

**464. Arthur Michael und Karl Wolgast:
Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und
Geschwindigkeit der Esterifikation.**

[3. Mitteilung über die Natur der »sterischen Hinderung«¹⁾]

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Die in der Überschrift gegebene Frage ist bekanntlich eingehend von Menschutkin²⁾ untersucht worden, welcher aus seinen Versuchsergebnissen schloß, daß die primären Carbinole fast die gleiche Geschwindigkeit aufweisen, mit Ausnahme des Methylalkohols, welcher einen bedeutend höheren Wert zeigt. Im Vergleich zu den primären zeigen die sekundären durchgehends eine viel kleinere Reaktionsfähigkeit; und in dieser Gruppe tritt ein konstitutiver Einfluß weit deutlicher hervor als bei den primären, da sich die Geschwindigkeit bei jedem der untersuchten Alkohole änderte. Weit langsamer noch als die sekundären esterifizieren sich die tertiären Alkohole. Bei diesen ließen sich keine exakten Zahlen geben, da sie und ihre Ester, wie Menschutkin³⁾ hervorhebt, unter den innegehaltenen Bedingungen teilweise in Alkylene, Wasser und Säure zerfallen. Obwohl diese Beziehungen heute noch als richtig gelten, sind sie keineswegs einwandfrei begründet. Menschutkin erhitzte äquimolekulare Mengen von Carbinol und Essigsäure auf 154° und nahm als »Anfangsgeschwindigkeit« diejenige Alkoholmenge an, die in Prozenten zur angewandten Quantität in der ersten Stunde esterifiziert wurde. Bei den primären Alkoholen beträgt diese »Anfangsgeschwindigkeit« ca. zwei Drittel der Zahl, welche die Esterifikationsgrenze darstellt, ca. 67 %. Da sich bei diesen Versuchen mit primären Alkoholen Wasser reichlich gebildet hätte, so stellen die Menschutkinschen »Anfangsgeschwindigkeiten« weder relative Esterifikationsgeschwindigkeiten dar, noch sind sie denselben proportional, sondern sie drücken nur die Tatsache aus, daß unter den Bedingungen schon nach einer Stunde sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Alkohol, Wasser, Säure und Ester eingestellt hat, welcher sich bei weiterem Verlauf annähernd gleichmäßig ändert.

Bei den Versuchen mit sekundären Alkoholen ist die nach einer Stunde gebildete Estermenge und damit auch die Wassermenge nur etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ so groß als bei den betreffenden primären Alkoholen. Offenbar übt das entstandene Wasser hier einen entsprechend kleineren Einfluß auf die Esterifikationsgeschwindigkeit aus, und die wahren

¹⁾ Diese Berichte **42**, 310, 317 [1909].

²⁾ Ann. chim. phys. [5] **20**, 289.

³⁾ Diese Berichte **15**, 2512 [1882].

Geschwindigkeiten, wie sie durch die konstitutionelle Verschiedenheit der Alkohole bedingt wird, kommt hier besser zum Vorschein¹⁾).

In den von Menschutkin ermittelten Beziehungen lag anscheinend eine sehr wichtige Bestätigung der sogenannten »sterischen Hinderung« vor, d. h. der Annahme, daß die Erschwerung der Reaktion im wesentlichen auf die »Raumerfüllung« derjenigen Kohlenwasserstoffgruppe zurückführbar ist, welche bei der Ersetzung von Wasserstoff im Methylalkohol direkt an dessen Kohlenstoff gebunden wird. Durch diese Hypothese findet offenbar der bedeutende Abfall der Geschwindigkeit beim Übergang von Methylalkohol zum Äthylalkohol und die fast gleich große Geschwindigkeit der dem letzteren homologen Alkohole eine einfache Erklärung, ebenso wie auch die Wiederkehr der Erscheinung beim Übergang von den primären zu den sekundären und von diesen zu den tertiären Carbinolen.

Der eine von uns²⁾ hat vor kurzem nachgewiesen, daß bei organischen Säuren »der Einfluß der Atome im Substituenten bei der Veresterung auf ihrer chemischen Natur beruht, die je nach der Stellung der Carboxylgruppe mit verschiedener Stärke zum Ausdruck kommt«³⁾, und daß die Annahme eines Einflusses der »Raumerfüllung« der Atome selbst bei der Veresterung der aromatischen Säuren⁴⁾ unhaltbar ist. Wegen der Unsicherheit, die den Schlüssen aus Menschutkins Untersuchung anhaftet, beschlossen wir, die Frage nach der Beziehung zwischen Struktur und Esterifikationsgeschwindigkeit der Carbinole von neuem zu untersuchen, speziell mit Rücksicht darauf, ob in diesem Falle die sogenannte »sterische Hinderung« haltbar ist. Zu diesem Zweck schien uns die Trichlor-essigsäure besonders geeignet, einerseits, weil sie sich als starke Säure mit Ammoniak, das nach Reicher⁵⁾ wenig verseifend auf den entstandenen Ester wirkt, genügend scharf titrieren läßt, andererseits, weil sie nach Versuchen mit Äthylalkohol von Lichty⁶⁾ bei 80° sehr schnell, und nach Goldschmidt⁷⁾ sogar bei 25° meßbar schnell esterifiziert wird. Dadurch, daß wir die Versuche bei 25° ausführten, ist der von Menschutkin bei höherer Temperatur beobachtete Zerfall der tertiären Ester in

¹⁾ Hätte Menschutkin bei den primären Alkoholen die Esterifikationsgeschwindigkeit nach 10 Minuten, anstatt nach 1 Stunde gemessen, so würde er sicher auch bei den primären Alkoholen Unterschiede in der Geschwindigkeit festgestellt haben.

²⁾ Michael, diese Berichte **42**, 310 [1909].

³⁾ Ibid. 328.

⁴⁾ Michael und Öchsli, ibid. 317.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **228**, 277 [1885].

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. **18**, 590 [1896].

⁷⁾ Diese Berichte **29**, 2210 [1896].

Säure und Alkylene ausgeschlossen und somit eine richtige Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit und Vergleich derselben mit der anderer Alkohole ermöglicht.

Die zur Messung der Esterifikationsgeschwindigkeit angewandte Methode bestand darin, daß nach bestimmten Zeitintervallen die Abnahme des Säuretitors einer alkoholischen Lösung von bekanntem Gehalt an Säure festgestellt wurde.

Da die Trichloressigsäure sich wegen ihrer großen Hygroskopizität schwer genau für ein bestimmtes Volum Alkohol abwägen läßt, und viele Alkohole, die wir zu untersuchen wünschten, nur schwer in hinreichender Menge erhalten werden können, wandten wir zur Herstellung der Lösungen ein etwas modifiziertes Verfahren an. Die reine Trichloressigsäure (Kahlbaum) wurde in gewogene Kolben¹⁾ im Vakuum unter Verwerfung des zuerst und zuletzt übergehenden Anteils überdestilliert, gewogen und in dem betreffenden Alkohol gelöst. Das gewogene Gemisch wurde darauf mittels eines bis zum Boden des Kolbens reichenden U-Rohrs unter Ausschluß von Feuchtigkeit in das Reaktionsgefäß übergeführt, oder in einigen Fällen in Röhrchen aus Jenaglas eingewogen. Das Reaktionsgefäß bestand aus einem kleinen Rundkolben von ca. 10—15 ccm Inhalt, an dessen Hals von etwa 0.3 ccm Durchmesser ein zweites seitliches, nach oben gebogenes Rohr angeschmolzen war. Durch Gummischlauch und Glasstäbe von gleichem Kaliber konnten beide so verschlossen werden, daß auch bei 50° kein Verlust durch Verdunsten stattfand; außerdem tauchten die Kolben bis zum seitlichen Ansatz in das Bad, und selbst bei Methylalkohol sammelte sich kein Carbinol in den Röhrchen.

