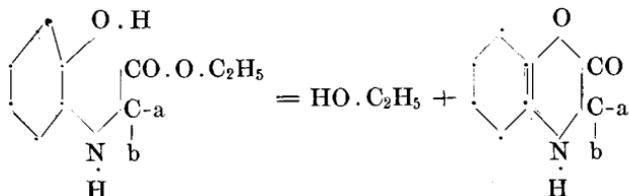


Ortho-Methyl (V) überflügelt bei höherer Temperatur sogar das folgende Meta-Nitro um 10 Procent, ein Unterschied, der ausserhalb der Versuchsfehler liegt und dafür spricht, dass die einzelnen Radicale durch die Wärmestösse bald leichter bald schwieriger aus den collidirenden Positionen gedrängt werden.

Inzwischen habe ich meine Studien auch auf die Aminophenole ausgedehnt, bei denen indess quantitativ vergleichende Versuche nicht möglich waren, da die Orthohydroxylgruppe, wie zu erwarten, zu Ringschliessungen im Sinne des Schemas



Veranlassung gab, worüber ich demnächst berichten werde.

#### 484. N. Menschutkin: Zur Kenntniss der aliphatischen Kohlenstoffketten.

(Eingegangen am 18. November.)

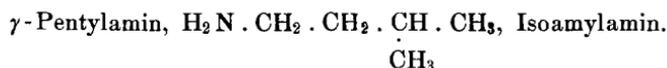
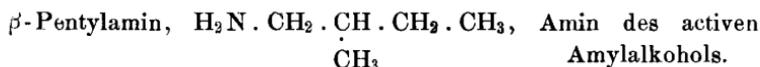
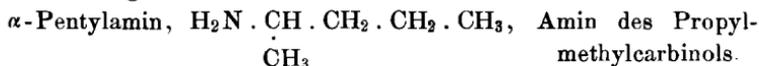
Vorliegende Untersuchung hat den Zweck, die Verkettung der Kohlenstoffatome zu aliphatischen Ketten und die Eigenschaften der solche Ketten enthaltenden Verbindungen mittelst Aenderung der Umsetzungsgeschwindigkeiten zu erforschen. Zwei Umsetzungen der aliphatischen Amine und der aliphatischen Alkohole wurden zum Studium ausgewählt: 1. die Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl und 2. die Esterificirungsgeschwindigkeit der Alkohole.

##### I. Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl.

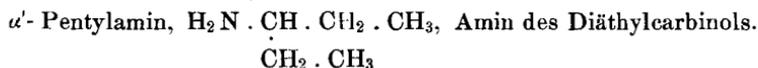
Bevor wir zur Beschreibung und Besprechung der Experimentaluntersuchung schreiten, müssen wir die Aenderungen in der Schreibweise der Structurformeln der isomeren aliphatischen Verbindungen angeben, welche unbedingt nothwendig sind, um die oben gestellte Frage zu beantworten.

Da die Geschwindigkeitsconstante unsere einzige Date für jede isomere Verbindung mit der ihr eigenthümlichen Kohlenstoffkette darstellt, so muss dieser einen Date nur eine Veränderliche in der Struc-

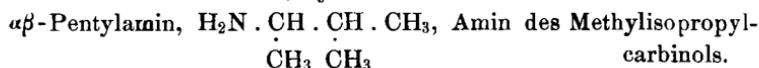
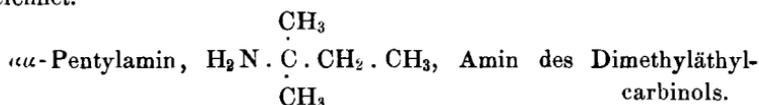
turformel der Verbindung entsprechen. Um dieser Forderung zu entsprechen und die Structurformeln der isomeren aliphatischen Verbindungen, zunächst der Amine, einander vergleichbar zu machen, werden wir ihre Formeln in der Art schreiben, dass in ihnen die Seitenketten als einzige Veränderliche auftreten. Als erstes Glied der Kette lassen wir immer die Amidogruppe auftreten, das letzte Glied der Kohlenstoffkette bildet immer die Methylgruppe. Um die Stellung der Seitenketten in der Hauptkette anzugeben, werden die Kohlenstoffatome der Hauptkette, an welchen die Seitenketten haften, durch griechische Buchstaben bezeichnet. Das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist dasjenige, welches mit dem Stickstoffatom der Amidogruppe verbunden ist; diesem  $\alpha$ -Atom entspricht die  $\alpha$ -Seitenkette — in unserem Fall die Methylgruppe  $\text{CH}_3$  — und die isomere Ordnung der Amine mit solcher Seitenkette wird als  $\alpha$ -Ordnung bezeichnet. Das  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Hauptkette ist dem  $\alpha$ -Atom nächstliegend, ihm entspricht die  $\beta$ -Seitenkette, welche die  $\beta$ -Ordnung der Amine charakterisirt u. s. w. An dem Beispiel der Pentylamine wollen wir das Gesagte in Structurformeln wiedergeben:



Befindet sich bei dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom die Aethylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  als Seitenkette, so wird das Amin als  $\alpha'$  bezeichnet.



Zwei Seitenketten werden durch zwei griechische Buchstaben wiedergegeben. Sind die beiden Ketten mit einem Kohlenstoffatom verbunden, so wird diese Lage der Seitenketten an der zweimaligen Wiederholung desselben Buchstaben erkannt. Haften die Seitenketten an verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette, so werden sie durch zwei, den betreffenden Kohlenstoffatomen zugehörige Buchstaben bezeichnet.



Diese Andeutungen der Nomenclatur der isomeren aliphatischen Verbindungen werden genügen, um auch in complicirteren Fällen das

Richtige zu treffen, und wir gehen zu der Beschreibung der Experimentaluntersuchung über.

Die Versuchsbedingungen der Umsetzung der primären Amine mit Bromallyl waren die nämlichen, wie bei meinen früheren Versuchen mit Aminen<sup>1)</sup>; 2 Moleküle Amin und 1 Mol. Bromallyl treten in Wechselwirkung bei 15-facher Verdünnung mit Benzol und bei 100°. Aus den Versuchsdaten wird die Constante:

$$k = \log \frac{A - \frac{x}{2}}{A - x} \cdot \frac{1}{t}$$

berechnet. Alle Einzelheiten der Versuche sind in einer ausführlicheren Abhandlung im Journal der russischen Physiko-chemischen Gesellschaft<sup>2)</sup> beschrieben; in der vorliegenden Abhandlung werden nur die allgemeinen Resultate der Arbeit gegeben und besprochen.

Zur Untersuchung gelangten: Methylamin, Aethylamin, die beiden Propylamine, alle vier Butylamine, sechs Pentylamine und Heptylamin. Die gefundenen Geschwindigkeitsconstanten der Umsetzung dieser Amine mit Bromallyl sind in der folgenden Tabelle (S. 2778) gegeben.

Wir wollen die erhaltenen Resultate unter folgenden Abschnitten besprechen: 1. die Bildung der Kohlenstoffkette; 2. die Eigenschaften der offenen Kohlenstoffkette sowie der Hauptkette; 3. Einfluss der Seitenketten auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Bildung dieser verschiedenen Kohlenstoffketten, kann durch regelmässig verlaufende, eigenthümliche Veränderungen der Geschwindigkeitsconstanten gekennzeichnet werden, da alle diese Prozesse unter Verlust an Umsetzungsgeschwindigkeit vor sich gehen.

1. Die Bildung einer Kohlenstoffkette, wobei die Kohlenstoffatome durch einfache Bindung verkettet werden, geschieht unter starker Geschwindigkeitserniedrigung, was aus dem Vergleich der Geschwindigkeitsconstante des Methylamins mit derjenigen des Aethylamins zu sehen ist:

	K
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$	8302.
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	3807.

Die Constante des Aethylamins ist um mehr als die Hälfte kleiner, als die des Methylamins. Ist einmal die kleinste Kette entstanden, so ist deren Verlängerung zur Hauptkette, wie wir sehen werden, unter verhältnissmässig unbedeutendem Geschwindigkeitsverlust zu erreichen. Bevor wir aber die Eigenschaften der Hauptkette studiren, wollen wir ein Merkmal der offenen Kohlenstoffketten angeben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 2.

<sup>2)</sup> J. d. russischen ph.-chem. Gesellschaft 29, 444.

Tabelle I.

