

3) Auch bei Temperaturen zwischen 0 und 30° sowie über 100° wird in hinreichend concentrirten Bromwasserstofflösungen immer zuerst Trimethylenbromür gebildet; — die Propylenbromürbildung scheint jedoch bei niedrigen Temperaturen schon in weniger verdünnten Bromwasserstofflösungen als bei hohen Temperaturen zu beginnen.

Die Anlagerung des Bromwasserstoffs an das Allylbromür im Sinne der Trimethylenbromürbildung ist demnach nicht sowohl durch die höhere Temperatur, wie Markownikoff meint, sondern vielmehr durch die grössere Masse von Bromwasserstoff bedingt, welche dem Allylbromür dargeboten wird.

Ueber Oxychloride und Chloride des Wolframs;

von *Hugo Schiff*.

In einer in diesen Annalen Bd. **187**, S. 255 abgedruckten Abhandlung über Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Wolframsäureanhydrid berichtet N. Teclu irrthümlicher Weise, ich sei in einer Mittheilung über Einwirkung von Phosphorchlorid auf anorganische Säuren (diese Annalen **102**, 111) zur Ueberzeugung gelangt, die früher von Persoz und Bloch (Compt. rend. **28**, 86 und 389) beschriebenen Producte jener Reaction seien als *Verbindungen* äquivalenter Mengen von Phosphoroxychlorid mit dem Chlorid der entsprechenden Säure zu betrachten. Hätte Teclu meine Mittheilung etwas aufmerksamer gelesen, so hätte er sich unschwer überzeugen können, dass ich darin gerade im Gegentheil dargethan habe, dass die von Persoz und Bloch und

von Kremers (diese Annalen **70**, 297) als wirkliche Verbindungen angesprochenen Körper in der That nichts anderes als *Gemenge* verschiedener Einwirkungsproducte sind. Ganz speciell bezüglich der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Wolframsäure(-anhydrid) habe ich damals angegeben, es entstehe bei schwachem Erwärmen eine rothbraune Flüssigkeit, woraus dann zunächst Phosphoroxychlorid abdestillire und ein brauner Rückstand bleibe, welcher bei stärkerem Erhitzen reichliche gelbrothe Dämpfe von Wolframoxychlorid entwickle. Mangel an Literaturkenntniss liefs mich damals übersehen, dafs Gerhardt und Chiozza bereits drei Jahre früher (Compt. rend. **36**, 1054) eine ganz ähnliche Beobachtung veröffentlicht hatten. Sie besteht in einer sehr kurzen, leicht zu übersehenden und auch in dem Register der Jahresberichte nur schwierig aufzufindenden Bemerkung, welche sie in einer Abhandlung über Anhydride organischer Säuren einschalten und welche auch Teclu entgangen ist *). Ebenso erging es ihm mit einer hierher gehörigen Beobachtung von R. Weber (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1859, 79), wonach bei Einwirkung des Dampfes von Phosphorchlorid auf glühende Wolframsäure, Phosphoroxychlorid neben einer rothen krystallinischen Substanz entstehe, über deren Natur er weiter nichts angiebt, welche aber ohne Zweifel ebenfalls Wolframoxychlorid ist. Angesichts dieser übereinstimmenden Resultate früherer Forscher gelangt nun Teclu zu ganz anderen Resultaten. Er erhitzt Wolframsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 200°

*) Als eigenthümliche Verbindung betrachten Gerhardt und Chiozza (a. a. O.) damals noch das Product der Einwirkung der schwefligen Säure auf Phosphorchlorid, während gerade diese Reaction, durch die Entdeckung des Thionylchlorürs SOCl_2 , mich zu dem interessantesten Resultat in jener Versuchsreihe gelangen liefs.

und erhält Wolframhexachlorid als einziges Product der Reaction.

Es war mir von vorn herein klar, daß die Verschiedenheit in unseren Resultaten nur in einer Verschiedenheit der Versuchsbedingungen begründet sein könne. Meine Versuche von 1856 und offenbar auch die etwas früheren von Gerhardt und Chiozza waren auf den damals in der organischen Chemie mittelst Phosphorchlorid erzielten Resultaten basirt. Gegenüber der Berzelius'schen Ansicht über die Natur der Oxychloride sollte gerade gezeigt werden, daß in der anorganischen wie in der organischen Chemie analoge Reactionen meist auch zu analogen Resultaten führen und daß auf die so erzielten Producte auch dieselbe Betrachtungsweise Anwendung finden müsse. Die besprochenen Versuche sind also damals in derselben Weise ausgeführt worden, wie man Chloride von organischen Säuren darstellte, nämlich indem man gleiche Moleküle von Säure und Phosphorchlorid in offenen Gefäßen schwach erwärmte, wenn nicht etwa bereits ohne Erwärmung (wie z. B. bei Molybdänsäure) Reaction eintrat. Gerade der Umstand, daß Teclu zu „ganz anderen“ Resultaten gelangt ist, hätte ihn doch sehr wohl berechtigt, selbst eine solche rückgreifende Betrachtung anzustellen, ehe er auf die „theilweise anderen“ aber übereinstimmenden Resultate früherer Forscher, als auf etwa sich nicht bestätigende, hindeutete.

Zur Beseitigung jeglichen Zweifels habe ich Stud. chem. A. Piutti veranlaßt, diesen Gegenstand von Neuem zu studiren und wir haben dabei meine früheren Angaben, zugleich aber auch diejenige von Teclu, vollkommen bestätigen können.

Aus dem Ammoniaksalz dargestellte Wolframsäure wurde in Retorten mit 1 bis 2 Mol. Phosphorchlorid gut gemengt. Schwaches Erwärmen ist hinreichend die Reaction einzuleiten, als deren Endproduct eine rothbraune Flüssigkeit erhalten wird. Erhitzt man dann die Retorte im Sandbad, oder besser

im Oelbad, so destillirt Phosphoroxychlorid ab und mit diesem eine sehr kleine Menge von höheren Wolframchloriden, meist Wolframhexachlorid. Zur Trennung der im braunrothen Retortenrückstand enthaltenen Chloride diene sorgfältig getrockneter Schwefelkohlenstoff. Zweimaliges Waschen des Rückstands mit kleinen Mengen kalten Schwefelkohlenstoffs genügt zur Entfernung von etwa noch anhängenden Spuren von Hexachlorid. Mittelt einer gröfseren Menge erwärmten Schwefelkohlenstoffs trennt man dann die darin löslichen Oxychloride, die Hauptproducte der Reaction, von der nicht angegriffenen Welframsäure und der damit gemischten kleinen Menge niederer Wolframchlorüre. Ist die Lösung der Oxychloride nicht zu verdünnt, so scheidet sich beim Erkalten ein Theil derselben in rothen Krystallen ab; der gröfste Theil bleibt beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als Krystallkuchen zurück, welcher in einem Strom trockner Kohlensäure auf dem Wasserbade ausgetrocknet wird. Durch vorsichtige Sublimation im Kohlensäurestrom und in einer mit mehreren Kugeln versehenen Röhre kann das flüchtigere rothe Oxytetrachlorid WOCl^4 von dem weit weniger flüchtigen gelben Dioxydichlorid WO^2Cl^2 getrennt werden. Bei Anwendung von 1 bis 2 Mol. Phosphorchlorid ist das Oxytetrachlorid das Hauptproduct der Reaction, wohl deshalb, weil zuerst gebildetes Dioxydichlorid der weiteren Einwirkung des Phosphorchlorids unterliegt und weil ein Theil des dieser Einwirkung entgangenen Dioxydichlorids sich nach der Gleichung :



in Oxytetrachlorid umwandelt. Wird dieses letztere mit einem Mol. Phosphorchlorid in geschlossener Röhre auf etwa 170° erhitzt, d. h. in den von Teclu gewählten Versuchsbedingungen, so erfolgt nach der Gleichung :



Bildung von Wolframhexachlorid, welches zum kleinen Theil sich in Chlor und in Pentachlorid spaltet. Letzteres wird daran erkannt, daß es mit der geringsten Menge Feuchtigkeit sogleich zu einer blauen Flüssigkeit zerfließt.

Das durch Sublimation gereinigte Oxytetrachlorid wurde zuweilen in prachtvollen rothen Nadeln erhalten, welche bei 208 bis 210° (210°,4 Roscoe) schmolzen. Die Analyse wurde absichtlich nahezu nach derselben Weise ausgeführt, nach welcher Teclu das Hexachlorid analysirt hatte; sie bietet einige Schwierigkeiten, welche indessen bei vorsichtigem Arbeiten und in der Weise wie A. Piutti die Analysen ausführte, leicht umgangen werden.

An mehreren Stellen verengte Röhren wurden im Kohlensäurestrom und durch Sublimation mit Oxytetrachlorid theilweise angefüllt, das Chlorid bis zum Schmelzen erhitzt und dann die Röhrrchen an den verengten Stellen abgeschmolzen. Das Chlorid wurde in geschlossenen Röhren durch mehrtägiges Erhitzen mit sehr verdünnter Salpetersäure bei 100° zersetzt. Die ausgeschiedene Wolframsäure wurde nebst den Scherben des Glasröhrrchens auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Salpetersäure gewaschen *). Die Wolframsäure wurde durch Ammoniak ausgezogen, die Glasscherben zurückgewogen, die Lösung des Ammoniumwolframiats eingedampft und nach dem Glühen die rückbleibende Wolframsäure gewogen. Ein anderer Theil derselben findet sich, nebst der gebildeten Salzsäure, in der verdünnten Salpetersäure gelöst und wird bei der Ausfällung des Chlorsilbers mit diesem letzteren als Silberwolframat $\text{Ag}^3\text{W}^2\text{O}^7$ niedergeschlagen **). Es wurde deshalb

*) Wäscht man mit Wasser, so wird die Wolframsäure zum Theil löslich und die Flüssigkeit geht sehr bald milchig durchs Filter.