Zur Berechnung der Anfangskonzentration stand uns nur ein Weg offen, nämlich die Bestimmung der Dichte des Alkohols bei der Temperatur des Versuchs, woraus sich dann das Volum, welches eine gewogene Menge bei jener Temperatur einnahm, ergab. Diese Methode enthält den Fehler, daß das Volum der Trichloressigsäure unberücksichtigt bleibt. Um festzustellen, ob dieser Fehler einen erkennbaren Einfluß auf die Richtigkeit unserer Zahlenwerte hat, bestimmten wir die Geschwindigkeit für Methylalkohol nach dem bei Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen üblichen Verfahren, indem wir Trichloressigsäure in einem 25-ccm-Meßkolben bei 25.0° bis zur Marke mit Methylalkohol auffüllten und zur Gehaltsbestimmung sofort zwei

¹⁾ Alle im Laufe der Untersuchung angewandten Gefäße wurden durch konzentrierte Salzsäure und nachheriges Ausdämpfen von löslichen Stoffen befreit, was bei der Destillation der Trichloressigsäure von großer Wichtigkeit ist, da sonst eine geringe Zersetzung in Phosgen und Salzsäure eintreten kann.

gemessene Volumina des Gemisches titrierten. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Zahlenwerten hervorgeht (Tabelle I und II), stimmen die beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Konstanten genügend überein. Damit ist zugleich der Beweis geliefert, daß selbst bei dem sich am schnellsten veresternden Methylalkohol die Zeit für das Wägen und Überführen in das Reaktionsgefäß ohne Einfluß auf die Konstante ist. Auch die Übereinstimmung unserer Zahlenwerte für Äthylalkohol mit denjenigen Kailans¹⁾ ist ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit der von uns angewandten Methode.

Das Fortschreiten der Esterifikation wurde in der Weise verfolgt, daß nach gewissen Intervallen je zwei Röhrchen oder in der Mehrzahl der Versuche eine bestimmte Menge Flüssigkeit aus dem im Thermostaten befindlichen Kölbchen herauspipettiert, in einem verschließbaren Erlenmeyer-Kolben gewogen und darauf titriert wurden. Die Titration geschah in den Versuchen mit Trichloressigsäure mit ca. $\frac{1}{15}$ -Ammoniaklösung, wobei 3—4 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure als Indicator dienten. Der Farbumschlag ist bei den in Wasser leicht löslichen Alkoholen scharf, wird jedoch bei den schwerlöslichen Alkoholen, die durch Hinzufügen von mehr oder weniger verdünntem Alkohol in Lösung gehalten werden mußten, weniger scharf.

Es sei noch erwähnt, daß während der kurz dauernden Versuche die Temperatur des mit Toluol-Regulator und Rührer versehenen Bades praktisch konstant blieb. Bei den langdauernden Versuchen konnten etwaige Änderungen über Nacht an einem Maximal- und Minimalthermometer abgelesen werden, jedoch wurden nie unregelmäßige Schwankungen beobachtet. Die regelmäßigen Schwankungen waren bei 25° innerhalb 0.1°, bei 50° innerhalb 0.2°. Die Berechnung der Konstanten geschah nach dem Vorgange Goldschmidts¹⁾ nach der Reaktionsgleichung 2. Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{A(a-x)}.$$

Die Bedeutung der Buchstaben in den Tabellen ist folgende:

- d Dichte des betreffenden Alkohols bezogen auf Wasser von 40°),
- A Anzahl der Mole Säure, zu der ein Liter Alkohol hinzugefügt wurde,
- a die zur Neutralisation von 2 g oder 2 ccm (Tab. II) bei Beginn des Versuches erforderlichen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Ammoniak,
- a-x die für dieselbe Menge notwendige Quantität zur Zeit t (in Stunden),
- % die zur Zeit t vorhandene Estermenge in Prozenten.

¹⁾ Monatsh. für Chem. **29**, 805 [1908].

²⁾ Diese Berichte **29**, 2212 [1896].

A. Versuche mit Trichlor-essigsäure bei 25.0°.
Methylalkohol.

Tabelle I.

1.3787 g $\text{CCl}_3\text{.COOH}$.
12.9812 g Alk. = 16.49 ccm.

$$d_{4^{\circ}}^{25.0^{\circ}} = 0.7871.$$

A = 0.5117. a = 11.75 ccm.

t	a-x	k	%
5.83	10.72	(0.0322)	(8.8)
23.2	8.25	0.0358	29.8
28.3	7.73	0.0359	34.2
31.5	7.30	0.0378	37.9
48.5	6.12	0.0371	47.9
52.3	5.92	0.0368	49.6
55.5	5.68	0.0376	51.7

Mittel: 0.0368

Tabelle II.

A = 0.5013. a = 10.02 ccm.

t	a-x	k	%
2.67	9.57	0.0352	4.5
4.08	9.21	(0.0430)	(8.1)
5.75	9.01	0.0389	10.1
21.5	7.59	(0.0298)	24.3
24.5	6.91	0.0367	31.0
29.5	6.48	0.0370	35.3
44.5	5.40	0.0383	46.1

Mittel: 0.0370

Tabelle III. Äthylalkohol.

1.0877 g $\text{CCl}_3\text{.COOH}$. 8.8439 g Alk. = 11.26 ccm.

$$d_{4^{\circ}}^{25.3^{\circ}} = 0.7854. \quad A = 0.5913. \quad a = 13.40 \text{ ccm.}$$

t	a-x	k	%
19.4	12.41	0.00695	7.4
39.7	11.60	0.00661	13.4
70.0	10.42	0.00691	22.3
137	8.60	0.00689	35.8

Mittel: 0.00685

Tabelle IV. n-Propylalkohol.

1.3452 g $\text{CCl}_3\text{.COOH}$.^a
11.7445 g Alk. = 14.69 ccm.

$$d_{4^{\circ}}^{25.0^{\circ}} = 0.7995.$$

A = 0.5605. a = 12.58 ccm.

t	a-x	k	%
20.5	11.50	0.00727	7.7
43.2	10.64	0.00752	15.4
71.5	9.78	0.00714	22.3
95.2	9.38	(0.00639)	25.4
142	7.98	0.00725	36.6

Mittel: 0.00727

1.4816 g $\text{CCl}_3\text{.COOH}$.
15.9061 g Alk. = 19.90 ccm.

$$d_{4^{\circ}}^{25.0^{\circ}} = 0.7995.$$

A = 0.4553. a = 10.46 ccm.

t	a-x	k	%
21.7	9.74	0.00748	6.9
29.3	9.55	0.00713	8.7
45.2	9.12	0.00713	12.8
70.5	8.50	0.00717	18.8

Mittel: 0.00723

Mittel aus beiden: 0.00725.

