

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.

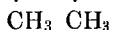
Zunächst wenden wir uns zur Betrachtung der Siedepunkte der aliphatischen Alkohole und wählen die Pentylalkohole als einen, der Structur nach, schon etwas complicirten Fall aus. Der Theorie nach sind 8 Pentylalkohole möglich, die alle bekannt sind. Ihre Siedepunkte sind in der Tabelle I gegeben; sie 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 CH₃ 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.

der folgenden Tabelle sind diese 14 Hexylalkohole nach der Zahl der Seitenketten und deren Entfernung vom Hydroxyl geordnet.

Tabelle II.
Siedepunkte der Hexylalkohole.

δ	HO . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₃	157.2 ^o
	HO . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₃	150 ^o
γ	HO . CH ₂ . CH ₂ . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₃	152—153 ^o
β	HO . CH ₂ . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₂ . CH ₃	146.8 ^o
β'	HO . CH ₂ . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$. CH ₂ . CH ₃	139—143 ^o
α	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₃	136 ^o
α'	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₂ . CH ₃	135 ^o
$\alpha\gamma$	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₃	131 ^o
$\alpha\beta$	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₃	134 ^o
$\alpha'\beta$	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₃	127.5 ^o
$\alpha\alpha$	HO . $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₂ . CH ₃	123 ^o
$\alpha\alpha'$	HO . $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₂ . CH ₃	123 ^o
$\alpha\beta\beta$	HO . $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₃	121 ^o
$\alpha\alpha\beta$	HO . $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$. CH ₃	117 ^o

Der complexen Structur ungeachtet, sowie der Erscheinung der drei Seitenketten, zeigen die Hexylalkohole, den $\alpha\beta$ -Hexylalkohol, $\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, ausgenommen, dieselben Regelmässigkeiten



wie die Pentylalkohole. Woher die Ausnahme bei dem $\alpha\beta$ -Hexylalkohol erfolgt, kann vorerst bis zur neuen Untersuchung dieses Alkohols nicht ermittelt werden. Sind die Siedepunkte der diesem Alkohol in der Tabelle höher stehenden Alkohole richtig bestimmt, so sollte der $\alpha\beta$ -Hexylalkohol nicht bei 134° , sondern etwa bei 130° bis 131° sieden. Wie man sieht, ist der Unterschied ein geringer.

Ehe wir weiter gehen, möchten wir angeben, warum wir die Ermittlung der Regelmässigkeiten der Siedepunkte der isomeren aliphatischen Verbindungen mit der Betrachtung der Siedepunkte der Alkohole begonnen haben. Diese Verbindungen erweisen sich für unseren Zweck als die vortheilhaftesten, denn bei ihnen ist die Amplitude der Siedetemperatur, d. i. das Intervall zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Siedepunkte der Isomeren, die grösste. Die Amplitude der Siedetemperatur der isomeren Alkohole ist nicht nur die grösste, sondern sie wächst noch mit dem Molekulargewicht der isomeren Alkohole, wie es die folgende Zusammenstellung der Amplitude der Siedepunkte einiger isomerer Alkohole beweist.

Alkohole C ₃	Sdp.	Alkohole C ₆	Sdp.
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	97.4 ⁰	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$	157.2 ⁰
$\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	81.3 ⁰	$\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	117.0 ⁰
CH_2		$(\text{CH}_3)_2$	
Amplitude = 16.1 ⁰		Amplitude = 40.2 ⁰	
Alkohole C ₄	Sdp.	Alkohole C ₇	Sdp.
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}_3$	117.5 ⁰	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$	175.5 ⁰
$\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	82.9 ⁰	$\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$	131.0 ⁰
Amplitude = 34.6 ⁰		$(\text{CH}_3)_2$	
Alkohole C ₅	Sdp.	Amplitude = 44.5 ⁰	
$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3$	137.0 ⁰		
$\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	101.6 ⁰		
$(\text{CH}_3)_2$			
Amplitude = 35.4 ⁰			

Das Anwachsen der Amplitude der Siedetemperatur mit der Zunahme des Molekulargewichts der Alkohole ist auch aus theoretischen Gründen zu erwarten. In den letztgegebenen Zusammenstellungen enthalten die ersten Zeilen die primären Alkohole mit normaler Structur der Hauptkette, welche eine homologe Differenz der Siede-

punkte = 20° aufweisen. In den zweiten Zeilen finden wir die tertiären Alkohole aufgeführt, bei denen eine der Ketten immer mit verschiedener Structur auftritt; für solche Alkohole ist die Differenz von einer Reihe der Alkohole zur andern nur 14–15°. Es wird also bei der Zunahme des Molekulargewichts der Alkohole die Amplitude der Siedetemperatur etwa um 5–6° anwachsen müssen.