**) Teclu hat bei seinen Analysen die mit dem Chlorsilber gefällte Wolframsäure als solche in Abzug gebracht. Wir haben uns aber durch besondere Versuche überzeugt, daß aus Lösungen von

die Salpetersäurelösung auf 300 CC. verdünnt; 100 CC. wurden eingedampft und dienen zur Bestimmung der gelösten Wolframsäure, sowie zur Berechnung des Silberwolframiats, welches aus den anderen 200 CC., zugleich mit dem Chlorsilber, ausgefällt wurde. Weitere Chlorbestimmungen hat Piutti zur Controle nach dem Volhard'schen Titirverfahren, ebenfalls unter Abrechnung des mitgefällten Silberwolframiats, ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt:

1) Bestimmung des Wolframs:

	I.	II.
Angewandtes Oxytetrachlorid	0,620	0,723
100 CC. lassen WO_3	0,042	0,023
also 300 CC.	0,126	0,069
ungelöste WO_3	0,290	0,420
entsprechend Wolfram	0,330	0,388
oder in 100 Theilen	53,3	53,6.

2) Bestimmung des Chlors:

$AgCl + Ag^2W^3O_7$ aus 200 CC.	0,827	0,872
also für 300 CC.	1,240	1,308
Die oben gefundenen Mengen löslicher Wolframsäure entsprechen $Ag^2W^3O_7$	0,189	0,104
bleibt Chlorsilber	1,051	1,204
entsprechend Chlor	0,260	0,297
oder in 100 Theilen	41,9	41,1.

3) Titirbestimmungen:

	III.	IV.
Angewandtes Oxychlorid	0,2412	0,1985
verbrauchte Silberlösung CC.	29,3	24,1

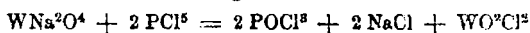
Wolframsäure in sehr verdünnter Salpetersäure durch überschüssiges Silbernitrat Silberwolframat als allmählich sich absetzendes weißes Pulver ausgefällt wird. Es schießt dies nicht aus, daß etwa aus concentrirter Salpetersäure die Wolframsäure als solche mit dem Chlorsilber niederfällt.

	III.	IV
Correction für das Silberwolframat	CC. 1,0	0,9
bleibt zur Berechnung	CC. 28,3	23,2
entsprechend Chlor	0,1004	0,0824
oder in 100 Theilen	41,6	41,5.

Wir erhalten folgende vergleichende Zusammenstellung der Procentmengen :

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
W	184	53,8	53,3	53,6	—	—
4 Cl	142	41,5	41,9	41,1	41,6	41,5
O	16	4,7	—	—	—	—
	342	100,0				

Es ist oben angegeben worden, daß das in erster Reaction entstehende Dioxychlorid WO^2Cl^2 schon für sich bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Wolframsäureanhydrid, als auch unter der Einwirkung von Phosphorchlorid bereits bei niedriger Temperatur, leicht in Oxytetrachlorid WOCl^4 übergeht. Diese Umstände erklären es, weshalb dieses letztere Chlorid das Hauptproduct auch unter solchen Bedingungen bildet, unter welchen man vorzugsweise Bildung des ersteren erwarten sollte; so bei Anwendung von stark geglähter und weniger angreifbarer Wolframsäure, so wie auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dinatriumwolframat, welche beiden Substanzen sich doch in erster Reaction nach der Gleichung :



umsetzen sollten, aber nach unseren Versuchen dennoch Oxytetrachlorid als Hauptproduct entstehen lassen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Wolframsäure, je nach den Versuchsbedingungen, entweder Wolframoxychloride, und vorherrschend Oxytetrachlorid oder höhere Wolframchloride und vorherrschend Hexachlorid gebildet werden. Die Bedingungen,

unter welchen *Teclu* das Hexachlorid erhielt, schliesen höhere Temperatur und höheren Druck ein und es ist noch zu erörtern, ob beide Bedingungen, oder vorzugsweise nur eine derselben, auf das erhaltene Resultat von Einfluss ist. Die von *R. Weber* mit glühender Wolframsäure bei gewöhnlichem Druck erhaltene rothe flüchtige Verbindung ist wahrscheinlich ebenfalls Oxytetrachlorid und jedenfalls kein Hexachlorid. Es handelte sich also darum, nur einen höheren Druck und zwar bei einer Temperatur wirken zu lassen, bei welcher Wolframsäure von Phosphorchlorid noch kaum angegriffen wird.

In der oben angeführten Abhandlung habe ich auch angegeben, dass Phosphorchlorid auf Schwefelkohlenstoff nicht einwirke und es ist dieß in der Zwischenzeit für Temperaturen bis zu 200° mehrfach bestätigt worden. Phosphorchlorid löst sich in 9 bis 10 Theilen Schwefelkohlenstoff. Ich habe nun *A. Piutti* veranlaßt, Phosphorchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst auf ein Molecul Wolframsäure unter Druck einwirken zu lassen. Man liefs das Gemenge zuerst mehrere Tage bei 30 bis 40° und dann etwa 8 bis 10 Tage bei 80 bis 90° aufeinander einwirken. Die Flüssigkeit färbte sich alsbald dunkel und zuletzt schwarzbraun. Wurde dann der Schwefelkohlenstoff im Kohlensäurestrom abgedunstet, so blieb ein Gemenge von Oxychloriden mit einer verhältnißmäfsig grofsen Menge von Hexachlorid und etwas Pentaachlorid. Das bei der Bildung dieses letzteren aus dem Hexachlorid ausgetretene Chlor wirkt zugleich auf den Schwefelkohlenstoff ein und es bildet sich etwas Chlorschwefel.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Wolframsäureanhydrid entstehen also zunächst Oxychloride und namentlich Wolframoxytetrachlorid. Diese Oxychloride unterliegen erst bei höherer Temperatur und bei höherem Druck der weiteren Einwirkung des Phosphorchlorids und gehen in

Wolframhexachlorid über, welches sich zum Theil in Chlor und Wolframpentachlorid zersetzt. Letztere Phase constituiren die von Teclu erhaltenen „ganz anderen“ Resultate, welche auch „ganz andere“ Versuchsbedingungen voraussetzen, und zwar scheint dabei dem höheren Druck eine wichtigere Rolle zuzukommen, als der höheren Temperatur. Unter diesen Verhältnissen kann selbst bei einer zur vollständigen Umwandlung der Wolframsäure unzureichenden Menge von Phosphorchlorid dennoch vorzugsweise Hexachlorid gebildet werden.

Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber den Einfluß der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung zusammen- gesetzter Aether;

von N. Menschutkin.

Zweite Abhandlung.

Dritter Theil. Ueber die Bildung der Essigsäureäther der secundären Alkohole.

Die Aetherification der secundären Alkohole wurde an folgenden Alkoholen studirt :

$C_nH_{2n+2}O$:] Dimethylcarbinol $C_4H_{10}O = (CH_3)_2CH.HO$.

Aethylmethylcarbinol $C_4H_{10}O = (C_2H_5)(CH_3)CH.HO$.

Isopropylmethylcarbinol $C_5H_{12}O = [(CH_3)_2CH](CH_3)CH.HO$.

Diäthylcarbinol $C_5H_{12}O = (C_2H_5)_2CH.HO$.

Hexylmethylcarbinol $C_8H_{18}O = (C_6H_{13})(CH_3)CH.HO$.

$[C_nH_{2n}O$:] Vinyläthylcarbinol $C_6H_{10}O = (C_2H_5)(C_2H_5)CH.HO$.

$[C_nH_{2n-2}O$:] Diallylcarbinol $C_7H_{12}O = (C_2H_5)_2CH.HO$.

Die Untersuchungsmethode war die schon im ersten Theile beschriebene; vor jeder neuen Reihe von Versuchen, welche sämmtlich bei 155° angestellt sind, wurden auch hier die Alkohole mit Baryt entwässert. Aus einer früheren, theilweise fehlerhaften Untersuchung *) wurden nur die bei der Wiederholung sich als richtig erweisenden Reihen (Nr. 24, 25, 26, 32, 33, 34) in die vorliegende Abhandlung aufgenommen.

Dimethylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{HO}$.

Der Isopropylalkohol, aus der Fabrik von Kahlbaum bezogen, zeigte nach dem Entwässern den festen Siedepunkt 80 bis 81°. Derselbe giebt mit Baryt in der Kälte eine krystallinische Verbindung.

Aetherification des isopropyleessigsauren Systems.

Factor = 0,500.

Nr.	Factoren	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	14 St.
24.	0,4996	26,28	37,57	—	—	56,13
25.	0,5000	25,60	36,29	52,82	55,99	—
26.	0,5011	25,29	—	—	—	—
27.	0,5005	27,24	—	—	—	57,38
28.	0,5008	28,22	—	—	54,42	—

Nr.	24 St.	36 St.	48 St.	72 St.	96 St.
24.	59,75	—	59,18	59,78	—
25.	58,95	—	60,09	60,23	60,99
26.	—	—	—	60,05	60,51
27.	—	60,05	—	—	—
28.	59,79	—	—	—	—

Nr.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.
26.	61,50	—	—	—
27.	60,32	60,25	60,79	60,68
28.	59,98	60,24	60,24	60,76.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1898.

Für die Anfangsgeschwindigkeit ergeben die ersten drei Reihen (vor mehr als einem Jahre ausgeführt) im Mittel 25,72, während die beiden neuen Reihen im Mittel 27,73 ergeben. Das Mittel aus allen fünf Versuchen ist = 26,53. Für die Grenze werden, — um sicher zu sein, dafs dieselbe erreicht ist —, bei diesem, wie bei den folgenden Alkoholen, nur die Bestimmungen von 120 Stunden an benutzt. Demgemäß berechnet sich die Grenze des isopropylelessigsuren Systems aus den neun letzten Versuchen zu 60,52.