^a) Mit einem Brühl-Pyknometer von 7 ccm Inhalt bestimmt.

Tabelle V.
n-Butylalkohol.
 1.0252 g CCl₃.COOH.
 10.5024 g Alk. = 13.03 ccm.
 $d_{4^0}^{25.0^0} = 0.8057$.
 A = 0.4814. a = 10.89 ccm.

t	a-x	k	%
21.2	9.79	0.0110	10.1
27.7	9.61	0.0100	11.8
44.0	8.95	0.0102	17.8
67.3	8.35	0.0094	23.3
93.3	7.73	0.0091	29.0
123	7.17	0.0088	34.2
147	6.70	0.0088	38.5
191	6.20	0.0082	43.1
261	5.57	0.0076	48.9

0.0120 extrapoliert

0.0104 (Mittel aus den 3 ersten Zahlen)

Tabelle VII.
n-Heptylalkohol.
 0.2742 g CCl₃.COOH.
 2.2493 g Alk. = 2.753 ccm.
 $d_{4^0}^{25.0^0}) = 0.8170$.
 A = 0.6096. a = 13.30 ccm.

t	a-x	k	%
4.8	11.37	0.0112	14.5
48.5	10.09	0.0108	24.1
93.5	8.45	0.0101	36.5
120	8.01	(0.0090)	39.8

0.0116 (extrapoliert)
 0.0107 (Mittel)

Tabelle VI.
 Isobutylalkohol.
 0.8721 g CCl₃.COOH.
 9.3794 g Alk. = 11.75 ccm.
 $d_{4^0}^{25.0^0} = 0.7981$.
 A = 0.4543. a = 10.41 ccm.

t	a-x	k	%
23.0	9.64	0.00765	7.4
45.0	9.09	0.00710	12.7
69.0	8.44	0.00740	18.9
117	7.86	(0.00610)	24.5
Mittel: 0.00740			

Tabelle VIII.
n-Octylalkohol.
 0.5873 g CCl₃.COOH.
 5.2772 g Alk. = 6.41 ccm.
 $d_{4^0}^{25.0^0} = 0.8235$.
 A = 0.5610. a = 12.26 ccm.

t	a-x	k	%
21.5	11.15	(0.0083)	(9.0)
41.5	8.80	0.0169	28.2
66.0	7.65	0.0163	37.6
89.0	6.99	0.0151	43.0
120.0	6.32	0.0140	48.5

0.0186(extrap.)
 0.0156 (Mittel
 aus den 2., 3. und 4. Zahlen)

Aus dem vorliegenden Zahlenmaterial ist ersichtlich, daß die Esterifikationsgeschwindigkeit vom Methyl- zum Äthylalkohol ganz bedeutend (um das 5-fache) abnimmt, und daß von letzterem bis zum Oktylalkohol ein stetiges Anwachsen stattfindet. Es erhob sich nun die Frage, ob diese Geschwindigkeitszunahme auch über Octylalkohol hinaus mit Verlängerung der Kohlenstoffkette anhält, und wir zogen

¹⁾ Aus den von Zander (Ann. d. Chem. **224**, 84) angegebenen Zahlen berechnet.

daher Cetylalkohol mit in den Kreis unserer Untersuchung. Da dieser bei 49.2° schmilzt und selbst ein Gemisch von Cetylalkohol und Trichloressigsäure im Verhältnis ihrer Molekulargewichte unter 35° fest wird, so wurden die Experimente bei 50° ausgeführt, wobei Methyl- und Äthylalkohol als Vergleichsobjekte dienten. Das Messungsverfahren war das gleiche, nur wurde zum Herausnehmen des Cetylalkohol-Gemisches die Pipette mit einem Wassermantel von 50° umgeben.

Versuche bei 50.0°.

Tabelle IX.

Methylalkohol.

0.9438 g CCl₃.COOH. 7.5932 g Alk. = 9.92 ccm. $d \frac{50.0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7654$. A = 0.5824. a = 13.53 ccm.

t	a-x	k	°/o
0.667	12.55	0.201	7.2
1.167	11.96	0.193	11.6
1.833	11.06	0.209	18.3
2.417	10.46	0.204	22.7
2.83	10.29	0.191	23.9
5.17	8.62	0.189	36.3
6.83	7.77	0.186	42.6
24.0	3.82	0.182	71.4

0.240 extrapoliert

0.201 (Mittel aus den 4 ersten Zahlen)

Tabelle X.

Äthylalkohol.

0.7713 g CCl₃.COOH.

6.5185 g Alk. = 8.54 ccm.

 $d \frac{50.0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7634$.

A = 0.5529. a = 12.95 ccm.

t	a-x	k	°/o
1.00	12.64	0.0443	2.4
3.83	11.87	0.0430	8.3
6.08	11.41	0.0401	11.9
8.17	10.93	0.0409	15.6

Mittel: 0.0421

Tabelle XI.

Cetylalkohol.

0.6737 g CCl₃.COOH.

5.6084 g Alk. = 6.85 ccm.

 $d \frac{50.0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.8181$.

A = 0.6016. a = 13.13 ccm.

t	a-x	k	°/o
1.17	11.86	0.152	9.7
1.92	10.91	0.176	16.9
3.38	9.56	0.183	27.2
4.67	9.32	0.146	29.0
6.22	8.25	0.158	37.2

Mittel: 0.163

Aus dem Vergleich des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von Methylalkohol zum Äthylalkohol bei 50° mit demjenigen bei 25° ist

ersichtlich, daß durch Erhöhung der Temperatur nur eine sehr geringe Änderung in den Beziehungen eintritt:

Methylalkohol: Äthylalkohol = 5.9 : 1 (bei 50°).

Methylalkohol: Äthylalkohol = 5.7 : 1 (bei 25°).

Wir dürfen also mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß dieselben Beziehungen, die zwischen Methyl-Äthylalkohol einerseits und Cetylalkohol andererseits bei 50° bestehen, auch bei 25° unverändert vorhanden sein würden, wenn es möglich wäre, die Geschwindigkeit des Cetylalkohols bei dieser Temperatur zu messen. Da nun die Geschwindigkeit von Cetylalkohol zu derjenigen von Methylalkohol bei 50° sich verhält wie 1 : 1.47, so würde die Esterifikationskonstante des Cetylalkohols bei 25° ca. 0.250 betragen. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit den Geschwindigkeitskonstanten der anderen Alkohole geht zur Evidenz hervor, daß bei den normalen primären Alkoholen mit wachsender Kohlenstoffkette die Esterifikationsgeschwindigkeit zunimmt.