Nachdem wir die Siedetemperatur der Alkohole etwas ausführlicher betrachtet haben, können wir zeigen, dass dieselben Regeln ganz allgemein die Siedepunkte der Verbindungen der Formel:



beherrschen. Zum Beweise werden wir in der folgenden Tabelle III wiederum verschiedene Verbindungen mit C₅ und C₆ nach ihrer Siedetemperatur studiren. Als Beispiele der Verbindungen mit C₅ wollen wir solche Derivate der isomeren Pentylalkohole betrachten, bei denen die Amplitude der Siedetemperatur noch gross genug ist. Von den Verbindungen mit C₆ führen wir die Siedepunkte der isomeren Capronsäuren an. Von den Aldehyden ist zur Zeit keine Gruppe der Isomeren vollständig auf ihre Siedepunkte untersucht.

Tabelle III.

		Pentylverbindungen			Capron- säuren X=CO.OH
		Jod- hydrine X=J	Essigester X=O.CO.CH ₃	Amine X=NH ₂	
γ	X.CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	155.4 ⁰	148.4 ⁰	104 ⁰	205 ⁰
	X.CH ₂ .CH ₂ .CH. CH ₃	148.2 ⁰	138.6 ⁰	95 ⁰	199.7 ⁰
β	X.CH ₂ .CH. CH ₃ .CH ₂ .CH ₃	145 ⁰	141.6 ⁰	—	196 ⁰
α	X.CH. CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	144.5 ⁰	134 ⁰	91.5 ⁰	193 ⁰
α'	X.CH. CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	144.5 ⁰	132 ⁰	91 ⁰	190 ⁰
αβ	X.CH. CH ₃ .CH. CH ₃ .CH ₃	138 ⁰	125 ⁰	84 ⁰	189–191 ⁰
ββ	X.CH ₂ .C. CH ₃ .CH ₃	—	125 ⁰	82 ⁰	—
αα	X.C. CH ₃ .CH ₂ .CH ₃	127.5 ⁰	124 ⁰	78.5 ⁰	187 ⁰

Nur die Siedetemperaturen der Pentylamine waren von mir unter gleichen Bedingungen bestimmt: sie zeigen sehr schön dieselbe Regelmässigkeit der Siedetemperaturen wie die Alkohole. Alle anderen Siedepunkte der Tabelle sind dem Handbuch von F. Beilstein entnommen. Mit einer Ausnahme (des Essigesters des optisch-activen Amylalkohols), welche kaum der Besprechung bedürftig ist, finden sich wiederum dieselben Regelmässigkeiten in den Siedepunkten.

Die Function der aliphatischen Verbindung übt somit keinen Einfluss auf die durch die Structur der Kohlenstoffkette bedingten Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen der isomeren aliphatischen Verbindungen aus. Die Function erweist sich aber von grosser Bedeutung für die Amplitude der Siedetemperatur der Isomeren: bei den Jodüren der Pentylalkohole ist die Amplitude = 27° , bei den Estern und Pentylaminen ist sie = 25° , bei den Capronsäuren beträgt die Amplitude nur 17° , und dessen ungeachtet fügen sich diese Säuren denselben Regeln.

Ist die Function der aliphatischen Verbindung für die vom Kohlenstoffatom abhängigen Siedepunktregelmässigkeiten ohne Belang, wenn man X in der allgemeinen Formel:



beliebig ändern kann, so ist auch auf dem anderen Ende der Kette das Glied Methyl nicht nothwendig, und wir haben somit die Regelmässigkeiten der Siedepunkte für alle isomeren Verbindungen, die sich von der allgemeinen Formel:



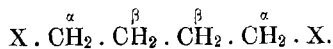
ableiten, entwickelt.

Liegen isomere Verbindungen vor, welche als Endglieder der Kette zwei gleiche X haben, also sich von der allgemeinen Formel:



ableiten, so ist aus dem soeben Gesagten zu folgern, dass auch sie dieselben Regelmässigkeiten der Siedepunkte aufweisen müssen; indessen, da in diesem Falle die Kohlenstoffatome der Kette paarweise gleich sich erweisen, so werden wir auch diese Kette einer näheren Betrachtung unterziehen.