Aethylmethylcarbinol (C_2H_5)(CH_3)CH . HO.

Dieser Alkohol wurde von Frau O. Rukavischnikoff nach der Methode von G. Wagner*) durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aldehyd dargestellt. Sein Siedepunkt war 98 bis 99°. Mit Baryt giebt er in der Kälte ein Alkoholat.

Aetherification des secundären butylelessigsuren Systems.

Factor = 0,4477.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.
29.	0,4473	{ 22,43 22,85	—	51,28	—	—	58,09
30.	0,4473	22,86	44,34	—	55,58	—	—
31.	0,4475	22,11	—	51,74	—	56,83	—
Nr.	36 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.
29.	—	58,95	58,58	—	58,97	59,06	59,24
30.	59,08	—	—	59,53	59,80	59,68	59,91
31.	58,12	—	—	—	58,43	58,99	59,29.

Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Systems ist = 22,56 (frühere, nicht aufgenommene Versuche ergaben 22,62). Die Grenze berechnet sich aus den neun letzten Versuchen zu 59,28.

*) Diese Annalen 118, 263.

Isopropylmethylcarbinol $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3)\text{CH}.\text{HO}$.

Diesen Alkohol bekam ich von den Herren A. Wischnegradsky und W. Winogradoff, von denen der erstere*) ihn aus Isopropylmethylketon mittelst Natriumamalgam, der letztere**) aus Zinkmethyl und Bromacetyl bromür darstellte. Die unten angeführten Zahlen sind mit dem Alkohol des Herrn Winogradoff erhalten. Sein Siedepunkt war 112 bis 113°. Die aus der ersten Untersuchung stammenden Reihen 32, 33, 34 sind, als richtig befunden, hier mit aufgenommen.

Aetherification des Isopropylmethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,4054.

Nr.	Factoren	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.
32.	0,4069	19,39	28,85	40,97	49,48	—
33.	0,4052	19,45	—	—	—	53,03
34.	0,4059	20,02	—	—	—	—
35.	0,4056	17,18	—	—	47,08	—
36.	0,4054	18,73	—	42,78	—	—

Nr.	14 St.	24 St.	36 St.	48 St.	72 St.
32.	56,00	57,46	—	58,77	57,91
33.	—	58,44	—	—	—
34.	—	57,53	—	57,83	—
35.	—	57,26	57,21	—	—
36.	54,58	—	—	—	—

Nr.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.
32.	58,39	—	—	—	—
34.	57,93	58,19	58,25	—	—
35.	—	59,24	59,75	60,36	60,15
36.	—	59,04	59,04	59,07	59,70.

Aus den neueren Versuchen (35 und 36) ergibt sich die Anfangsgeschwindigkeit zu 17,95, aus den älteren zu

*) Diese Annalen **190**, 338.**) Daselbst **191**, 125.

19,62. Das Mittel aus allen Versuchen ist = 18,95. Für die Bestimmung der Grenze haben wir 10 Versuche, welche im Mittel die Zahl 59,31 geben.

Bei der früheren Untersuchung der Aetherification dieses Alkohols *) glaubte ich Abweichungen von den anderen secundären Alkoholen zu erblicken, woraus ich auf einen partiellen Uebergang in den isomeren tertiären Alkohol, das Aethyltrimethylcarbinol, schloß. Nach den neueren Versuchen weicht jedoch das Isopropylmethylcarbinol nicht von den anderen Alkoholen ab.

Diäthylcarbinol $(C_2H_5)_2CH.HO$.

Frau O. Rukavischnikoff hat diesen Alkohol dargestellt nach der Methode von A. Saytzeff**), durch Einwirkung von Zink und Jodäthyl auf Aethylformiat. Der Alkohol siedete constant bei 116,5 bis 117°.

Aetherification des Diäthylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,4054.

Nr.	Factoren	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	36 St.	120 St.
87.	0,4052	{ 17,07 16,85	—	—	—	57,67	—
38.	0,4048	16,86	46,89	52,68	55,79	—	57,98
		Nr.	144 St.	168 St.	192 St.		
		37.	59,10	58,79	60,30		
		38.	58,68	58,61	58,18.		

Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Alkohols ist = 16,93 und die Grenze = 58,66 ***).

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1898.

) Diese Annalen **175, 363.

***). Mit Butylmethylcarbinol fand ich nicht mehr Gelegenheit neue Versuche auszuführen; im Vergleiche mit den anderen können meine älteren Versuche nicht richtig sein.

Hexylmethylcarbinol (C_6H_{13})(CH_3)CH . HO.

Diesen Alkohol habe ich aus dem käuflichen Caprylacetat dargestellt. Der Alkohol muss sorgfältig mit Aetzkali destillirt werden*), bis keine Einwirkung mehr erfolgt. So gereinigt siedete der Alkohol constant bei $179,8^{\circ}$.

Aetherification des Caprylalkohols und der Essigsäure.

Factor = 0,3157.

Nr.	Factoren	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	36 St.	120 St.
39.	0,3156	20,37	49,78	—	54,88	58,91	59,93
40.	0,3166	21,44	—	55,28	—	—	60,67
41.	0,3167	21,76	—	—	—	—	62,70
		Nr.	144 St.	168 St.	192 St.		
		39.	61,94	68,34	63,08		
		40.	61,42	61,32	62,86		
		41.	62,54	62,55	—		

Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Systems ist = 21,19 und seine Grenze aus den elf letzten Versuchen = 62,03. Entgegen dem was ich in der ersten Versuchsreihe gefunden zu haben glaubte, zeigt die Aetherification dieses Systems nichts Anomales. Dieses System ist das einzige von allen secundären Alkoholen, das nicht bei 155° homogen ist.

Aethylvinylcarbinol (C_2H_3)(C_2H_5)CH . HO.

Dieser Alkohol ist von G. Wagner**) entdeckt, welcher ihn durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acrolein dargestellt hat. Herr G. Wagner gab mir dasselbe Präparat, mit welchem die Analyse ausgeführt wurde.

Aetherification des Aethylvinylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,4109.

Nr.	Factor	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	120 St.	144 St.
42.	0,4109	$\begin{cases} 14,90 \\ 14,81 \end{cases}$	43,3.	49,69	51,75	51,53	52,41

*) Neison, J. of the chemical society, 1874 [2] **13**, 207.**) J. d. russ. chem. Gesell. **9**, 125; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 714.

Nr.	168 St.	192 St.
42	52,11	52,94.

Die Anfangsgeschwindigkeit ist = 14,85, die Grenze = 52,25; Daten, welche diesen Alkohol als einen secundären kennzeichnen.

Diallylcarbinol (C_3H_5)₂CH.HO *).

Der Alkohol wurde mir von Herrn A. Saytzeff gegeben. Er siedete bei 149 bis 151° und wurde nach dem Rathe des Herrn A. Saytzeff noch einmal mit Baryt behandelt.

Aetherification des Diallylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3488.

Nr.	Factor	1 St.	120 St.	144 St.	168 St.
43.	0,3477	10,31	49,34	50,61	50,40.

Die Anfangsgeschwindigkeit ist = 10,31 und die Grenze dieses Systems = 50,12.

Ueber die Geschwindigkeit der Aetherification der secundären Alkohole.

Bei den secundären Alkoholen ist, wie bei den primären, Zusammensetzung und Isomerie von Einfluss auf die *Geschwindigkeit*, sowie auf die *Grenze* der Aetherification. Wir besprechen zuerst die Geschwindigkeit und gebrauchen dabei die aus den beiden ersten Theilen bekannten Benennungen. Da die Isomerie des Alkoholradicals auf die Geschwindigkeit der Aetherification einen Einfluss ausübt (s. Theil II), so stellen wir unter (a) die secundären Alkohole *gleicher* Structur, unter (b) die anderen zusammen :

*) Diese Annalen **179**, 338 und **185**, 149.

		Anfangsgeschwindigkeit		
		absolut :	relativ :	
1.	Dimethylcarbinol	26,53	43,85	} a
2.	Aethylmethylcarbinol	22,59	38,10	
3.	Hexylmethylcarbinol	21,19	34,16	} b
4.	Isopropylmethylcarbinol	18,95	31,95	
5.	Diäthylcarbinol	16,93	28,86	

Absolute Anfangsgeschwindigkeit. — Das erste Glied hat, wie bei den primären Alkoholen, eine etwas grössere Anfangsgeschwindigkeit; bei den übrigen Gliedern gleicher Structur (2 u. 3.) scheint sie dagegen ziemlich constant (21 bis 22 pC.) zu sein, während sie bei den übrigen secundären Alkoholen (4 u. 5) *fällt*, — ein neuer Beweis für den Einfluss der Structur des Alkoholradicals auf die Geschwindigkeit der Aetherification. Beim Vergleich mit den primären gesättigten normalen Alkoholen (absolute Anfangsgeschwindigkeit = 47, ausgenommen CH_3OH) zeigen ihre methylierten Abkömmlinge, die secundären Alkohole (oben 2 u. 3), eine um etwa 25 pC. geringere absolute Anfangsgeschwindigkeit, so dass dieselbe ein *charakteristisches Unterscheidungsmerkmal* für *primäre* und *secundäre* Alkohole abgibt. Im weiteren Gang der Aetherification wird die Geschwindigkeit der gesättigten secundären Alkohole grösser, als die der primären. So ist z. B. die Geschwindigkeit des normalen Propylalkohols nach der vierten Stunde um 15,87 pC. grösser, als nach der ersten, während die des Isopropylalkohols in der gleichen Zeit um 26,29 pC. gewachsen ist. Die ganze Aetherificationszeit der secundären Alkohole bis zur Grenze weicht von der der primären Alkohole nur unerheblich ab.