	Methylamin	Aethylamin	Propylamin	Butylamin	Pentylamin	Heptylamin
$\gamma$	$H_2N \cdot CH_3$	$8302 H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_3$	$3807 H_2N \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$	$3788 H_2N \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$	$3886 H_2N \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$	$3790 H_2N \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$
$\beta$				$H_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$2759 H_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$2985 H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>
$\alpha$		$H_2N \cdot CH \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$1257 H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$1240 H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$1189 H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	
$\alpha$				$H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$672 H_2N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
$\alpha\beta$				$H_2N \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	$586 H_2N \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	
$\beta\beta$				$H_2N \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$---$	
$\alpha\alpha$		$CH_3$ $H_2N \cdot C \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$314 H_2N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>	$270 H_2N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_3$ CH <sub>3</sub>		

2. Die offene Kohlenstoffkette der Amine wird dadurch gekennzeichnet, dass, ungeachtet der verschiedenen Zusammensetzung oder ihrer verschiedenen Structur, für ein und dasselbe Amin die Geschwindigkeitsconstante bei dem Versuche mit Brommethyl immer einige Male grösser ist, als die mit dem Bromallyl erhaltene Constante. Indem ich auf meine letzte Abhandlung verweise, in welcher viele solcher Beispiele untersucht worden sind, führe ich nur die folgenden vier an, bei denen die angewandten Amine am meisten der Structur nach sich unterscheiden:

	Constante mit $\text{CH}_3\text{Br}$	Constante mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , Methylamin . . . . .	31910	8302
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Propylamin . . . . .	15215	3783
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , secund. Butylamin . . . . .	5091	1200
$\text{CH}_3$		
$\text{CH}_3$		
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , tert. Butylamin . . . . .	1822	314
$\text{CH}_3$		

Wie gesagt, diese Beziehungen sind für die aliphatischen Amine bezeichnend, denn bei den aromatischen Amidoverbindungen, bei welchen die Amidogruppe an dem Kohlenstoffatom im Benzolkerne sitzt, werden wir gerade das Gegentheil beobachten.

3. Die Hauptkette und ihre Eigenschaften. Ist die Bildung der kleinsten offenen Kohlenstoffkette zu Stande gekommen, so erfolgt ihre Verlängerung unter geringem Geschwindigkeitsverlust. Wir wollen zunächst die Geschwindigkeitsconstanten der primären Amine normaler Structur betrachten, die ausser der Hauptkette keine Seitenketten haben, und mit dem Aethylamin, dem ersten Amin, welches überhaupt eine Kette enthält, anfangen. Folgende Zusammenstellung zeigt die Constanten der untersuchten normalen Amine an.

	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3807
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3783
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3886
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3790
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3537.

Die normalen Amine bilden eine gut charakterisirte, homologe Ordnung: die Geschwindigkeitsconstanten sind hier die grössten unter allen primären Aminen und untereinander nahezu gleich, oder, vielleicht richtiger, mit steigendem Molekulargewichte wird die Constante der normalen Amine unbedeutend kleiner. Die Grösse der Constante (3600—3800) giebt ein Merkmal ab, um die normalen Amine zu erkennen. Sie zeigt ferner, dass die Verlängerung der Hauptkette durch die hinzutretende Methylgruppe  $\text{CH}_3$  einen kleinen Einfluss ausübt.

Dieses letztere Verhalten ist ein Merkmal der Hauptkette: wir treffen es bei allen Ordnungen der isomeren Amine. Um dieses zu beweisen, geben wir folgende Geschwindigkeitsconstanten der  $\alpha$ -Amine und der  $\alpha\alpha$ -Amine.

$\alpha$ -Amine	k	$\alpha\alpha$ -Amine	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$	1257	$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$	
$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$		$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$	314
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1200	$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$	
$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$		$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$	
$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1189	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	270
$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$		$\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_3$	

Diese Zusammenstellung zeigt, dass, wenn einmal die kleinste Kette, die für die isomere Ordnung bezeichnend ist, entstanden ist, die Verlängerung der Hauptkette ohne nennenswerthen Geschwindigkeitsverlust vor sich geht. Dieses hat zur Folge, dass wir die Constanten jeder isomeren Ordnung der Amine mit höherer Kohlenstoffatomzahl vorhersagen können, wenn wir die Geschwindigkeitsconstante eines einzigenamins derselben Ordnung mit kleinerer Kohlenstoffatomzahl wissen. Es ergibt sich ferner, dass, wie die normalen Amine durch die Constante 3800 gekennzeichnet werden, so die  $\alpha$ -Amine die Geschwindigkeitsconstante 1200 und die  $\alpha\alpha$ -Amine die Constante 290 haben. Wir kommen zu dem wichtigen Schluss, dass alle Ordnungen isomerer Amine eine ihrer Structur entsprechende constante Umsetzungsgeschwindigkeit haben. Nach dem oben Gesagten würden die  $\gamma$ -Amine, wie aus der Tabelle ersichtlich, eine Constante von etwa 3000 haben, die  $\beta$ -Amine von 2700, die  $\alpha\beta$ -Amine etwa 600 u. s. w. Die Bestimmung der Geschwindigkeitsconstante der Umsetzung der primären Amine mit Bromallyl kann also zur Bestimmung der Structur ihrer Kohlenstoffkette dienen.