Was nun die Geschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Versuchsreihen betrifft, so lassen sich folgende zwei Gruppen zusammenstellen: Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Cetylalkohol einerseits, und Butyl-, Heptyl- und Octylalkohol andererseits. Die Alkohole der ersten Gruppe zeigen bis zu hohen Umsätzen (50% bei Methylalkohol) keinen »Gang« in ihren Konstanten. In der anderen Gruppe sinken die Zahlen schon von einem verhältnismäßig kleinen Umsatz an (10% bei *n*-Butyl-, 14.5% bei Heptylalkohol) beständig. Es schien deshalb bei den letzteren am ratsamsten, auf graphischem Wege (Abszisse: Zeit in Stunden, Ordinate: Konstanten) auf die Geschwindigkeit zur Zeil Null zu extrapolieren, doch sind auch die Mittelwerte aus den ersten Zahlen angegeben. Nach der Annahme Kailans¹⁾ verursacht beim Äthylalkohol die Wiederverseifung des gebildeten Esters den Abfall der Konstanten, da die bloße Anwesenheit des Äthylesters der Trichloressigsäure keinen merklich verzögernden Einfluß auf die Veresterungsgeschwindigkeit ausübt. Da nun die in unseren Versuchen innegehaltenen Anfangskonzentrationen der Trichloressigsäure unterhalb 0.6 Molen liegen und die beobachteten Umsätze 50% nicht überschreiten, bis zu welchen Beträgen nach den Versuchen Goldschmidts²⁾ und insbesondere Kailans¹⁾ kein merklicher Einfluß auf die Konstanz der Zahlen bemerkbar ist, so können wir unter der Annahme der Erklärung Kailans schließen, daß die Ester der Alkohole der zweiten Gruppe leichter wieder verseift werden, als die der ersten Gruppe. Soweit uns bekannt ist, liegen keine Versuche über die Stabilität der betreffenden Ester vor, und so läßt sich diese Frage nicht definitiv entscheiden. Sie soll aber später untersucht werden.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **29**, 808 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **29**, 2208 [1908].

Temperaturkoeffizient von Methyl- und Äthylalkohol.

Außer bei 25.0° und 50.0° wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von Trichloressigsäure und Äthylalkohol noch bei 35.0° gemessen, was uns in den Stand setzt, den bislang noch nicht untersuchten Einfluß der Temperatur auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit zu ermitteln.

Tabelle XII.
Versuch bei 35.0°.

0.9020 g CCl₃.COOH. 12.2098 g Alk. = 15.73 ccm.

$$d_{4^{\circ}}^{35.0^{\circ}} = 0.7763. \quad A = 0.3510. \quad a = 8.42 \text{ ccm.}$$

t	a-x	k	%
17.0	7.78	0.0138	7.6
22.0	7.60	0.0138	9.7
47.7	6.76	0.0147	19.7
88.4	5.90	0.0138	29.9
113.0	5.48	0.0135	34.9

Mittel: 0.0139.

Aus den Versuchen bei 25.0° und 50.0° läßt sich mit Hilfe der van't Hoff-Arrheniusschen¹⁾ Formel:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{A(T_1 - T_2)}{T_1 \cdot T_2}$$

die Reaktionsgeschwindigkeit bei 35.0° berechnen, wenn man für T₁ und T₂ die absoluten Temperaturen T₁ = 273° + 50.0° und T₂ = 273° + 25.0°, und für die Konstante A den Wert 7194 einsetzt, der sich aus obiger Formel mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten bei 25.0° resp. 50.0° ergibt. In der folgenden Tabelle sind die für 25.0°, 35.0° und 50.0° gefundenen Werte angeführt. Wie man sieht, zeigt der bei 35.0° gefundene Wert gute Übereinstimmung mit dem berechneten.

Tabelle XIII.

Temperatur	k beob.	k ber.
298°	0.00650 ²⁾	—
308°	0.0139	0.0142
323°	0.0421	—

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß für eine Temperaturerhöhung um 10° die Geschwindigkeit um das 2.1-fache, bei einer solchen um 15° um das 3.0-fache zunimmt. Wie ferner aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten von Methyl- und Äthylalkohol bei 50.0° mit denen

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 4, 226.

²⁾ Mittelwert aus Kailans (l. c.) zahlreichen Versuchen bei 25.0°.

bei 25° folgt¹⁾, wächst für eine Erhöhung um 25° die Geschwindigkeit bei beiden Alkoholen um ca. das 6.5-fache.

Sekundäre Alkohole (Versuche bei 25.0°).

Tabelle XIV. Isopropylalkohol.

1.2998 g CCl₃.COOH. 10.2375 g Alk. = 13.10 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7816. \quad A = 0.6074. \quad a = 13.79 \text{ ccm.}$$

t	a-x	k	%
44.0	13.45	0.00095	0.2
118	12.90	0.00096	6.4
403	11.00	0.00103	20.2

Mittel: 0.00098.

Tabelle XV.

Isopropylalkohol.

1.0071 g CCl₃.COOH.

7.2170 g Alk. = 9.23 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7817.$$

A = 0.6677. a = 14.99 ccm.

t	a-x	k	%
169	13.53	0.00096	10.1
332	12.31	0.00098	18.5
Mittel 0.00097			

Tabelle XVI.

sek. Butylalkohol.

0.5918 g CCl₃.COOH.

6.8408 g Alk. = 8.52 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8027.$$

A = 0.4251. a = 9.75 ccm.

t	a-x	k	%
21.4	9.60	(0.00172)	1.5
69.6	9.48	0.000962	2.8
145	9.26	0.000859	5.0
212	9.04	0.000872	7.3

Mittel 0.000898

Tabelle XVII.

sek. Amylalkohol (Methylpropyl-carbinol).

0.7227 g CCl₃.COOH.

6.1152 g Alk. = 7.59 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8051.$$

A = 0.5825. a = 12.94 ccm.

t	a-x	k	%
96	12.37	(0.000824)	4.4
187	11.97	0.000744	7.5
330	11.24	0.000787	13.1
428	10.86	0.000768	16.1
577	10.40	0.000726	19.6
769	9.96	(0.000668)	23.0
Mittel 0.000756			

Tabelle XVIII.

sek. Octylalkohol (Methylhexyl-carbinol).

0.7587 g CCl₃.COOH.

7.8627 g Alk. = 9.63 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8163.$$

A = 0.4822. a = 10.77 ccm.

t	a-x	k	%
51.2	10.41	(0.00140)	3.3
78.0	10.35	0.00108	3.9
99.7	10.18	0.00121	5.5
148	10.11	0.00093	6.1
215	9.65	0.00103	10.4
289	9.29	0.00108	13.8
Mittel 0.00109			

¹⁾ Vergl. Tabellen IX, X, I und III.

Die Tabellen zeigen die außerordentliche Langsamkeit, mit der die sekundären Alkohole esterifiziert werden. Wie ferner ersichtlich, ist bei den Konstanten kein deutlich hervortretender Abfall bemerkbar.

Tertiäre Alkohole (Versuche bei 25.0°).

Tabelle XIX.

tert. Butylalkohol.

1.0474 g CCl₃.COOH.

9.2426 g Alk. = 11.85 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.7801^1).$$

A = 0.5412. a = 12.46 ccm.

t	a-x	k	%
19.8	12.26	(0.00152)	(1.6)
48.7	12.15	0.000968	2.5
113	11.86	0.000827	4.8
184	11.64	0.000707	6.6
304	11.92	—	—

0.00118 extrapol.