Relative Anfangsgeschwindigkeit. — Da mit steigendem Moleculargewicht die Grenze der Aetherification nicht grösser wird, während die absolute Anfangsgeschwindigkeit etwas fällt, so *fällt* selbstverständlich auch die relative Anfangsgeschwindigkeit (ähnlich wie bei den primären Alkoholen). Dabei zeigen

die Zahlen unter (b) wieder den Einfluss der Isomerie des Alkoholradicals. — Zwischen der relativen Anfangsgeschwindigkeit der primären und secundären gesättigten normalen Alkohole mit gleich großem Molecul ist ein Unterschied von etwa 30 pC., z. B. normaler Butylalkohol = 69,61, Aethylmethylcarbinol = 38,10. Bei der fortschreitenden Aetherification werden diese Differenzen kleiner, wie das auch für die absolute Geschwindigkeit der Fall war.

Anfangsgeschwindigkeit ungesättigter secundärer Alkohole. — Bei den ungesättigten secundären Alkoholen zeigt sich derselbe Zusammenhang zwischen Zusammensetzung des Alkohols und Geschwindigkeit, wie bei den primären Alkoholen. Mit der Entfernung von der gesättigten Reihe fällt nämlich die absolute Anfangsgeschwindigkeit, z. B. :

Aethylvinylcarbinol	14,85
Diallylcarbinol	10,60.

Es scheint nach diesen Zahlen die Anfangsgeschwindigkeit des secundären Alkohols um so kleiner zu werden, je ungesättigter derselbe wird. Vergleicht man sie ferner mit den Anfangsgeschwindigkeiten der *gesättigten* secundären Alkohole mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen, so scheint der Unterschied kleiner, als bei den primären Alkoholen : Aethylvinylcarbinol, verglichen mit secundären gesättigten Alkoholen mit C₅, giebt einen Unterschied von 2 bis 5 pC., während die Anfangsgeschwindigkeit des normalen Propylalkohols von der des Allylalkohols um 11 pC. abweicht.

Betreffs der *relativen* Anfangsgeschwindigkeit weichen die ungesättigten secundären Alkohole weniger von den gesättigten ab :

Aethylvinylcarbinol	28,42
Diallylcarbinol	21,14.

Ueber die Grenzen essigsaurer Systeme secundärer Alkohole.

In der folgenden Tabelle sind unter (a) die Grenzen der gesättigten secundären Alkohole aufgeführt und denselben unter (b) die Grenzen der primären Alkohole von gleicher empirischer Zusammensetzung gegenübergestellt.

	a) sekundäre Alkohole	b) primäre Alkohole
	Grenze	Grenze
C_3H_8O Dimethylcarbinol	60,52	66,85
$C_4H_{10}O$ Aethylmethylcarbinol	59,28	67,36
$C_5H_{12}O$ { Isopropylmethylcarbinol	59,31	—
{ Diäthylcarbinol	58,66	—
$C_6H_{14}O$ Hexylmethylcarbinol	62,03	72,34

Während bei den primären Alkoholen die Grenze mit steigendem Molekulargewicht wächst, zeigen die secundären Alkohole (wenn wir von dem Hexylmethylcarbinol absehen, dessen essigsaures System bei 155° nicht homogen ist), diese Beziehung nicht. Die angeführten Grenzen sind um so weniger geeignet, einen Einfluss des Molekulargewichtes anzuzeigen, als bei den secundären Alkoholen der Einfluss der Isomerie sich auf die Grenze zu erstrecken scheint. Es ergeben nämlich die beiden *primären* Butylalkohole für die Grenze völlig identische Zahlen (67,30 und 67,38), die beiden untersuchten *secundären* Amylalkohole hingegen (s. o.) zeigen eine Differenz von 0,65 pC. Die aus obiger Tabelle ersichtliche starke Abweichung der Grenzen zwischen (a) und (b) läßt die Grenzen essigsaurer Systeme als charakteristisches Merkmal der primären und secundären Alkohole erscheinen.

Die *ungesättigten* secundären Alkohole geben in derselben Weise, wie die entsprechenden primären, niedrigere Grenzen, als die gesättigten secundären Alkohole mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen :

Aethylvinylcarbinol $C_6H_{10}O$, Grenze = 52,25,

Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$, Grenze = 50,12.

Vergleicht man diese Grenzen mit denen der entsprechenden gesättigten Alkohole, so zeigen sich ungefähr dieselben Differenzen, wie bei den primären Alkoholen :

Prim. Alk. : $C_3H_7O = 66,85$;	sec. Alk. : $C_6H_{11}O = 59,00$;
$C_3H_7O = 59,41$;	$C_6H_{10}O = 52,25$;
Differ. $= 7,44$;	Differ. $= 6,75$.

Aus dieser Untersuchung geht deutlich der Einfluss der Isomerie der Alkohole auf den ganzen Gang der Aetherification, sowohl auf die Geschwindigkeit als auf die Grenze hervor und wir können schon jetzt anführen, dass die primäre, secundäre oder tertiäre Natur des Alkohols auf den Werth der Geschwindigkeit sowie der Grenze der Aetherification den größten Einfluss ausübt.

Vierter Theil. Ueber die Bildung der Essigsäureäther der tertiären Alkohole.

Das reiche mir zu Gebote stehende Material an tertiären Alkoholen erlaubte, dieselben in mehrfacher Hinsicht zu studiren. Die angestellten Versuche werden in drei Abschnitten beschrieben. Der *erste* behandelt die Bildung der Essigsäureäther der gesättigten tertiären Alkohole, wobei vorweg bemerkt sei, dass die Reaction hier anders, als bei den primären und secundären Alkoholen verläuft; der *zweite* die Bildung der Aether der ungesättigten tertiären Alkohole und endlich der *dritte* die Bildung der Aether der Phenole, besonders mit Rücksicht auf eine etwaige Analogie mit der Bildung der Aether der tertiären Alkohole.

I. Ueber die Bildung der Essigsäureäther der gesättigten tertiären Alkohole.

Zum Studium der Aetherification gesättigter Alkohole hatte ich den tertiären Butyl- und Amylalkohol, sowie die drei tertiären Hexylalkohole zur Verfügung :

Trimethylcarbinol $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{HO}$.

Aethyltrimethylcarbinol $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{HO}$.

Diäthyltrimethylcarbinol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{C} \cdot \text{HO}$.

Propyltrimethylcarbinol $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{HO}$.

Isopropyltrimethylcarbinol $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{HO}$.

Die Versuchsbedingungen sind aus den beiden ersten Theilen bekannt.

Trimethylcarbinol $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{HO}$.

Zur Darstellung dieses Alkohols befolgte H. S. Przibytsek das Verfahren von A. Butlerow *), nämlich die Einwirkung des flüssigen Isobutylens auf Schwefelsäure. Trimethylcarbinol wird durch etwa dreistündiges Kochen mit Baryt vollkommen entwässert, während bei gewöhnlicher Temperatur die Entwässerung bekanntlich **) sehr langsam geht. Es bildet sich dabei *kein Baryumalkoholat*, beiläufig bemerkt eine allgemeine Eigenschaft der tertiären Alkohole, die sie von den primären und secundären unterscheidet. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Präparats lag bei $25,3^\circ$, sein Siedepunkt bei $82,5^\circ$, was vollständig mit den Angaben von A. Butlerow zusammenfällt. In Berührung mit Essigsäure löst sich der feste Alkohol unter starker Temperaturerniedrigung sehr schnell, gleichsam als ob ein Schmelzen des Alkohols eingetreten wäre.

Bei der Einwirkung von Essigsäure auf Trimethylcarbinol bei 154° bildet sich außer dem Säureäther eine mit der Dauer der Einwirkung steigende Menge eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases, das offenbar Isobutylen ist. Da Trimethylcarbinol beim Erhitzen für sich auf 154° während einiger Stunden kein Isobutylen gab, so dürfte seine Entstehung dem

*) Diese Annalen **180**, 245.

) Dasselbst **182, 27.

Zerfall des essigsauren tertiären Butyls zuzuschreiben sein. Zur Beurtheilung der bei den Aetherificationsversuchen erhaltenen Zahlen war es nun erforderlich, die Menge des sich bildenden Isobutylens zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die Röhrchen, dießmal stärker im Glase, wie gewöhnlich beschickt und erwärmt und sodann so unter einen mit Quecksilber gefüllten Mefscylinder gebracht, daß der Haken herausragte. Man bricht nun zunächst die Spitze und nach Beendigung der Gasentwicklung auch den Haken ab, sodaß das Röhrchen auf die Oberfläche des Quecksilbers steigt. Da das Isobutylen sich in einer Mischung von Trimethylcarbinol und Essigsäure sehr stark löst, so werden einige 20 CC. Wasser in den Mefscylinder eingeführt, dieser nach halbstündigem Stehen in ein Gefäß mit Wasser übertragen und nach erfolgter Temperatúrausgleichung bei gleichem Druck in und außer dem Cylinder das Volum des Isobutylens abgelesen. — Diese Versuche können gewiß nicht auf äußerste Correctheit Anspruch machen: einmal verbleibt in den Röhrchen Luft; da ihre Menge jedoch höchstens 0,5 CC. betrug, so kann der dadurch entstehende Fehler nicht groß sein; zudem wirkt ihm noch ein anderer Fehler, die Löslichkeit des Isobutylens in Wasser, entgegen. Einen weiteren Fehler begeht man bei der Reduction des Gasvolums auf 0° und 760 MM., da die Temperatur bei der Messung der Verdichtungstemperatur des Isobutylens schon zu nahe liegt, als daß nicht Abweichungen vom Gay-Lussac- und Mariotte'schen Gesetze stattfinden sollten. Auf eine zeitraubende, für die genannten Correcturen nothwendige selbstständige Untersuchung des Isobutylens glaubte ich indessen verzichten zu dürfen, da für meinen Zweck auch die nicht vollkommen correcten Zahlen ausreichen.

