleiche Grenzen geben (etwa 70 pCt.), was ihn bewog, die Aetherifikation als Aequivalentbestimmung mehratomiger Alkohole zu verwenden. Meine Versuche bestätigen die Gleichheit der Grenzen, indessen nicht für alle polyatomigen Alkohole, so dass die angeführten Grenzen nicht zur Aequivalentbestimmung aller mehratomigen Alkohole verwendet werden können.

Gleiche oder mehr Geschwindigkeiten und Grenzen geben die folgenden Alkohole bei der Einwirkung eines Moleküls Essigsäure:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Methylalkohol	55.59	69.59
Glycol	51.88	69.86 (68.8)
Glycerin	51.85	70.08 (69.3)
Erythrit	53.60	65.73 (69.5)
Mannit	—	62.53.

Verschieden von diesen aber verhalten sich die folgenden Glycole:

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Trimethylenglycol	59.53	75.59
Propylenglycol	40.67	58.51.

Wie man sieht, bilden die zuerst angeführten Alkohole eine besondere Gruppe, die durch die Gleichheit der Aetherifikation ausge-

zeichnet ist, letzteres trifft aber nicht bei allen mehratomigen Alkoholen zu.

Die angeführten Grenzen sind noch in der Beziehung wichtig, dass sie wieder die Verminderung der Aetherifikationsfähigkeit der mehratomigen Alkohole kennzeichnen, denn obgleich jedes der mehratomigen Alkohole mehrere Aequivalente einatomiger darstellt, ist doch ihr Wirkungswerth dem einen Aequivalent oder Molekül des einatomigen Alkohols gleich, da die angeführten Grenzen mit denen der einatomigen Alkohole zusammenfallen.

III. Aetherifikation der essigsäuren Systeme mit überschüssiger Essigsäure. Folgende Tabelle enthält die Zusammenstellung der hierher gehörigen Versuche:

	2 Mol. Essigs.	3 Mol. Essigs.	4 Mol. Essigs.	6 Mol. Essigs.
Glycol	53.72	43.49	36.80	25.00
Glycerin	55.54	46.00	39.73	31.12
Erythrit	56.00	—	40.07	31.24
Mannit	—	—	38.47	26.42.

Diese Tabelle zeigt, dass die angeführte Gruppe der mehratomigen Alkohole auch bei diesen Versuchen sich als identisch bei der Aetherifikation erweist. Die Identität dieser Zahlen bei der Aetherifikation von Alkoholen so verschiedener Atomigkeit lässt den Schluss ziehen, dass die Aetherifikation mehratomiger Alkohole durch freie Säuren die Atomigkeit derselben nicht angiebt. Ein Blick auf die Tabelle bestätigt das Gesagte. So zeigt z. B. die Einwirkung des zweiten Moleküls Essigsäure auf das Glycol oder des dritten Moleküls Essigsäure auf Glycerin keine besondere Verschiedenheiten von der Einwirkung vorhergehender oder nachfolgender Moleküle Essigsäure. Solches Verhalten unterscheidet die Reaktion der Säuren auf mehratomige Alkohole von der auf einatomige, wie auch von der Reaktion der Basen auf mehrbasische Säuren, wo die Basicität der Säuren sich immer kund giebt.

441. O. Hesse: Ueber Calycin.

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

Bei der Behandlung von Calycium chrysocephalum, einer auf Eichen, Birken, Kiefern etc. wachsenden, gelben Flechte, mit kochendem Ligroin wird eine goldgelbe Lösung erhalten, welche beim Erkalten kleine Prismen einer neuen Substanz abscheidet, die ich Calycin nenne. Man erhält noch mehr davon, wenn man das Ligroin verdunstet.

Das Calycin, durch Umkrystalliren aus Ligroin gereinigt, krystallisirt in Prismen, die, wenn sehr dünn, in Masse goldgelb, in