Wir haben somit die Bildung der Hauptkette und ihre wichtigste Eigenschaft erforscht. Eine andere, ihr zugehörige Eigenschaft wird uns die Betrachtung des Einflusses der Seitenketten geben, welche die oben gegebenen Grössen der Constanten der isomeren Ordnungen der Amine reguliren.

4. Die Seitenketten und ihr Einfluss auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Amine verschiedener isomerer Ordnungen, ausser der Hauptkette, enthalten Ketten mit verschiedenem Kohlenstoffskelett, deren Bildung und Eigenschaften wir durch die oben angewandte Methode erforschen können. In dem System unserer Formeln für die isomeren Amine ist die Verschiedenheit des Kohlenstoffskeletts durch die Seitenketten bedingt, welche in verschiedener Zahl an die Kohlenstoffatome der Hauptkette sich anschmiegen.

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass alle Ordnungen der isomeren Amine kleinere Geschwindigkeitsconstanten aufweisen, als die Ordnung der Amine normaler Structur. Die Seitenketten, sobald sie sich mit den Kohlenstoffatomen der Hauptkette verketten, drücken die Umsetzungsgeschwindigkeit herab. Wie die Bildung der kleinsten Kohlenstoffkette überhaupt (s. oben), so ist auch die Bildung der kleinsten Seitenkette nur unter Geschwindigkeitsverlust zu erreichen. Eine solche Bildung der Seitenkette, nämlich unter Verlust der Geschwindigkeit, ist für die aliphatischen Amine charakteristisch und zeigt an, dass in diesen Verbindungen die Structur der Hauptkette, also die einfache Bindung der Kohlenstoffatome, d. h. die Verbindung eines jeden Kohlenstoffatoms mit je zwei Atomen Wasserstoff, dieser Kette die Befähigung giebt, Amine mit grösstmöglicher Umsetzungsgeschwindigkeit zu bilden.

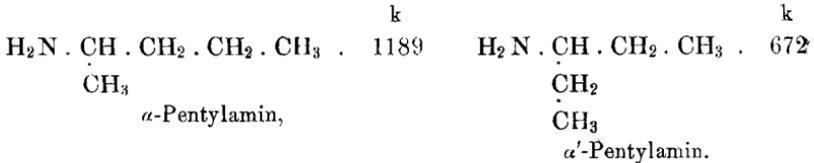
Wie gesagt, wird die Umsetzungsgeschwindigkeit durch den Eintritt der Seitenketten erniedrigt. Das Decrement der Geschwindigkeit erfolgt höchst regelmässig im Verhältniss zur Zahl der Seitenketten und ihrer Entfernung von der Amidogruppe. Am kleinsten ist das Decrement der Geschwindigkeit, wenn nur eine Seitenkette in der Hauptkette vorhanden ist und mit dem in grösster Entfernung von der Amidogruppe sich befindenden Kohlenstoffatom verbunden ist. Bei der Annäherung zur Amidogruppe wird der Einfluss der Seitenkette immer grösser und erreicht in der  $\alpha$ -Stellung das Maximum. Folgende Zusammenstellung bezeugt das Gesagte.