Folgendes sind die Details dieser Versuche:

- a. 1) 0,2456 Grm. Mischung von Trimethylcarbinol und Essigsäure gaben nach 144 Stunden Erwärmung 23 CC. Isobutylen bei 17° und 757,8 MM.
 b. 1) 0,1565 Grm. Mischung nach 72 Stunden gaben 14,5 CC. Isobutylen bei 17° und 750,1 MM.
 2) 0,813 Grm. Mischung nach 96 Stunden gaben 28 CC. Isobutylen bei 17° und 750,1 MM.
 3) 0,2778 Grm. Mischung nach 144 Stunden gaben 26,5 CC. Isobutylen bei 17,5° und 750 MM.

Um diese Resultate besser deuten zu können, werde ich sie in etwas anderer Form darstellen. Wird nach vorgenommener Reduction des Gasvolums auf 0° und 760° MM. die Quantität des Isobutylens in jedem Versuch auf 0,1 Grm. Mischung von Trimethylcarbinol und Essigsäure umgerechnet, so bekommt man folgende Werthe (die Ziffern bedeuten Cubikcentimeter Isobutylen) :

Nr.	Factoren	72 St.	96 St.	144 St.
44.	0,4486	—	—	8,62
45.	0,4483	8,44	8,15	8,69.

Diese Tabelle zeigt das interessante Resultat, daß die Isobutylenbildung, also die Spaltung des essigsäuren tertiären Butyls in Isobutylen und Essigsäure, nicht vollständig ist, sondern bei einem Grenzwerte stationär bleibt. Weiter unten werden wir Daten zur Beurtheilung auch dieser Erscheinung bekommen.

Wir haben jetzt alle Daten, den Aetherificationsproceß des Trimethylcarbinols zu besprechen.

Aetherification des trimethylcarbinolessigsäuren Systems.

Factor = 0,4477.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.
46.	0,4476	0,63	3,05	—	—	—	—
47.	0,4478	—	—	4,18	4,97	5,67	—
48.	0,4487	2,24	3,48	4,42	—	—	7,10
Nr.	48 St.	72 St.	120 St.	144 St.			
48.	6,27	6,27	6,40	6,95.			

Würde die ganze Alkoholmenge in Isobutylen übergeführt, so würden aus 0,1 Grm. Gemisch etwa 16,7 CC. entstehen.

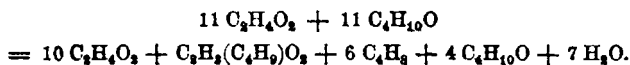
Beim Trimethylcarbinol kann wegen der schon nach wenigen Stunden beginnenden Isobutylenbildung höchstens die Anfangsgeschwindigkeit, nicht aber die Grenze zum Vergleich mit anderen Alkoholen benutzt werden. Erstere beträgt im Mittel 1,5 pC., ist also sehr klein gegenüber den primären und secundären Alkoholen. Im weiteren Gang der Aetherification ist der zunehmenden Isobutylenbildung wegen das Verhältniß von Säure und Alkohol kein moleculares mehr, sondern ein bis zur Grenze stetig sich änderndes, so daß die letztere, die schon sehr früh, bei 24 Stunden, eintritt und im Mittel 6,59 pC. beträgt, für unsere vergleichenden Untersuchungen nicht zu verwerthen ist.

Versuchen wir nun, die Mengen kennen zu lernen, in denen in obigem Proceß die verschiedenen Substanzen: Trimethylcarbinol, sein essigsaurer Aether, Essigsäure, Isobutylen und Wasser, nach eingetretenem Gleichgewicht nebeneinander vorhanden sind. Genau wird durch Titiren die Menge der Essigsäure und des essigsauren tertiären Butyls gefunden, weniger genau die des Isobutylens und die auf dessen Bestimmung fußenden Mengen der beiden anderen Verbindungen. Statt der nicht bestimmten Dichtigkeit des Isobutylens bediente ich mich der aus dem Moleculargewicht berechneten. — Erwärmen wir ein moleculares Gemisch von Essigsäure (44,77 pC.) und Trimethylcarbinol (55,23) auf 154°, bis das Gleichgewicht eingetreten ist, so sind circa 7 pC. Säure neutralisirt (vgl. Reihe 48) und aus je einem Gramm der Mischung 85 CC. Isobutylen entstanden. Daraus berechnen sich folgende Quantitäten der Substanzen, die das Gleichgewicht des Systems bewirken:

41,64	Theile	Essigsäure;
6,05	"	essigsauren tertiären Butyls;
21,35	"	Isobutylen;
21,38	"	Trimethylcarbinol;
9,17	"	Wasser;

Summe 99,59.

Die Summe, sich wenig von 100 unterscheidend, ist wohl ein Zeichen, dass die berechneten Werthe nicht stark von den richtigen differiren. Folgende Gleichung giebt ziemlich gut die gefundenen Quantitäten wieder :



Diese Gleichung zeigt die Verschiedenheit der Aetherification der tertiären Alkohole von der primären und secundären.

Während in der Periode des Gleichgewichts auf je ein Molecul des Aethers bei den primären und secundären Alkoholen ein Molecul Wasser kommt, sind beim Trimethylcarbinol deren sieben vorhanden, und es wird dadurch, sowie durch die Isobutylenbildung, die Grenze herabgedrückt. Um nun der wahren Grenze näher zu kommen, habe ich einen Versuch bei 100° ausgeführt, wodurch die Isobutylenbildung beschränkt wurde, während nach Berthelot's Versuchen die Grenze keine Verschiebung erleidet. Der Gang der Untersuchung war der bekannte. Auch diesmal wurde sowohl die gebildete Isobutylenmenge, als auch die restirende Säure bestimmt. Die Vorrichtung, die Röhrchen im Wasserdampf zu erwärmen, werde ich später beschreiben.

Aetherification des trimethylcarbinolessigsäuren Systems bei 100°.

Factor = 0,4477.

Nr.	Factoren	7 Tage	14 Th.	21 Th.	31 Th.	63 Th.	76 Th.
49.	0,4483	5,12	8,22	9,94	11,09	—	—
50.	0,4486	—	—	—	11,98	12,28	11,49.

0,4492 Grm. Mischung von Trimethylcarbinol und Essigsäure (Factor = 0,4483) gaben nach dem Erwärmen auf 100° während 197 Tagen, also nach eingetretenem Gleichgewicht, 15 CC. Isobutylen bei 16° und 756,9 MM.

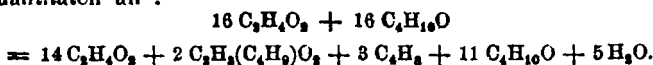
Daraus berechnet sich : 0,1 Grm. Mischung giebt 3,08 CC. Isobutylen bei 0° und 760 MM. (bei 154° giebt 0,1 Grm. Mischung 8,5 CC. Isobutylen).

Die neue Grenze, fast um das Doppelte höher, als die bei 154° gefundene, ist nun zwar, wie erwartet, der wahren Grenze näher gerückt, aber dennoch sind die Bedingungen der Aetherification noch nicht die normalen, da wieder Isobutylenbildung eingetreten und dem entsprechend die Menge des gebildeten Wassers gegenüber der des Aethers zu hoch ist. Diese Verhältnisse lassen sich besser übersehen, wenn wir wieder aus der Grenze der Aetherification, die wir zu 12 pC., und der gebildeten Isobutylenmenge, die wir zu 30 CC. auf 1 Grm. Mischung annehmen, die in der Periode des Gleichgewichts bei 100° in 100 Theilen vorhandenen Quantitäten der Substanzen berechnen :

39,40	Theile	Essigsäure ;
10,39	"	essigsauren tertiären Butyls ;
7,78	"	Isobutylen ;
38,34	"	Trimethylcarbinol ;
4,27	"	Wasser ;

Summe 100,18.

Folgende Gleichung giebt ziemlich genau die gefundenen Quantitäten an :



Den Versuch, die Aetherificationsgrenze dieses Systems bei gewöhnlicher Temperatur zu bestimmen, habe ich noch nicht ausgeführt. Es würde dabei vermuthlich die Isobutylenbildung auf ein Minimum zurückgeführt und somit die Bedingungen der Aetherification nahezu die normalen werden.

Stellen wir die bei der Isobutylenbildung gemachten Beobachtungen kurz zusammen, so zeigt sich, dafs bei 154° eine gröfsere Menge des Aethers gespalten wird, als bei 100°, und dafs in beiden Fällen die Gröfse der Zersetzung durch eine Grenze beschränkt ist, dafs also die Gröfse der Zersetzung von der Temperatur abhängig ist; Merkmale, welche den Vorgang als eine *Dissociation* kennzeichnen. Die schönen Unter-

suchungen von A. Würtz haben uns mit der Dissociation des Jodäthydrids des tertiären Amylalkohols bekannt gemacht, vorliegende Untersuchung giebt unzweideutige Hinweise auf die Dissociation des essigsauren Aethers des Trimethylcarbinols. Auf diese Frage, die Dissociation zusammengesetzter Aether der tertiären Alkohole, gedenke ich noch zurückzukommen.

Bei den anderen tertiären Alkoholen, deren Aetherification ich untersucht habe, fand ich dieselben Erscheinungen, welche beim Trimethylcarbinol beobachtet wurden, wieder. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen wurde in allen Fällen beobachtet und ist auch wieder dem Zerfall zusammengesetzter Aether zuzuschreiben. Vermuthlich findet auch hier eine Dissociation statt.

Aethyltrimethylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)_2C.HO$.

Dieser Alkohol wurde nach dem Verfahren von A. Butlerow aus Amylen und Schwefelsäure dargestellt *). Für die Versuche diente ein Theil des Alkohols, welcher im hiesigen Laboratorium auf angegebene Weise in einer Quantität von 2000 Grm. dargestellt wurde. Der Alkohol entwässert sich leicht durch Kochen mit Baryt, auf welchen er nicht einwirkt. Der Siedepunkt war bei 101,5 bis 102°, spec. Gewicht bei 0° = 0,8271.