Tabelle XX.

tert. Amylalkohol.

1.4784 g CCl₃.COOH.

13.5573 g Alk. = 16.86 ccm.

$$d_{\frac{25.0^{\circ}}{4^{\circ}}} = 0.8043.$$

A = 0.5369. a = 12.04 ccm

t	a-x	k	%
20.5	11.78	0.00200	2.2
45.0	11.62	0.00150	3.5
116	11.56	(0.00066)	(4.0)
285	11.69	—	—

0.00248 extrapol.

Bei diesen Alkoholen ist außer ihrer kleinen Esterifizierungsgeschwindigkeit eine starker Abfall bei sehr kleinem Umsatz (1—2 %) bemerkenswert. Im Zusammenhang damit steht, daß die Reaktion zum Stillstand kommt, nachdem bei tertiärem Butylalkohol 6.6 % Ester und bei tertiärem Amylalkohol 4 % Ester gebildet worden sind. Ähnliche Ergebnisse erhielt Menschutkin bei 154°, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß es sich in diesem Falle um ein viel komplizierteres Gleichgewicht handelte, indem nämlich bei jener Temperatur außer Ester und Wasser auch Alkylene gebildet wurden. Durch besondere Versuche mit Trimethylcarbinol, bei denen dieselbe Konzentration wie bei der Geschwindigkeitsmessung angewandt wurde, überzeugten wir uns, daß beim wochenlangen Erhitzen des Gemisches bei 45° in Röhrchen aus Jenaglas beim Öffnen unter Wasser kein Überdruck vorhanden war, d. h. sich kein Isobutylene gebildet haben konnte. Um so mehr ist also ein Zerfall bei 25° ausgeschlossen.

B. Versuche mit Essigsäure und Alkoholen.

Nachdem mit Trichloressigsäure diese Resultate erhalten waren, beschlossen wir, mit Essigsäure Versuche anzustellen, da es vom theo-

¹⁾ Das spez. Gewicht wurde wegen des bei 25.5° liegenden Schmelzpunkts bei 26° bestimmt und mit Hilfe der von Thorpe (Journ. chem. Soc. **63**, 278) angegebenen Formel für die Volumänderung auf 25.0° extrapoliert.

retischen Standpunkt aus nicht ausgeschlossen war, daß die zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen Alkohole gefundenen Beziehungen bis zu einem gewissen Grade vom chemischen Charakter der angewandten Säure abhängig seien. Wegen der zu erwartenden, viel kleineren Esterifizierungsgeschwindigkeit der Essigsäure wurden die Versuche bei 50° angestellt, wobei das Fortschreiten der Esterifikation mittels ca. $\frac{1}{20}$ -Barytlösung und Rosolsäure als Indicator festgestellt wurde.

Tabelle XXI.

Methylalkohol.
0.4159 g $\text{CH}_3\text{.COOH}$.
7.3678 g Alk. = 9.63 ccm.
 $d \frac{49.90}{40} = 0.7637$.

A = 0.7190. a = 17.80 ccm.

t	a-x	k	%
73.0	12.50	0.00808	29.8
139	10.12	0.00759	43.2
163	9.58	0.00732	46.2
188	9.04	0.00717	49.2
234	8.58	0.00639	51.8
0.0085 extrapol.			

Tabelle XXII.

Äthylalkohol.
0.5908 g $\text{CH}_3\text{.COOH}$.
12.1787 g Alk. = 15.95 ccm.
 $d \frac{50.00}{40} = 0.7637$.

A = 0.6170. a = 15.41 ccm.

t	a-x	k	o/'
75.3	14.35	0.00159	6.9
143	13.73	0.00139	10.8
214	13.48	0.00109	12.5
288	12.84	0.00113	16.7
386	12.72	0.00089	17.5
0.0017 extrapol.			

Tabelle XXIII.

n.-Butylalkohol.
0.3289 g $\text{CH}_3\text{.COOH}$.
7.1618 g Alk. = 9.11 ccm.
 $d \frac{50.00}{40} = 0.7861$.

A = 0.6013. a = 14.63 ccm.

t	a-x	k	%
71.0	13.30	0.00234	9.1
139	12.44	0.00211	15.0
211	11.84	0.00186	19.1
284	11.42	0.00165	21.9
377	10.77	0.00158	26.4
0.0026 extrapol.			

Tabelle XXIV.

Cetylalkohol.
0.2167 g $\text{CH}_3\text{.COOH}$.
3.9048 g Alk. = 4.77 ccm.
 $d \frac{49.90}{40} = 0.8181$.

A = 0.7562. a = 17.51 ccm.

t	a-x	k	%
73.7	13.53	(0.00528)	22.7
143	11.87	0.00439	32.2
192	10.85	0.00423	38.1
242	9.81	0.00429	44.0
287	8.72	0.00464	50.2
Mittel 0.00436			

Bei Betrachtung der einzelnen Tabellen fällt auf, daß die Geschwindigkeitskonstanten mit Ausnahme der des Cetylalkohols eine

starke Abnahme aufweisen. Dieselbe Erscheinung wurde bei den Versuchen mit Trichloressigsäure bei 50° beobachtet, wengleich sie beim Äthylalkohol nicht so deutlich hervortrat. Es erscheint also als eine spezifische Eigenschaft des Cetylalkohols, trotz beträchtlicher Anfangskonzentration (0.6—0.75 Mole) der Säure und 50-prozentigen Umsatzes unempfindlich gegen das entstehende Wasser zu sein. Vielleicht ist einer der Faktoren, durch welche dieses Verhalten bestimmt wird, die von Menschutkin¹⁾ bei 154° gefundene, alle Alkohole übertreffende, hohe Esterifizierungsgrenze (80 %), welche auf eine große Stabilität des Esters gegen Wasser hindeutet.

Theoretischer Teil.

Der Übersicht halber sind die in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Da es sich bei der Esterifikation um eine Reaktion handelt, die nach einer Gleichung II. Ordnung verläuft, so ist trotz wechselnder Anfangskonzentrationen ein Vergleich der Konstanten berechtigt.

Tabelle XXV.
Versuche mit $\text{CCl}_3\text{.COOH}$ bei 25°.

Primäre Alkohole	$k \times 10^5$	Sekundäre Alkohole	$k \times 10^5$
Methylalkohol . . .	3690	—	—
Äthylalkohol . . .	650 ²⁾	—	—
Propylalkohol . . .	725	Dimethylcarbinol . .	98
Butylalkohol . . .	1200	Methyläthylcarbinol .	90
<i>iso</i> -Butylalkohol . .	740	Methylpropylcarbinol	76
Heptylalkohol . . .	1160	—	—
Octylalkohol . . .	1860	Methylhexylcarbinol .	109
Cetylalkohol . . .	2500	—	—
Primäre Alkohole bei 50°.		Tertiäre Alkohole bei 25°.	
	$k \times 10^5$		$k \times 10^5$
Methylalkohol . . .	24000	<i>tert.</i> Butylalkohol . .	118
Äthylalkohol . . .	4210	<i>tert.</i> Amylalkohol . .	248
Cetylalkohol . . .	16300	—	—

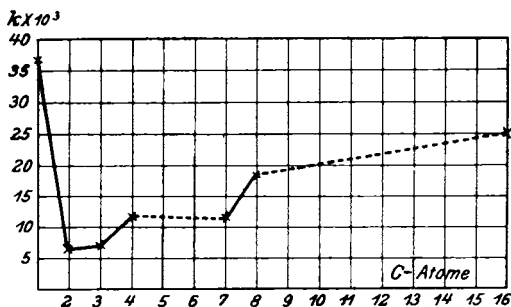
¹⁾ Ann. chim. phys. [5] **20**, 318.