Norm. Amine	k	$\alpha$ -Amine	k
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$	3783	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$	1257
		$\text{CH}_3$	
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	3886	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1200
		$\text{CH}_3$	
$\text{H}_2\text{N} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$	3790	$\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	1189
		$\text{CH}_3$	
$\beta$ -Amine		$\gamma$ -Amine	
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$	2759	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CH}_3$	2985
$\text{CH}_3$		$\text{CH}_3$	

Diese Zusammenstellung zeigt recht deutlich, wie der Einfluss der Seitenkette auf das Decrement der Geschwindigkeitsconstante mit der Entfernung von der Amidogruppe immer schwächer wird. Da die normalen Amine eine an Grösse wenig veränderliche Geschwindigkeitsconstante aufweisen, so folgt hieraus, dass die Verkettung der Seitenkette mit dem Kohlenstoffatom der Hauptkette, je nach der Lage des letzteren in der Kette, mit einem verschiedenen, aber für ein und dasselbe Kohlenstoffatom constanten Geschwindigkeitsverlust erfolgt. Bei der Verkettung der Seitenkette mit dem  $\alpha$ -Kohlenstoff-

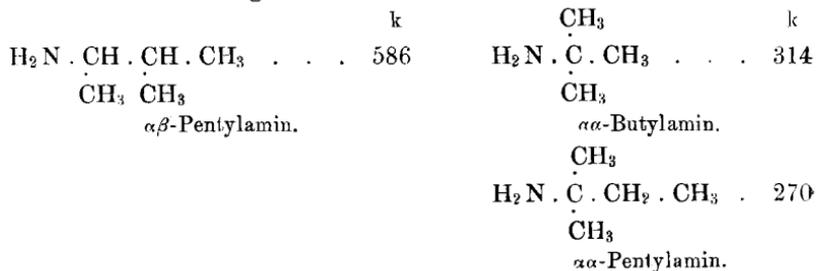
atom ist das Decrement der Geschwindigkeit = 2600; für das  $\beta$ -Kohlenstoffatom ist es gleich 1100, für das  $\gamma$ -Atom 800 Einheiten u. s. w.

In allen oben besprochenen Fällen finden wir als Seitenkette ausschliesslich die Methylgruppe  $\text{CH}_3$ . Nur eine einzige Verbindung mit einer grösseren Seitenkette, nämlich mit der Aethylgruppe  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , in  $\alpha$ -Stellung zur Amidogruppe gelegen, wurde bis jetzt untersucht und zwar mit folgendem Resultat:



Bei dem Vergleich mit  $\alpha$ -Pentylamin übt die grössere Seitenkette in  $\alpha'$ -Pentylamin ein grösseres Decrement der Geschwindigkeit aus. In wie weit man diese Eigenschaft der längeren Seitenkette verallgemeinern darf, mag wegen Mangel an Daten dahingestellt bleiben.

Wir gehen zu den Aminen mit zwei Seitenketten über. Zwei solche Ketten können mit einem oder mit verschiedenen Kohlenstoffatomen der Hauptkette verbunden sein. In beiden Fällen beobachten wir ein neues Decrement an der Umsetzungsgeschwindigkeit: das Decrement ist kleiner, sobald die beiden Seitenketten mit verschiedenen Kohlenstoffatomen, als wenn sie mit einem Kohlenstoffatom verkettet sind. Die  $\alpha\alpha$ -Amine, d. i. die Amine der tertiären Alkohole haben die kleinsten Geschwindigkeitsconstanten unter den Aminen.



Es ist zu erwarten, dass auch bei den Aminen mit mehreren Seitenketten, die Entfernung der letzteren von der Amidogruppe sich an der Geschwindigkeitsconstante ebenso fühlbar machen wird, wie es schon bei der Besprechung des Einflusses einer Seitenkette gezeigt worden ist.

Obgleich keine Amine mit drei Seitenketten zur Untersuchung gelangten, ist es möglich, schon jetzt alle Aenderungen der Geschwindigkeitsconstante vorherzusagen, die in diesem Falle eintreten würden, da die oben dargelegten Beobachtungen uns erlauben, eine vollständige Theorie des Einflusses der Structur der Kohlenstoffkette auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Amine mit dem Bromallyl zu ent-

wickeln. Die Hauptzüge dieser Theorie sind schon weiter oben gegeben, und wir wollen jetzt ihre Anwendung zur Untersuchung der Umsetzungsgeschwindigkeit bei den anderen Reactionen der aliphatischen Verbindungen prüfen. Zur Zeit kann ich für diesen Zweck nur meine früheren Versuche<sup>1)</sup> über die Esterificirungsgeschwindigkeit der aliphatischen Alkohole verwenden.

II. Die Esterificirungsconstanten der aliphatischen Alkohole sind in folgender Tabelle II enthalten, in welcher die Formeln der isomeren Alkohole, in der oben bei den Aminen erörterten Weise bezeichnet sind.