Aetherification des Aethyltrimethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,4054.

Nr.	Factoren	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.
51.	0,4054	1,18	1,41	1,81	2,78	3,36	—
52.	0,4059	0,83	—	0,99	—	—	—
53.	0,4053	0,43	0,62	—	3,38	—	1,97
Nr.	24 St.	48 St.	60 St.	72 St.	120 St.	144 St.	
51.	3,12	2,92	2,90	—	—	—	
52.	1,82	1,77	—	—	—	—	
53.	2,50	—	—	3,16	2,21	2,41.	

*) Diese Annalen **190**, 354.

Die Aetherification des Aethyldimethylcarbinols verläuft unter den nämlichen Erscheinungen, als die des Trimethylcarbinols. Die Bildung des Trimethyläthylens, schon bei 4 Stunden bemerkbar, ist von 24 Stunden an eine recht grofse. Wir können nur die Anfangsgeschwindigkeit mit der der anderen Alkohole vergleichen. Der Grenzwertb tritt schon bei 7 Stunden auf.

Methyldiäthylcarbinol, $(C_2H_5)_2(CH_3)C.HO$.

Methyldiäthylcarbinol wurde von Herrn Jawein nach der Methode von A. Butlerow durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetylchlorid dargestellt und mir gütigst zu den Versuchen übergeben. Sein Siedepunkt lag bei 122° .

Aetherification des Methyldiäthylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3703.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	14 St.	24 St.
54.	0,3709	0,30	—	0,30	—	1,88
55.	0,3696	1,78	0,23	—	1,31	0,80
	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	
54.	2,87	2,73	5,43	3,86	5,26	
55.	—	—	—	1,32	3,04.	

Die Zahlen zeigen eine gröfsere Unregelmäfsigkeit, als sonst, die vermuthlich mit der auch hier eintretenden Zersetzung des Aethers (die Röhrcben öffnen sich unter Druck) zusammenhängt. Dieselbe mufs ziemlich grofs sein, da gegen 120 Stunden eine Schicht unlöslicher Substanz, flüssiger Kohlenwasserstoff, auftritt. Erhitzt man den Alkohol für sich einige Stunden auf 154° , so tritt ebensowenig, wie beim Trimethylcarbinol, Zersetzung ein.

Propyldimethylcarbinol, $(C_3H_7)(CH_3)_2C.HO$.

Diesen Alkohol bekam ich auch von Herrn Jawein, welcher ihn, wie bekannt, dargestellt hat. Der Siedepunkt war bei 123° . Ich hatte äufserst wenig Substanz, die nur

reichte für folgende sieben Versuche, die, obgleich unvollständig geblieben, doch zeigen, dass Propyldimethylcarbinol hinsichtlich der Aetherification nicht von den anderen tertiären Alkoholen abweicht.

Aetherification des Propyldimethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3703.

Nr.	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	24 St.	48 St.
56.	0,3748	2,15	2,80	2,25	0,95	0,73	0,68	0,98.

Isopropyldimethylcarbinol, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}](\text{CH}_3)_2\text{C.HO}$.

Herr D. Pawlow war so freundlich, mir diesen von ihm dargestellten Alkohol zu den Versuchen zu geben. Der Siedepunkt des Alkohols war mir als bei 117° liegend angegeben.

Aetherification des Isopropyldimethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3703.

Nr.	Factoren	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	14 St.	
57.	0,3710	0,87	2,20	0,84	1,37	1,53	
58.	0,3717	0,85	—	—	—	—	
		24 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.
57.	1,62	0,96	—	—	—	—	0,65
58.	0,55	0,67	0,20	0,20	1,63	1,23.	

Ungeachtet der Kleinheit der angeführten Zahlen muss doch die Bildung des Aethers ziemlich groß sein, wenn man die Menge des dissociirten Aethers, also die Menge des gebildeten Kohlenwasserstoffs in Betracht zieht; gegen 72 Stunden zeigen die Röhrchen eine große Schicht eines flüssigen Kohlenwasserstoffs.

Für unsere vergleichenden Untersuchungen des Einflusses der Isomerie auf die chemischen Reactionen giebt das Studium der Aetherification der tertiären Alkohole wenig Anhaltspunkte, da die Einwirkung von Säure bei den tertiären Alkoholen unter anderen Bedingungen erfolgt, als bei den secundären und primären Alkoholen. Für sich allein betrachtet ist

jedoch die Aetherification tertiärer Alkohole höchst charakteristisch.

Bei der Einwirkung der Säuren auf primäre und secundäre Alkohole findet nur Bildung des zusammengesetzten Aethers unter Elimination von Wasser (1) und Zersetzung des Aethers durch das gebildete Wasser (2) statt, während bei den tertiären Alkoholen aufserdem der Aether in Säure und Kohlenwasserstoff gespalten wird (3). Möglicherweise wird auch noch aus dem Kohlenwasserstoff und Wasser bei Gegenwart von Säure der Alkohol (4) und aus Kohlenwasserstoff und Säure der Aether zurückgebildet (5). Alle diese Reactionen sind durch eine Grenze beschränkt.

Betrachten wir nun diesen complicirten und somit interessanten Fall chemischer Statik etwas genauer.

1) *Bildung des zusammengesetzten Aethers durch Einwirkung von Säure auf einen Alkohol unter Elimination von Wasser.*

	Anfangsgeschwindigkeit Mittel	24 Stunden	Mittel aus allen Versuchen von 24 Stunden an
Trimethylcarbinol	1,43	7,10	6,59 (5 Versuche)
Aethyl dimethylcarbinol	0,81	2,48	2,53 (9 Versuche)
Diäthylmethylecarbinol	1,04	1,84	3,78 (5 Versuche)
Propyldimethylcarbinol	2,15	0,68	0,83 (2 Versuche)
Isopropyldimethylcarbinol	0,86	1,08	0,85 (9 Versuche)

In der vorstehenden Tabelle kann nur die Anfangsgeschwindigkeit mit der anderer Alkohole verglichen werden, da später durch Kohlenwasserstoffbildung der normale Verlauf der Reaction gestört wird. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit ist im Vergleich mit der der primären und secundären Alkohole aufserordentlich klein, ein charakteristisches Merkmal für tertiäre Alkohole. — Unter sich lassen die Zahlen, ihrer Kleinheit wegen, keine näheren Vergleiche zu. — Die gefundene Grenze, die, wie wir gesehen haben,

bei unseren Bedingungen (154°) weit unter der wahren bleibt, tritt, wie aus der Tabelle ersichtlich, sehr früh, meist schon nach 24 Stunden ein und ist ebenfalls außerordentlich niedrig (einige Glieder der obigen Tabelle geben fast gar keinen essigsauren Aether). — Somit giebt auch die Grenze der Aetherification ein charakteristisches Merkmal für die tertiären Alkohole ab. — Was die durch Versuche bisher nicht bestimmte *wahre* Grenze betrifft, so gelingt es vielleicht, dieselbe indirect aus der Aetherification der Phenole zu berechnen.

2) *Zersetzung des zusammengesetzten Aethers durch das bei der Aetherification sich bildende Wasser.* — Bei den tertiären Alkoholen kann diese Zersetzung nicht so gut verfolgt werden, als bei den primären und secundären, da bei den zusammengesetzten Aethern der ersteren auch noch die Spaltung in Kohlenwasserstoff und Säure eintritt. Jedenfalls muß aber die Zersetzung durch Wasser bei den tertiären Alkoholen stärker sein, als bei den primären und secundären, wegen der vorhandenen weit größeren Wassermenge; wir fanden ja beim Trimethylcarbinol in der Periode des Gleichgewichts auf je ein Molecul Aether sieben Molecule Wasser, und wahrscheinlich liegen bei den anderen tertiären Alkoholen eben so ungünstige Verhältnisse zwischen Aether und Wasser vor. Diese Ursache allein kann erklären, weshalb bei der Einwirkung von Säure auf einige tertiäre Alkohole in der Periode des Gleichgewichts fast kein Aether vorhanden ist.

3) *Zerfallen des Aethers in Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe und Säure.* — Zu dem beim Zerfall des essigsauren Trimethylcarbinols Gesagten haben wir nur hinzuzufügen, daß höchst wahrscheinlich auch die zusammengesetzten Aether anderer tertiärer Alkohole beim Erwärmen bis zu einer für jede Temperatur bestimmten Grenze dissociirt werden.

Bei den primären und secundären Alkoholen können solche Dissociationserscheinungen wegen der Stabilität der

Aether nur in sehr hoher Temperatur eintreten. Die Disso- ciation der Aether tertiärer Alkohole spielt vielleicht noch bei einigen anderen Reactionen eine Rolle. So dürfte bei der Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe unter dem Einflusse der Schwefelsäure in der ersten Phase ein Zer- fallen der Aetherschwefelsäure in Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure stattfinden. Die leichte Polymerisation wurde bisher nämlich nur bei den Kohlenwasserstoffen der Aethylen- reihe beobachtet, die aus tertiären Alkoholen entstehen und durch Aufnahme von Wasser in dieselben übergehen.

4) *Bildung des tertiären Alkohols aus dem Kohlen- wasserstoff der Aethylenreihe und Wasser in Gegenwart von Säure.* — Die Versuche Butlerow's über Isobutylen *) zeigen die grofse Leichtigkeit, mit welcher dieser Kohlen- wasserstoff beim Einwirken von Wasser und Schwefelsäure in Trimethylcarbinol übergeht. Derselbe Forscher hat gefunden, dafs auch andere Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, welche in tertiäre Alkohole übergehen können (z. B. Heptylen aus Pentamethyläthol), sogar in Gegenwart anderer anorganischer Säuren (z. B. der Salpetersäure) entsprechende tertiäre Alko- hole erzeugen. Es ist somit möglich, dafs auch organische Säuren die nämlichen Kohlenwasserstoffe in Alkohole über- führen; es fehlt indessen an experimentellem Material, um hierüber ein Urtheil zu fällen.