Enthält die Kette $\underline{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_2 \cdot \underline{X}$ eine gerade Zahl der Kohlenstoffatome, so theilt eine Linie, die man sich durch die Mitte der Kette gezogen denkt, die letztere in zwei identische Abschnitte. In diesem Falle erscheinen alle Kohlenstoffatome paarweise einander gleich und müssen durch dieselben griechischen Buchstaben bezeichnet werden, wie das folgende Beispiel zeigt:



Bei ungerader Zahl der Kohlenstoffatome der Kette, theilt das Mittelglied derselben ebenfalls in zwei identische Abschnitte, in welchen die Kohlenstoffatome, wie im vorhergehenden Fall auch paarweise einander gleich sind. Dass die isomeren Verbindungen, die sich von solchen Ketten ableiten, dieselben Regelmässigkeiten wie die früher erörterten Ketten vorweisen, sieht man an den Dibrombutanen (Butylenbromüren) und den ihnen entsprechenden Butylenglycolen, deren Siedepunkte in den beiden ersten Spalten der Tabelle IV gegeben sind.

Tabelle IV.

		Butylen- bromüre X = Br	Butylen- glykole X = OH	Hexane X = CH ₃
β	X . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . CH ₂ . X	188—190 ⁰	—	71 ⁰
	X . CH ₂ . CH . CH ₂ . X CH ₃	unbekannt		69 ⁰
α	X . CH . CH ₂ . CH ₂ . X CH ₃	174.5 ⁰	204 ⁰	62 ⁰
α'	X . CH . CH ₂ . X CH ₂ CH ₃	165—166 ⁰	195 ⁰	64 ⁰
$\alpha\alpha$	X . CH . CH . X CH ₃ CH ₃ CH ₃	158 ⁰	184 ⁰	58 ⁰
α^2	X . C . CH ₂ . X CH ₃	148—149 ⁰	177 ⁰	43—48 ⁰

Die Tabelle zeigt, dass auch bei diesen Verbindungen die Siedetemperatur mit dem Erscheinen der Seitenketten sich regelmässig erniedrigt mit der Zahl der Seitenketten, mit deren Verkettung mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen und schliesslich mit ihrer Annäherung an X. Nach diesen Erörterungen dürfte das noch unbekanntes β -Dibrombutan Br . CH₂ . CH . CH₂ . Br etwa bei 181—182⁰ sieden. Das

CH₃

vorgelegte Material ist ungenügend, um aus demselben weitere Schlüsse ziehen zu können, und wir haben dasselbe nur vorgeführt, um die Anwendbarkeit unserer Regelmässigkeiten auf die Grenzkohlenwasserstoffe zu zeigen. Die Siedepunkte der letzteren sind gleichfalls wenig bekannt, und wir begnügen uns mit den Hexanen, deren Siedetemperaturen in der dritten Spalte der Tabelle IV gegeben sind.

Die erörterte Methode, die Regelmässigkeiten der Siedetemperaturen der isomeren Verbindungen systematisch zu erforschen, kann bei allen

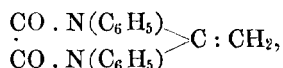
möglichen Ketten angewandt werden; wegen Mangels an experimentellen Daten ist dieses aber zur Zeit nicht durchführbar. Auf diese Regelmässigkeiten der Siedepunkte der aliphatischen Verbindungen wurde ich durch ganz analoge Regelmässigkeiten in den Geschwindigkeitsconstanten der isomeren aliphatischen Verbindungen geführt, so dass wir in diesem Fall deutlich den innigen Zusammenhang erkennen können, welcher zwischen der Structur der chemischen Verbindungen und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften besteht.

St. Petersburg, October 1897.

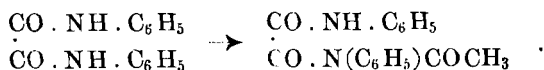
486. H. v. Pechmann: Ueber Vinylidenoxanilid.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 15. November.)

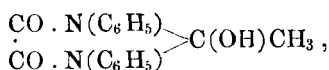
Der kürzlich erwähnte Glyoxim-*N*-phenyläther¹⁾ liefert — wie demnächst ausführlich mitgetheilt wird — beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid eine schön krystallisirende Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel,



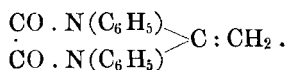
zukommt, wonach sie Oxanilid ist, in dem die beiden Imidwasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical : C : CH₂ ersetzt sind. Wenn diese Auffassung zutrifft, sollte dieselbe Verbindung auch aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellt werden können. Dies ist nun wirklich der Fall, und die Reaction ist wohl folgendermaassen zu erklären. Zunächst wird ein Imidwasserstoff durch Acetyl vertreten:



Dann wandert das Wasserstoffatom der anderen Imidgruppe an den Sauerstoff des Acetyles, wobei ein Fünfring geschlossen wird:



und schliesslich entsteht unter Wasserabspaltung:



Der Körper ist nach vorstehender Formel ein Glyoxalinderivat und zwar Substitutionsproduct des Tetrahydroglyoxalins, sodass er als

¹⁾ Diese Berichte 30, 2462.