Tabelle II.

Geschwindigkeitsconstanten der Esterification der aliphatischen Alkohole.

	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohole
$\alpha$	HO . CH <sub>3</sub> 11180	HO . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 5420	HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 4800 HO . CH . CH <sub>3</sub> 1480 CH <sub>3</sub>
	Butylalkohole	Heptylalkohol	Caprylalkohol
$\beta$	HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> . CH <sub>3</sub> 4650 HO . CH <sub>2</sub> . CH . CH <sub>3</sub> 4010 CH <sub>3</sub>	HO . [CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> . CH <sub>3</sub> 3930	
$\alpha$	HO . CH . CH <sub>2</sub> . CH <sub>3</sub> 1230 CH <sub>3</sub>		HO . CH . [CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> . CH <sub>3</sub> 916 CH <sub>3</sub>
$\alpha\alpha$	HO . C . CH <sub>3</sub> 91 CH <sub>3</sub>		

Bei der Betrachtung dieser Tabelle finden wir, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit der Alkohole mit Essigsäureanhydrid dieselben Gesetzmässigkeiten aufweist, wie die Umsetzungsgeschwindigkeit der primären Amine mit Bromallyl. Die Bildung der kleinsten Kohlenstoffkette erfolgt unter starkem Geschwindigkeitsverlust (Methylalkohol 11180, Aethylalkohol 5420). Die mit einer Hauptkette versehenen normalen primären Alkohole haben die grössten Constanten (5400 bis 4000). Die Alkohole, die ausser der Hauptkette Seitenketten aufweisen, haben kleinere Geschwindigkeitsconstanten, deren Grösse mit der Zahl der Seitenketten und deren Entfernung von der Hy-

<sup>1)</sup> Journ. phys. Chem.

droxylgruppe der Alkohole dieselben Beziehungen zeigt wie bei den Aminen. Um die Analogie vollständig zu machen, erübrigt es noch, die Esterificirungsconstante der isomeren Pentylalkohole zu bestimmen, was in Bälde geschehen wird.

**485. N. Menschutkin: Ueber die Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen.**

(Eingegangen am 18. November.)

In der vorhergehenden Abhandlung haben wir gezeigt, dass die Grösse der Geschwindigkeitsconstanten der Esterification der isomeren Alkohole, sowie der Einwirkung von Bromallyl auf die isomeren aliphatischen Amine von folgenden Factoren abhängig ist:

1. von der Länge der Hauptkette;
2. von der Anzahl der Seitenketten und, wenn deren Zahl zwei oder grösser als zwei ist, ob sie mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen verkettet sind;
3. von der Entfernung der Seitenketten von der Hydroxylgruppe der Alkohole oder der Aminogruppe der Amine, wenn wir die Formeln so schreiben, dass in ihnen die Seitenketten als einzige Variable auftreten.

Wir wollen zeigen, dass die nämlichen Regeln die Siedetemperaturen der isomeren aliphatischen Verbindungen beherrschen. An den Siedepunkten der isomeren Verbindungen der aliphatischen Reihe ist es am wahrscheinlichsten, den Zusammenhang dieser Eigenschaft mit der Structur des Kohlenstoffskeletts zu ergründen, da bekanntlich die Verbrennungswärmen und die Brechungsindices der isomeren Verbindungen gleich sind und ihre Molekularvolumina sich nur unbedeutend ändern.

Zunächst wenden wir uns zur Betrachtung der Siedepunkte der aliphatischen Alkohole und wählen die Pentylalkohole als einen, der Structur nach, schon etwas complicirten Fall aus. Der Theorie nach sind 8 Pentylalkohole möglich, die alle bekannt sind. Ihre Siedepunkte sind in der Tabelle I gegeben; sie sind aus dem Handbuch von F. Beilstein genommen, um den Vorwurf einer Adaptation der Siedepunkte zu den Regeln zu umgehen. Die letzteren ergeben sich von selbst, wenn wir die Formeln dieser acht Alkohole in der Weise schreiben, dass die Gruppe OH und die Gruppe CH<sub>3</sub> an den Enden der Hauptkette zu stehen kommt, somit die Isomerie nur durch die Zahl der Seitenketten und ihre Lage in der Hauptkette bedingt ist. Die Bezeichnung der Ordnungen der isomeren Verbindungen durch griechische Buchstaben war in der vorhergehenden Abhandlung erörtert.