5) *Bildung des zusammengesetzten Aethers aus dem Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe und der Säure.* — Man kennt die grofse Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenwasser- stoffe der Aethylenreihe sich mit Haloïdwasserstoffsäuren, so- wie mit manchen anderen anorganischen Säuren verbinden. Ob organische Säuren dieselben Reactionen hervorrufen können, ist zur Zeit nicht bekannt.

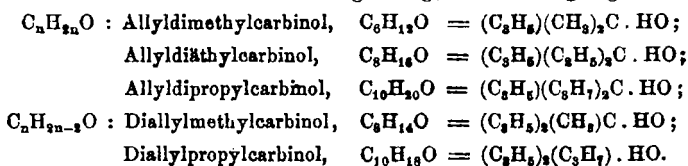
*) Diese Annalen 180, 245.

Hiermit schliesse ich die Bemerkungen betreffs der Aetherification der tertiären Alkohole, auf die ich die Aufmerksamkeit des Lesers lenken wollte. Die ungesättigten tertiären Alkohole verdienen, in einem besonderen Theile dieser Arbeit behandelt zu werden.

II. Ueber Aetherification ungesättigter tertiärer Alkohole.

Bei dem Studium der Aetherification der gesättigten tertiären Alkohole hatte ich hauptsächlich das Studium der Reaction selber im Auge. Zur Feststellung des Einflusses der Zusammensetzung des Alkohols mangelte es an Daten. In dieser Richtung sind die ungesättigten tertiären Alkohole studirt.

Dank der äussersten Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. A. Saytzeff hatte ich fünf ungesättigte tertiäre Alkohole, zweien verschiedenen Reihen angehörig, zur Verfügung.



Die Methode der Untersuchung war die schon in den ersten Theilen dieser Arbeit beschriebene. Die Aetherificationsversuche wurden bei 155° ausgeführt, die restirende freie Säure wurde in alkoholischer Lösung titrirt, mit Rosolsäure als Indicator.

*Allyldimethylcarbinol, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{HO}$ *).*

Der Alkohol zeigte den festen Siedepunkt 118,5 bis 119,5°. Nach dem Rathe des Herrn A. Saytzeff wurde er unmittelbar vor dem Versuche mit Baryt behandelt; derselbe wirkt auf den Alkohol nicht ein.

*) Diese Annalen 185, 151.

Aetherification des Allyldimethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,8750.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	10 St.	24 St.
59.	0,3752	2,40	—	—	—	7,46
60.	0,3754	3,77	4,45	5,63	6,75	7,49
Nr.		48 St.	96 St.	120 St.	144 St.	
59.		7,49	8,01	6,76	7,86	
60.		—	—	7,42	7,52.	

Während der Aetherification wird kein Gas gebildet. Gegen Ende der Versuche sieht man in den Röhren ölige Tropfen eines Kohlenwasserstoffs. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit dieses Alkohols ist = 3,08, die Grenze = 7,26 im Mittel der vier letzten Versuche. Die Grenze ist die höchste unter den Grenzen der tertiären Alkohole, wenn man die Versuche bei 155° anstellt.

Allyldiäthylcarbinol $(C_2H_5)(C_2H_5)_2C.HO$.

Der Siedepunkt dieses Alkohols war bei 155 bis 156°.

Aetherification des Allyldiäthylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3191.

Nr.	Factor	1 St.	7 St.	14 St.	120 St.	144 St.	168 St.	192 St.
61.	0,3196	0	0	2,33	3,42	4,22	5,97	5,28.

Beim Erwärmen mit Essigsäure bräunt sich dieser Alkohol sehr stark und giebt eine Schicht flüssigen Kohlenwasserstoffs. Der letztere ist unlöslich in wässrigem Alkohol, was die volumetrische Bestimmung der Essigsäure beeinträchtigt, da in der milchig-weißlichen Flüssigkeit das Ende der Reaction nicht gut zu bemerken ist.

In den ersten Stunden ist die Einwirkung von Essigsäure nicht wahrnehmbar. Die Grenze des Systems ist = 4,72 (Mittel aus den vier letzten Versuchen).

Allyldipropylcarbinol $(C_3H_5)(C_3H_7)_2C.HO$.

Der Alkohol siedete bei 192 bis 193°.

Aetherification des Allyldipropylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,2777.

Nr.	Factor	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	120 St.
62.	0,2772	0	0	0	0,6	0,2
		Nr.	144 St.	168 St.		
		62.	0,5	0,7.		

Dieselben Bemerkungen wie bei den früher angeführten Alkoholen. Unter den Versuchsbedingungen giebt der Alkohol fast keinen Aether. Die Grenze ist im Mittel = 0,46.

Diallylmethylcarbinol (C_3H_5)₂(CH₃)C. HO *).

Dieser Alkohol gehört zur Reihe $C_nH_{2n-2}O$; er siedete bei 155 bis 156°.

Aetherification des Diallylmethylcarbinols und der Essigsäure.

Factor = 0,3225.

Nr.	Factor	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	120 St.
63.	0,3218	0	2,33	2,31	3,36	5,21
		Nr.	144 St.	168 St.		
		63.	5,18	5,68.		

Die Säurebestimmung erfolgt schwierig, wegen Bildung eines in wässrigem Alkohol unlöslichen Kohlenwasserstoffs. Die Grenze ist im Mittel = 5,36

Diallylpropylcarbinol (C_3H_5)₂(C₃H₇)C. HO.

Siedepunkt 194 bis 195°.

Aetherification des Diallylpropylcarbinols und der Essigsäure

Factor = 0,2863.

Nr.	Factor	1 St.	7 St.	14 St.	24 St.	120 St.	144 St.
64.	0,2808	0	0,90	1,36	2,14	2,64	3,79
		Nr.	168 St.	192 St.			
		64.	2,86	3,60.			

Der Alkohol wird beim Erwärmen nicht gebräunt. Nur in den letzten Stunden sieht man eine Schicht sich bilden. Die Grenze des Alkohols ist = 3,40 (Mittel).

*) Diese Annalen 185, 169.

Die Aetherification der tertiären ungesättigten Alkohole zeigt zunächst im Großen und Ganzen die vollkommenste Analogie mit der der gesättigten. Wir treffen sowohl die sehr niedrige Grenze wieder an, die somit *alle* tertiären Alkohole charakterisirt, als auch die Kohlenwasserstoffbildung, woraus wir schließen, daßs auch hier die gefundenen Grenzen nicht die wahren darstellen, sondern mit der Temperatur, resp. der Kohlenwasserstoffbildung wechseln.

Im Einzelnen zeigt sich jedoch beim Vergleich der Aetherificationsgrenzen der gesättigten und ungesättigten tertiären Alkohole ein bemerkenswerther Einfluß der Zusammensetzung; auch die Isomerie der Alkohole sehen wir eine Rolle spielen.

	$C_nH_{2n+2}O$	$C_nH_{2n}O$	$C_nH_{2n-2}O$
	$C_4H_{10}O$ 6,59	—	—
	$C_5H_{12}O$ 2,52	—	—
Diäthylmethylcarbinol	$C_6H_{14}O$ 3,76	—	—
Propyldimethylcarbinol	$C_6H_{14}O$ 0,83	—	—
Isopropyldimethylcarbinol	$C_6H_{14}O$ 0,85	$C_6H_{12}O$ 7,26	—
	—	$C_8H_{18}O$ 4,72	$C_3H_{14}O$ 5,86
		Allyldi- propyl- carbinol $C_{10}H_{20}O$ 0,46	Diallyl- propyl- carbinol $C_{10}H_{18}O$ 2,10.

In jeder der drei Verticalreihen haben die ersten Glieder, die einfachsten der Zusammensetzung nach, die höchsten Grenzen. Werden die Alkohole complexer, so nimmt die Größe der Grenze ab. Durch Einführung der Propyl- oder Isopropylgruppe wird in allen drei Colonnen die Grenze stark erniedrigt. Dasselbe zeigt sich beim Vergleiche der drei gesättigten Alkohole $C_6H_{14}O$: die höchste Grenze kommt dem Diäthylmethylcarbinol zu; die beiden anderen Hexylalkohole, die die Propyl- resp. Isopropylgruppe enthalten, sind fast unfähig Aether zu bilden.

Aus den Horizontalreihen ersieht man ferner, dass mit der Entfernung des Alkohols von der gesättigten Reihe die Stabilität der Aether wächst. So hat der gesättigte Alkohol $C_6H_{14}O$ im günstigsten Falle die Grenze 3,76; hingegen ist die Grenze des Allyldimethylcarbinols = 7,26. Dasselbe ergibt sich beim Vergleich der Reihen $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-4}O$; die letzte Reihe zeigt die höchsten Grenzen für die Alkohole mit gleichem Kohlenstoffgehalt.

Dieser Schluss steht in scheinbarem Widerspruch mit dem Ergebniss des Studiums primärer und secundärer Alkohole, bei welchen dem Uebergange in ungesättigte Reihen ein Fallen der Grenze entsprach. Der Widerspruch ist jedoch nur scheinbar, da wir die wahren, jedenfalls höheren Grenzen der tertiären Alkohole nicht kennen. Die gefundenen, von der Temperatur abhängigen Grenzen der tertiären Alkohole können somit zum Erschliessen des Einflusses der Zusammensetzung auf die Aetherificationsvorgänge *nicht* dienen. Da wir bei den tertiären Alkoholen gefunden haben, dass die Aetherificationsgrenzen mit der Entfernung von der gesättigten Reihe wachsen, so wird es nicht mehr auffallen, dass wir die höchsten Grenzen bei den Phenolen treffen.