²⁾ Mittel aus Kailans Versuchen bei 25°.

Tabelle XXVI.
Versuche mit Essigsäure bei 50°.

Alkohole	$k \times 10^5$
Methylalkohol . . .	808
Äthylalkohol . . .	159
<i>n</i> -Butylalkohol . . .	234
Cetylalkohol . . .	436

Die vorliegenden Versuchsergebnisse über die Esterifikation der primären Alkohole liefern den Beweis, daß der von Menschutkin aus seinen Versuchen gezogene Schluß, es finde bei Verlängerung der Kohlenstoffkette vom Äthylalkohol an keine Änderung in der Esterifikationsgeschwindigkeit statt, nicht mehr aufrecht zu halten ist. Aus der beigefügten graphischen Darstellung, in welcher auf der Abszisse die Zahl der C-Atome und auf der Ordinate die für den betreffenden Alkohol erhaltene Geschwindigkeitskonstante aufgetragen ist, wird ersichtlich, daß, obwohl das Ansteigen der Kurve vom Äthylalkohol an vom Molekulargewicht abhängig erscheint, es ihm doch nicht proportional ist.



Die Zunahme der Geschwindigkeit mit wachsender Kohlenstoffkette ist daher von der Stellung der Methyl- gegen die Hydroxyl-Gruppe abhängig, d. h. es handelt sich nicht um einen additiven, sondern um einen konstitutiven Einfluß der Methylgruppe auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit. Weiter zeigt sich, daß der durch Einführung von Methyl in Methylalkohol so außerordentliche Abfall der Konstanten durch Verlängerung der Kette zum Teil aufgehoben wird; denn während die Konstante beim Übergang vom Methyl- zum Äthylalkohol im Verhältnis von 5.7 zu 1 fällt, steigt das Verhältnis bei Verlängerung der Kette bis zum Cetylalkohol auf ca. 1.5 : 1.

Welchen bedeutenden Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten die Stellung der Methylgruppe ausüben kann, zeigen ferner die

bei Butyl- und Isobutylalkohol erhaltenen Resultate. Bei den Versuchen Menschutkins¹⁾ lagen die »Anfangsgeschwindigkeiten« nahe zusammen (46.8, resp. 44.3), während das wahre Verhältnis fast die Hälfte ist (1200, resp. 740).

Die theoretische Behandlung der Frage über die Beziehung zwischen Konstitution der Carbinole und der Esterifizierungsgeschwindigkeit ist dadurch sehr erschwert, daß sie von so vielen Faktoren abhängig ist, deren Einfluß im einzelnen nicht oder ungenügend ermittelt worden ist. Nimmt man an, daß die erste Stufe des Vorgangs in der Bildung eines aus Säure und Carbinol bestehenden »Polymoleküls«²⁾ ist, so muß die Geschwindigkeit der Esterifikation in einer Beziehung zu der Leichtigkeit der Polymolekülbildung bei den verschiedenen Carbinolen stehen.

Da die Assoziation der Carbinolmoleküle mit Energieverlust verbunden ist und die Ester monomolekular sind³⁾, so muß bei der Esterifikation genügende Energie zur Spaltung der assoziierten Carbinolmoleküle dem System entnommen werden, das dadurch einen Energieverlust erleidet und so eine Verlangsamung der Reaktion verursachen muß. Nach den Arbeiten von Ramsay und Shields⁴⁾, sowie Biltz⁵⁾ nimmt der Assoziationsgrad der Alkohole mit steigendem Molekulargewicht ab; es sollte demnach, wenn es möglich wäre, die Geschwindigkeit der Alkohole mit großer Assoziation in demselben geringen Zustande der Assoziation wie der der höheren Alkohole zu messen, ihre Esterifikationskonstante größer sein. Der Assoziationsfaktor übt wahrscheinlich keinen wesentlichen Einfluß auf das Verhältnis der niedrigen Carbinole unter einander aus; aber beim Vergleich von Alkoholen, deren Assoziationsgrade groß und gering sind, z. B. von Methyl- mit Cetylalkohol, kann er von Bedeutung sein⁶⁾.

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] **20**, 305.

²⁾ Kekulé, Ann. d. Chem. **106**, 141; Michael, diese Berichte **34**, 4028 [1901]; **39**, 2139, 2570 [1906]; **41**, 2907 [1908]; **42**, 311 [1909].

³⁾ Literatur in Nernst, Theor. Chem., 5. Aufl., 275.

⁴⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **12**, 468 [1893].

⁵⁾ Ibid., **29**, 263 [1899].

⁶⁾ Die von Menschutkin (Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 628) nachgewiesene bedeutende Wirkung des Lösungsmittels auf die Esterifikationsgeschwindigkeit ist wohl auf den Einfluß desselben auf den Assoziationsgrad des Alkohols und die Leichtigkeit der »Polymolekülbildung« zurückzuführen. So wird z. B. im System Essigsäureanhydrid-Isobutylalkohol-Benzol die Konstante beim Ersatz des Benzols durch Hexan mehr als verdoppelt. Wie dieser Einfluß des Lösungsmittels vom chemischen Charakter des reagierenden Systems abhängig ist, und wie wenig man den Dielektrizitätskonstanten des

Nach Bildung des »Polymoleküls« besteht der Esterifizierungsvorgang in einer Umordnung der chemischen Kräfte und einer Verschiebung der Atome, wobei nach Henry¹⁾ durch Addition des Alkohols an das Carbonyl der Säure das Derivat einer Orthosäure gebildet wird, welches dann unter Entropiezunahme in Ester und Wasser zerfällt. Der endothermische Faktor in diesen chemischen Änderungen ist die Energie, welche notwendig ist, um den Hydroxylwasserstoff des Alkohols von dem damit verbundenen Rest abzutrennen, welcher einen von der chemischen Natur des Alkohols veränderlichen Wert darstellen muß. Direkte Messungen hierüber liegen nicht vor, da sich aber der Methylalkohol stets bedeutend leichter als die Homologen an ungesättigte Verbindungen anlagert, so ist anzunehmen, daß bei diesem bedeutend weniger Energieaufwand nötig ist, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß hierin der Grund seiner großen Esterifizierungsgeschwindigkeit zu suchen ist. Dazu kommt noch der Umstand, daß der Übergang vom Methyl- zum Äthylalkohol mit Verlust an freier chemischer Energie des Sauerstoffs und Wasserstoffs der Hydroxylgruppe verbunden sein muß, und zwar in einem relativ weit größeren Grade als beim Übergang von irgend einem der anderen Fettalkohole zu dem nächst höheren Homologen, da nur beim ersten Übergang das Methyl direkt an dem Carbinolrest ($\text{CH}_2\text{.OH}$) gebunden wird.

