

**70. E. Lippmann: Bemerkung zu der Abhandlung von Nicolaus Pribeschajew: Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde.**

(Eingegangen am 14. Januar 1910.)

In der in der Überschrift zitierten Abhandlung<sup>1)</sup> beschreibt Hr. Pribeschajew die Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels Benzoylhydroperoxyd. Hierbei findet zunächst Anlagerung des Peroxyds statt, und nach der Verseifung mit Alkalien wird ein Oxyd erhalten.

Hr. Pribeschajew hat übersehen, daß ich bereits 1884 in den Monatsheften die Addition von Benzoylsuperoxyd an 2 Moleküle Amylen beschrieben habe. Das Verseifungsprodukt war Isodiamylenoxyd,  $C_{10}H_{20}O$ , Sdp. 198—203°, verschieden von allen bisher bekannten Verbindungen gleicher Molekulargröße. Diese wurde durch drei bei verschiedenen Temperaturen angeführte Dampfdichte-Bestimmungen nach V. Meyer bestätigt.

**71. Arthur Michael: Über die Beziehung zwischen Struktur der Fettalkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation.**

(Eingegangen am 2. Februar 1910.)

Die vorliegende Frage ist in Bezug auf die Esterifikation der Essig- resp. Trichloressigsäure vor kurzem von Wolgast und mir<sup>2)</sup> untersucht worden, wobei im Gegensatz zu den Resultaten N. Menschutkins<sup>3)</sup> gefunden wurde, daß die Esterifikationskonstante der primären Carbinole, vom Äthylalkohol an, steigt, und daß ebenso beim Übergang von sekundären zu tertiären Alkoholen eine Steigerung stattfindet. Zu dieser Mitteilung bemerkt Hr. B. N. Menschutkin<sup>4)</sup>, daß N. Menschutkin<sup>5)</sup> die früher von ihm angewandte Methode zur Feststellung der vorliegenden Frage später verworfen habe und die Konstante aus der Reaktion von 1 Mol. Essigsäureanhydrid auf 1 Mol. Alkohol bestimmt habe. Da Wolgast und ich die nach dieser viel genaueren<sup>6)</sup> Methode erhaltenen Resultate nicht berücksichtigt, haben wir N. Menschutkin »viele Behauptungen« zugeschrieben, die er in »seinen letzten Arbeiten ganz anders ausgesprochen hatte«<sup>6)</sup>. B. N. Menschutkin erwähnt jedoch nur eine von den »vielen Behauptungen«, die wir N. Menschutkin

<sup>1)</sup> N. Pribeschajew, diese Berichte **42**, 4811 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 3157 [1909].      <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [5] **20**, 289.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 4020 [1909].

<sup>5)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 611; Ann. Phys., Beibl. **15**, 736.

<sup>6)</sup> Diese Angabe bezieht sich auf die ältere Methode Menschutkins; die von Wolgast und mir angewandte Methode ist viel genauer selbst als seine neue.

nicht mehr hätten zuschreiben sollen, nämlich, daß bei der Esterifikation der Essigsäure durch primäre Alkohole, vom Äthylalkohol an, die Konstante fast gleich bleibt, während sie nach den Resultaten der Anhydridreaktion stetig abnimmt.

Daß die Untersuchung Menschutkins über Esterbildung mittels Anhydrids uns nicht unbekannt war, hätte B. N. Menschutkin schon daraus ersehen können, daß wir sie in unserer Mitteilung zitierten. Wir fanden aber weder in der eben erwähnten, noch in einer seiner späteren Abhandlungen, die in nichtrussischer Sprache veröffentlicht wurden, eine Stütze für die Behauptung, daß N. Menschutkin die von ihm bei der Esterifizierung von Säuren früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten später für unrichtig hielt, und es schien uns zwecklos, unsere Resultate mit den nach einer völlig verschiedenen Methode erhaltenen zu vergleichen. N. Menschutkin schloß aus den Resultaten seiner Untersuchungen, daß bei so »sehr verschiedenen Reaktionen«, nämlich der Einwirkung von Säuren einerseits und Säureanhydriden andererseits auf Alkohole, im allgemeinen dieselben Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation auftreten, aber ein Vergleich der bei der Anhydridreaktion von ihm erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten mit den unserigen zeigt deutlich, daß eine solche Folgerung unbegründet ist. Nach unserer Ansicht stellt die Reaktion mit Essigsäureanhydrid bei 100° und bei Gegenwart eines Lösungsmittels eine zu komplizierte Umsetzung dar, als daß sie die richtigen Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation liefern kann. Menschutkin führte die Versuche unter Zusatz von 15 Tln. Benzol aus, bewies aber nicht, daß das Lösungsmittel, welches die Geschwindigkeit stark beeinflußt<sup>4)</sup>, den gleichen Einfluß bei allen untersuchten Alkoholen zeigt<sup>5)</sup>. Weiter nahm er an, daß die Esterifikation lediglich zwischen Anhydrid und Alkohol vor sich geht.