III. *Ueber die Bildung essigsaurer Aether der Phenole.*

Die Ansichten über die chemische Natur der Phenole sind einem sehr starken Wechsel unterworfen gewesen. Zunächst hat man das Phenol als Säure (Carbolsäure), dann als einen Alkohol (Phenylalkohol) betrachtet. Nach der Entdeckung analoger Körper wurde von Berthelot der Name „Phenol“ auf die ganze Gruppe ausgedehnt und dieselbe ihrer abweichenden Eigenschaften wegen als eine besondere Gruppe der Alkohole betrachtet. Definitiv von den Alkoholen getrennt wurden sie, als die Aetherification des Phenols und des Thymols Berthelot Resultate gab, die vollkommen ver-

schieden waren von den mit den anderen Alkoholen erhaltenen. Im Gegensatz hierzu lehrte nun Kekulé's Hypothese der aromatischen Verbindungen zuerst, daß die Phenole der Stellung der Hydroxylgruppe gemäß, als tertiäre Alkohole aufzufassen seien. In Folge dieser Nichtübereinstimmung zwischen Theorie und Versuch werden auch die Phenole zur Zeit noch nicht definitiv als tertiäre Alkohole betrachtet.

Die Aetherificationserscheinungen nun, welche so getreu alle Veränderungen im Molecule der Alkohole wiedergeben, dienen der Theorie zur Bestätigung. In Bezug auf Aetherbildung findet zwischen den Phenolen und den tertiären Alkoholen die vollkommenste Analogie statt.

Die Untersuchungsmethode war die nämliche, wie in den früheren Abschnitten dieser Arbeit. Die Aetherification der essigsäuren Systeme der Phenole wurde bei 155° vorgenommen und die restirende freie Säure am Ende der Versuche in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Rosolsäure durch Titiren mit Barytwasser bestimmt.

Phenol $C_6H_5.HO$.

Phenol wurde durch Rectificiren des käuflichen Phenols dargestellt. Der Siedepunkt war constant bei 181°; der Schmelzpunkt lag bei 40° und stieg nicht bei wiederholten Rectificationen, blieb also etwas niedrig.

Aetherification des Phenols und der Essigsäure.

Factor = 0,3896.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	14 St.	24 St.	48 St.
65.	0,3900	1,79	1,38	3,83	6,46	7,46	—
66.	0,3897	1,11	—	—	—	7,42	8,72
Nr.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.		
65.	—	—	—	8,39	—		
66.	9,00	8,92	8,96	8,53	8,67		

Die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Systems ist im Mittel = 1,45. Die Grenze ergibt sich aus den vier letzten

Versuchen zu 8,64. Berthelot hat die Grenze zu 7,0 gefunden.

Parakresol $C_6H_4(HO)(CH_3)$.

Das Parakresol stammte aus der Sammlung der russischen chemischen Gesellschaft. Es wurde von H. H. Engelhardt und Latschinoff gegeben und durch Schmelzen des toluolparasulfosauren Kaliums mit Aetzkali erhalten. Siedepunkt 200 bis 200,5°; Schmelzpunkt 36°.

Aetherification des Parakresols und der Essigsäure.

Factor = 0,3571.

Nr.	Factoren	1 St.	4 St.	7 St.	14 St.	24 St.	48 St.
67.	0,3561	1,75	—	—	—	8,45	9,58
68.	0,3561	1,05	3,18	5,15	6,72	9,16	—
Nr.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	192 St.		
67.	9,19	9,82	9,65	9,78	9,44		
68.	—	—	—	9,39	—		

Die Anfangsgeschwindigkeit ist = 1,40; die Grenze, im Mittel aus den vier letzten Versuchen = 9,56.

Thymol $C_6H_3(HO)(CH_3)(C_3H_7)$.

Das käufliche Thymol giebt leicht die reine Verbindung. Da Thymol äußerst leicht in Alkohol löslich ist, läßt es sich unbequem nach Lallemand's Vorschrift reinigen. Ich habe es aus Eisessig krystallisirt. Man löst Thymol unter gelindem Erwärmen in einem Drittel seines Gewichts an Eisessig. Die Lösung giebt beim Verdunsten schöne Krystalle. Vor den Versuchen wurden die fein zerkleinerten Krystalle mehrere Tage über Aetzkalk gelassen, da sie viel Mutterlauge einschließen. Den Schmelzpunkt des so gereinigten Thymols habe ich bei 50° gefunden (Lallemand giebt 44° an).

Mit Thymol sind zwei Reihen von Versuchen ausgeführt. Für die erste wurde Thymol aus Alkohol, für die zweite

aus Eisessig umkrystallisirt. Die zweite Reihe, Nr. 70, muß als die richtigere angesehen werden.

Aetherification des Thymols und der Essigsäure.

Factor = 0,2857.

Nr.	Factoren	1 St.	2 St.	7 St.	14 St.	24 St.	48 St.
69.	0,2858	0,58	1,21	2,70	3,37	6,08	—
70.	0,2863	0,52	—	—	—	6,42	7,19
Nr.	72 St.	96 St.	120 St.	192 St.	240 St.		
69.	—	—	8,62	8,69	—		
70.	8,77	9,52	9,44	—	9,48.		

Die Anfangsgeschwindigkeit ist = 0,52, die Grenze aus den zwei letzten Versuchen = 9,46. Berthelot hat die Grenze dieses Systems = 8,0 gefunden.

Alpha-Naphtol $C_{10}H_7(OH)$.

Das käufliche α -Naphtol wurde aus schwacher Essigsäure (1 Th. Essigsäure, 2 Th. Wasser) umkrystallisirt. Aus der heißen Lösung scheidet es sich in weißen Nadeln ab. Schmelzpunkt 95° . Da Naphtol in der äquivalenten Menge Essigsäure unlöslich ist, wurde die Mischung in den Röhrchen gemacht (wie beim Cetylalkohol, siehe zweiter Theil). Diese Versuche werden hierdurch weniger präcis, als die früheren.

Aetherification des Naphtols und der Essigsäure.

Factor = 0,294.

Nr.	Factoren	98 St.	168 St.
71.	0,2976	6,82	—
72.	0,2894	—	6,00.

Im Mittel aus diesen Versuchen ist die Grenze = 6,16.

Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich, und darin liegt das Hauptinteresse der Untersuchung, eine Analogie zwischen den Phenolen und den tertiären Alkoholen :

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenze
Phenol C_6H_5O	1,45	8,61
Parakresol C_7H_5O	1,40	9,56
Thymol $C_{10}H_{14}O$	0,55	9,46
Naphtol $C_{10}H_8O$	—	6,56.

Die Anfangsgeschwindigkeiten, ausserordentlich verschieden von denen der primären und secundären Alkohole, fallen mit denen der tertiären Alkohole zusammen. Eben so zeigen die Grenzen nur mit denen der tertiären Alkohole eine Analogie. Fügen wir sie der oben (S. 219) gegebenen Tabelle der Grenzen tertiärer Alkohole an, so dienen sie dem dort ausgesprochenen Satz, dass die Grenzen tertiärer Alkohole höher werden mit der Entfernung von der gesättigten Reihe, zur weiteren Stütze. Die Phenole haben nämlich, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, die höchsten Grenzen unter den tertiären Alkoholen, wenn die Aetherification bei 155° stattfindet :

$C_nH_{2n+2}O$	$C_nH_{2n}O$	$C_nH_{2n-2}O$	$C_nH_{2n-6}O$
$C_6H_{14}O$ { 3,78 0,83	$C_6H_{12}O$ 7,26	—	C_6H_6O 8,64
Diäthylme- thylcarbinol	Allyldime- thylcarbinol		Phenol
und Propyl- dimethyl- carbinol	$C_{10}H_{20}O$ 0,46	$C_{10}H_{18}O$ 3,10	$C_{10}H_{14}O$ 9,46
	Allyldipre- pylcarbinol	Diallylpro- pylcarbinol	Thymol.

Stellt man Naphtol $C_{10}H_8O$ mit der Grenze 6,16 in die Horizontalreihe der Alkohole mit C_{10} , so findet keine Regelmässigkeit mehr statt. Indessen bietet die Grenze des Naphtols nichts Anomales.

Bei den Versuchen gaben alle untersuchten Phenole vollkommen homogene Systeme. Es wurde nichts beobachtet, was auf eine Zersetzung gedeutet hätte. Man muss demnach schliessen, dass die Aetherification der Phenole normal verläuft.

Dementsprechend sehen wir auch bei den Phenolen den Uebergang in ungesättigtere Reihen ein Fallen der Grenze bedingen (Thymol 9,46, Naphtol 6,16) in derselben Weise, wie wir dies bei den primären und secundären Alkoholen gesehen haben.

Da die Grenzen der Phenole wahre Grenzen sind, könnten sie zur Berechnung der wahren Grenzen der gesättigten tertiären Alkohole dienen, wenn mit der Zeit die Regel besser ermittelt wird, nach welcher die Grenze sich mit der Zusammensetzung des Alkohols ändert.

Die Aetherification der Phenole zeigt gar keine Verschiedenheit von der der tertiären Alkohole, jedoch nimmt die Theorie der chemischen Structur an, daß zwischen aromatischen und Körpern der Fettreihen ein principieller Unterschied herrscht. Zum zweiten Male, bei den aromatischen Alkoholen, so wie jetzt, bei den Phenolen, finden wir Gelegenheit, dieselbe Bemerkung zu machen.

Den Einfluß der Isomerie, nach aromatischem Typus, gedenke ich bei anderen Verbindungen zu studiren.

Schließlich möchte ich mir das Recht vorbehalten, die Analogieen zwischen den Phenolen und tertiären Alkoholen auch weiter zu verfolgen.

Wir sind an den Schlufs der Untersuchung des Einflusses der Isomerie der Alkohole auf die Aetherbildung gelangt. Im nächsten Theile werde ich die Versuche mit den Säuren beschreiben, um sodann die ganze Untersuchung im Allgemeinen zu besprechen.

St. Petersburg, November 1878.