Ein weiterer Einfluß, welcher die Esterifizierungsgeschwindigkeit zu ändern vermag, ist derjenige der Alkylgruppe auf die Affinität der Teile ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ und H) des Addenden zu den ungesättigten Atomen des Carbonyls, und hierin ist vielleicht der Grund des unregelmäßigen Steigens der Geschwindigkeit mit Verlängerung der Kette zu suchen, da der Einfluß der neu eingeführten Methylgruppe (vom Äthylalkohol an) auf diese Affinitätsverhältnisse hauptsächlich von der räumlichen Stellung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs gegen die Hydroxylgruppe abhängt²⁾. Es handelt sich aber um eine sehr komplizierte Frage, und unsere Kenntnisse reichen jetzt nicht aus, sie mit Erfolg zu lösen. Auch inbetreff des Einflusses der Isomerie auf die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Carbinole weichen unsere Resultate bedeutend von denen Menschutkins ab. Nach seinen Resultaten findet beim Über-

Lösungsmittels die entscheidende Rolle zuzuschreiben hat, zeigt die ebenfalls von Menschutkin (*Ibid.* **6**, 41) beobachtete Tatsache, daß die gleiche Änderung des Lösungsmittels beim Äthyljodid-Triäthylamin-System einen Abfall der Geschwindigkeit von 32.5:1 veranlaßt. (Vergl. Michael und Hibbert, diese Berichte **41**, 1090 [1908]; *Ann. d. Chem.* **364**, 136.)

¹⁾ Diese Berichte **10**, 2041 [1877].

²⁾ Vergl. Michael, *Journ. f. prakt. Chem.*, N. F. **60**, 331 [1899]; diese Berichte **39**, 2141, 2143 [1906], **42**, 314 [1909].

gang vom primären zum sekundären Propyl- und Butylcarbinol ein Abfall von ca. 2:1 statt, während das wahre Verhältnis, wie es sich aus den Geschwindigkeitskonstanten ergibt, etwa 7:1 resp. 13:1 ist. Nach Menschutkin kommt unter den sekundären Alkoholen dem Isopropylalkohol (26.5) die größte »Anfangsgeschwindigkeit« zu; sie sinkt in der vierten (22.5) und fünften (16.9 beim Diäthylcarbinol) Kohlenstoffreihe, um an der achten (21.2) beim Methylhexylcarbinol einen nur wenig geringeren Wert als beim sekundären Butylalkohol zu erlangen.

Wie aus der obenstehenden Tabelle hervorgeht, findet beim Übergang vom sekundären Propylalkohol zum sekundären Butylalkohol ein nur geringer, vom letzteren zum sekundären Amylalkohol ein bedeutenderer Abfall statt, und die Konstante des Methylhexylalkohols übertrifft die des sekundären Propylalkohols, ein Verhältnis, das sich auch bei den entsprechenden primären Carbinolen kund gibt.

Die tertiären Alkohole zeigen nach Menschutkin eine weit geringere Geschwindigkeit, als die sekundären; allerdings konnte es sich nur um ein angenähertes Verhältnis handeln, da die Ester der ersteren unter den Versuchsbedingungen teilweise in Alkylene und Säure zerfallen. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß der tertiäre Butyl- und der tertiäre Amylalkohol nicht nur größere Konstanten als sekundäres Methyläthyl- und Methylpropylcarbinol aufzuweisen haben, sondern daß die Konstante schon beim tertiären Butylalkohol größer ist, als bei irgend einem der von uns untersuchten sekundären Carbinole, und daß sich vom tertiären Butyl- zum tertiären Amylalkohol eine bedeutende Zunahme zeigt¹⁾. Auch in anderer Beziehung sind die Esterifizierungsversuche mit den tertiären Alkoholen von Interesse. Während sich die primären und sekundären Alkohole langsam und unvollständig mit Halogenwasserstoff umsetzen, zeigen die tertiären eine für organische Substanzen erstaunliche Reaktionsfähigkeit, indem sie, selbst wenn die Mineralsäure ziemlich verdünnt ist, fast momentan und vollständig in tertiäre Alkylhaloide übergehen²⁾. Man könnte diese Er-

¹⁾ Da sich die Geschwindigkeitskonstanten der primären Alkohole mit Essigsäure denjenigen mit Trichloressigsäure gleich ordnen, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sich das gleiche Verhältnis bei den sekundären und tertiären Carbinolen mit Essigsäure und mit Trichloressigsäure zeigen würde.

²⁾ Butlerow, Ann. d. Chem. 144, 5 [1867]; Henry, Rec. des trav. chim. 25, 138 (vergl. dazu Michael, diese Berichte 39, 2790, Fußnote [1906]). Versuche über das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der primären, sekundären und tertiären Carbinole mit Halogenwasserstoffsäuren sollen später mitgeteilt werden, sowie auch über den Einfluß der Verdünnung bei den letzteren.

scheinung mit der Aciditätskonstante der Säure in Zusammenhang bringen, und von dieser Ansicht aus hätte man bei einer so starken Säure, wie die Trichloressigsäure, einen raschen und hohen Umsatz erwarten können. Die verhältnismäßig geringen Esterifizierungsgeschwindigkeiten, sowie die äußerst niedrig liegende Grenze des Vorgangs mit Trichloressigsäure zeigen aber, daß eine solche Erklärung für die Wirkung der Mineralsäuren nicht haltbar ist. Zur Erklärung der Erscheinung muß man annehmen, daß den Mineralsäuren die Fähigkeit zukommt, katalytisch die tertiären Alkohole äußerst schnell in Alkylene und Wasser zu zersetzen, und daß erstere im Entstehungszustande sich dann sofort mit der Säure zu Alkylhaloiden verbinden können¹⁾.

Aus den vorliegenden Resultaten geht unverkennbar hervor, daß die Hypothese der Raumerfüllung mit den Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und der Esterifizierungsgeschwindigkeit im unlösbaren Widerspruch steht. Nach dieser Hypothese müßte die Verlängerung der Kette bei den primären Carbinolen vom Äthylalkohol an nur einen geringen Einfluß ausüben, während gerade das Gegenteil der Fall ist; beim Übergang von sekundären zu tertiären Carbinolen müßte ein starker Abfall der Konstanten zu Stande kommen, während im Gegenteil ein Anwachsen stattfindet. Dagegen weisen die Versuche auf das bestimmteste darauf hin, daß der Einfluß der Atome im Carbinolmolekül durchaus nicht mechanisch ist, sondern von ihrer chemischen Natur und von ihrer Stellung gegen die Hydroxylgruppe abhängt. Im Zusammenhang mit den früheren Untersuchungen²⁾ ist die Folgerung berechtigt, daß im Esterifikationsgebiet keine Tatsachen zugunsten der Annahme einer Wirkung der Atome durch ihre Raumerfüllung vorliegen, dagegen viele solche, die im direkten Widerspruch zu einer solchen Auffassung stehen.