Diese Annahme ist aber unbegründet, da bei der Temperatur seiner Versuche (100°) eine nicht unbedeutende Esterifizierung der entstehenden Essigsäure stattfinden muß<sup>6)</sup>, die durch Entfernung des Wassers durch das vorhandene Anhydrid noch vermehrt werden sollte. Demnach sind die Geschwindigkeitskonstanten Menschutkins Resultanten zweier verschiedener Reaktionen, die sich bei Gegenwart eines Lösungsmittels abspielen. B. N. Menschutkin<sup>7)</sup> betont besonders, daß N. Menschutkin seinen bekannten Satz, wonach die primären Alkohole die größten Esterifikationsgeschwindigkeiten und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 3171 [1909].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 363, 96; 364, 184. <sup>3)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 1, 625.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. phys. Chem. 1, 627.

<sup>5)</sup> Vergleichende Versuche wurden nur mit Isopropyl- und Isobutylalkohol angestellt (das. 629).

<sup>6)</sup> Michael und Wolgast, diese Berichte 42, 3167 [1909].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 42, 4021 [1909].

die tertiären die kleinsten haben, schon 1897 verlassen<sup>1)</sup> und folgenden neuen Satz aufgestellt habe: »je verzweigter die Kette und je näher die Seitenkette (bzw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschwindigkeit.« Als Beispiel wird angeführt, daß die Konstante des primären Amylalkohols,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ , kleiner ist als die des sekundären Amylalkohols,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ . Eine solche Beziehung steht allerdings im Widerspruch mit dem früheren Satze Menschutkins, läßt sich jedoch keineswegs aus dem später von ihm aufgestellten Satze vor-  
 aussehen, denn im primären Alkohol ist die Kette verzweigter, während im sekundären die Seitenkette näher an das Hydroxyl tritt. Dieses Beispiel zeigt also, daß die Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und Geschwindigkeit der Esterifikation in dem neuen Satz ungenügend präzisiert werden; übrigens ist er auch nach den von Wolgast und mir<sup>2)</sup> erhaltenen Resultaten nicht mehr haltbar, denn danach besitzen die tertiären Butyl- und Amylalkohole größere Geschwindigkeitskonstanten als die sekundären, trotzdem in ersteren Verbindungen die Ketten verzweigter sind und dem Hydroxyl näher stehen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Quellen dieser Angabe sind mir unbekannt. In seiner Mitteilung (diese Berichte 30, 2783 [1897]) gibt Menschutkin an, daß die normalen primären Alkohole die größten Konstanten haben; Seitenketten verminderten sie, und zwar mit einem Betrag, der von der Zahl der Seitenketten und deren Entfernung von der Hydroxylgruppe abhängt. Derselbe Satz findet sich im Nekrologe auf Menschutkin (diese Berichte 40, 5096 [1907]), und in dieser Form stellt er eine Erweiterung des früheren dar. Hiermit im Widerspruch steht die frühere Meinung Menschutkins (Ztschr. für phys. Chem. 1, 624), daß bei sehr hochmolekularen, normalen, primären Alkoholen kleinere Konstanten als bei gewissen sekundären Alkoholen auftreten können. Menschutkins Vorlesungen über organische Chemie stehen mir leider nicht zur Verfügung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 3173 [1909].

<sup>3)</sup> Die Esterifizierungsversuche mit Trichloressigsäure werden fortgesetzt; auch sind ähnliche Versuche mit Dichloressigsäure im Gange, wobei das übliche Verfahren (vergl. diese Berichte 42, 3159 [1909]) zur Anwendung kommt.