¹⁾ Vergl. Michael, Journ. f. prakt. Chem., N. F., **60**, 286, 409. Auch gemischte Ather, die eine primäre und tertiäre Alkylgruppe enthalten, zerfallen mit Mineralsäuren mit gleicher Leichtigkeit in primäres Carbinol und tertiäres Haloid. Beim Äthyl-*tert.*-amyläther und verdünnter Salzsäure gelang es nebenbei, die Bildung von Trimethyläthylen in geringem Verhältnis nachzuweisen. Die Untersuchung wird später mitgeteilt. A. M.

²⁾ Diese Berichte **42**, 310, 317 [1909]. Gleichzeitig erschienen Arbeiten von Rosanoff und Prager (Amer. Chem. Journ. **30**, 1895), und Prager (ibid. 1908), die ebenfalls aus ihren Versuchen schließen, daß die Hypothese der Raumerfüllung bei organischen Säuren unhaltbar ist.

Experimenteller Teil.

Auf die Reinheit des Versuchsmaterials wurde besonders Wert gelegt. Reine Trichlor-essigsäure wurde in der oben angegebenen Weise vor jedem Versuch frisch destilliert. Essigsäure wurde durch wiederholtes Ausfrieren und Abgießen des flüssigen Anteils so lange gereinigt, bis der Schmp. 16.75° erreicht war.

Die Alkohole waren mit drei Ausnahmen Kahlbaumsche Präparate, die nach folgendem Verfahren gereinigt wurden.

Methyl-, Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl- und *iso*-Butylalkohol wurden nach vorhergehender Behandlung mit Ätzkalk mit Hempelscher Säule fraktioniert, der annähernd richtig siedende Anteil dann durch zweimaliges Erhitzen mit Calciumspänen entwässert und dann mehrmals mit Hempelscher Säule fraktioniert. Die korrigierten Siedepunkte sind: 64.4° (768.0 mm), 78.0° (762.0 mm), 97.1—97.2° (760 mm), 116.8—117.2° (755 mm), 107.5—107.6° (759 mm).

Sekundärer Butylalkohol, nach dem Verfahren von Sabatier und Sendereus durch Reduktion von Methyläthylketon dargestellt, wurde ebenso wie *iso*-Propylalkohol nach besonderem, weiter unten mitgeteiltem Verfahren von beigemengtem Keton befreit.

tert. Butylalkohol gab trotz wiederholter Behandlung mit Calcium nur den Schmp. 24.0°, und erst nach dreimaligem Erhitzen mit Natrium zeigte er den von Forcrand¹⁾ angegebenen Schmp. 25.5°.

sek. Amylalkohol wurde aus Methylpropylketon nach dem Verfahren von Wislicenus²⁾ reduziert und wie Isopropylalkohol mit Semicarbazid vom Keton befreit. Nach dem Entwässern mit Calcium und Fraktionieren siedete er zwischen 119.3—119.7° (768.0 mm).

tert. Amylalkohol hatte drei Monate über Bariumoxyd gestanden und wurde darauf zweimal mit Natrium erhitzt und fraktioniert. Sdp. 101.7—102.2° (763.8 mm).

Heptylalkohol wurde nach Jourdan³⁾ aus Önanthol durch 4-maliges Reduzieren mit Natriumamalgam frei von Aldehyd erhalten. Nach zweimaligem Erhitzen mit Natrium siedete derselbe bei 175.0—176.0° (760 mm).

n-Octylalkohol und *sek.* Octylalkohol wurden nach Erhitzen mit Baryt fraktioniert. Sdp. 194.5—195.5° (755 mm) resp. 179.5—179.5° (769 mm).

Cetylalkohol wurde nach Krafft⁴⁾ durch Fraktionieren im Vakuum, Darstellung und Fraktionieren des Äthylesters und Verseifung desselben vom richtigen Schmp. 49.2° erhalten.

Der zur Befreiung des sekundären Butylalkohols von Methylpropylketon eingeschlagene Weg bestand darin, daß der Alkohol nach mehrstündigem Stehen mit Phenylhydrazin im Vakuum unter Anwendung einer Hempelschen Säule fraktioniert, das Destillat zur Befreiung von übergerissenem Phenylhydrazin mit 3—4 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und nun

¹⁾ Compt. rend. **114**, 1062 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. **219**, 309 [1883].

³⁾ Ann. d. Chem. **200**, 102.

⁴⁾ Diese Berichte **17**, 1628 [1884].

nach mehrstündigem Stehen zweimal in derselben Weise im Vakuum destilliert wurde. Nachdem die überschüssige Salzsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Kalk entfernt war, gab das Produkt weder Reaktion auf Chlor, noch auf Keton.

Dieses Verfahren leidet an dem Übelstand, daß das Phenylhydrazin wegen seines verhältnismäßig geringen Dampfdrucks mit in das Destillat geht und sich nur schwer entfernen läßt. Ersteres läßt sich bei dem mit Isopropylalkohol und Methylpropylcarbinol eingeschlagenen Wege allerdings nicht ganz vermeiden, aber die Methode führt leichter zu einem ketonfreien Präparat. Diese besteht darin, daß man an Stelle des Hydrazins Semicarbazid¹⁾ anwendet und im übrigen wie oben (Stehenlassen, Fraktionieren Zufügen von Salzsäure usw.) verfährt. Jedoch genügt nach Zufügen von Salzsäure zur Befreiung von überschüssigem Semicarbazid einmalige Destillation im Vakuum.

465. Arthur Michael und Karl Wolgast: Zur Darstellung reiner Ketone mittels Acetessigester.

(Eingegangen am 11. August 1909.)

Nach der üblichen Methode zur Darstellung von Ketonen aus den Alkylacetessigestern wird das aus Alkylhalid und Natracetessigester gewonnene Reaktionsprodukt so lange fraktioniert, bis man einen zwischen einigen Graden siedenden Anteil erhält und dieser dann entweder mit alkoholischem oder wäßrigem verdünntem Kali oder Baryt, in manchen Fällen mit verdünnter Schwefelsäure, stundenlang zum Sieden erhitzt. Der eine von uns²⁾ hat aber nachgewiesen, daß ein nach diesem Verfahren dargestellter Alkyl-acetessigester, selbst wenn er fast konstant siedet, noch Dialkyl-acetessigester in nicht unbeträchtlicher Menge enthält, und daß das Monoalkylderivat nur auf chemischem Wege unter nicht unbedeutendem Verlust rein erhalten werden kann. Zur Darstellung reiner Ketone ist es indessen nicht notwendig, vom reinen Alkylacetessigester auszugehen, da Ceresole³⁾ zeigte, daß solche Derivate in der Kälte durch wäßriges Alkali glatt verseift werden, während bekanntlich die Dialkylacetessigester mit Ausnahme des Dimethylderivats sehr beständig

¹⁾ Dieses läßt sich aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit einem Überschuß an konzentrierter Kalilauge, Verdampfen des Wassers im Vakuum-exsiccator, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkristallisieren aus derselben Flüssigkeit rein erhalten.

²⁾ Michael, diese Berichte **38**, 2093 [1905]. ³⁾ Ibid. **15**, 1876 [1882].