

475. N. Menschutkin: Ueber die Zersetzung des tertiären Amylacetats durch Wärme.

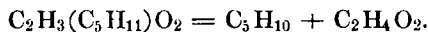
(Eingegangen am 24. Oktober.)

Die Aetherificirung der tertiären Alkohole und Essigsäure verläuft nicht normal, es wird sehr wenig Aether gebildet und es bilden sich Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Bei der Aetherificirung des Trimethylcarbinols wurde erwiesen, dass nicht nur die Bildung des Aethers, sondern auch die des Isobutylens begrenzt ist und die Grenze mit der Temperaturerhöhung sich erhöht. Es wurde ferner ermittelt, dass nicht aus den tertiären Alkoholen selbst Kohlenwasserstoffe entstehen, sondern aus dem Essigsäureäther. Aus diesen Daten habe ich den Schluss gezogen, dass die essigsäuren Aether der tertiären Alkohole beim Erwärmen dissociirt werden. Vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Richtigkeit dieses Schlusses zu prüfen.

Die Versuche wurden mit dem Essigsäureäther des tertiären Amylalkohols, Aethyläthylcarbinol, $(C_2H_5)(CH_3)_2C(OH)$, ausgeführt. Der Aether wurde durch Erwärmen des Alkohols mit dem Essigsäureanhydrid bereitet und wie üblich gereinigt, wobei viel Amylen entweicht. Bei den Destillationen des getrockneten Aethers, wie oft man sie wiederholen mag, bekommt man immer einige Tropfen niedriger siedender Produkte; der Siedepunkt der möglichst gereinigten Verbindung war von 124.5° bis 125.5° . Auch vollkommen neutral liess sich der Aether nicht bekommen: auf 0.35 gr Aether fand ich $\frac{1}{2}$ mg freier Essigsäure. Aus dem letzten Versuch kann man sehen, dass der zur Untersuchung verwendete Aether 99.8 pCt. reinen Aether enthält. Die weiter unten beschriebenen Versuche werden alle diese Einzelheiten vollkommen erklären. Der Grund warum ich so ausführlich beschreibe ist der, dass die Zersetzung des Aethers von den Bedingungen ungemein stark beeinflusst wird.

Die Untersuchung wurde auf dieselbe Weise und mit denselben Apparaten, welche bei der Untersuchung der Aetherbildung angewandt wurden, ausgeführt. Das essigsäure tertiäre Amyl wurde in kleine Glasröhren eingeschmolzen, etwa 0.3 gr in jede, was die Röhre etwa bis zur Hälfte füllte. Es hat sich ergeben, dass alle zu einer Serie der Versuche verwendeten Röhrechen aus einer und derselben Glasröhre hergestellt sein müssen, damit sie möglichst identisch sind. Das Glas muss gegen Essigsäure widerstandsfähig sein. Die vorbereiteten Röhrechen werden in demselben Glycerinbad (früher beschrieben) bei constanter Temperatur erwärmt. Nach gewissen Zeitintervallen wurden die Röhrechen aus dem Bade genommen und rasch abgekühlt. Die abgekühlten Röhrechen wurden in Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln, welche etwa 10 ccm Alkohol (95^o) enthielten, zertrümmert

und die freie Säure mit Barytwasser, unter Verwendung der Kieselsäure oder des Phenolphthaleins, alkalimetrisch bestimmt. Die gefundene Menge freier Säure liess die Quantität des zersetzten Aethers berechnen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



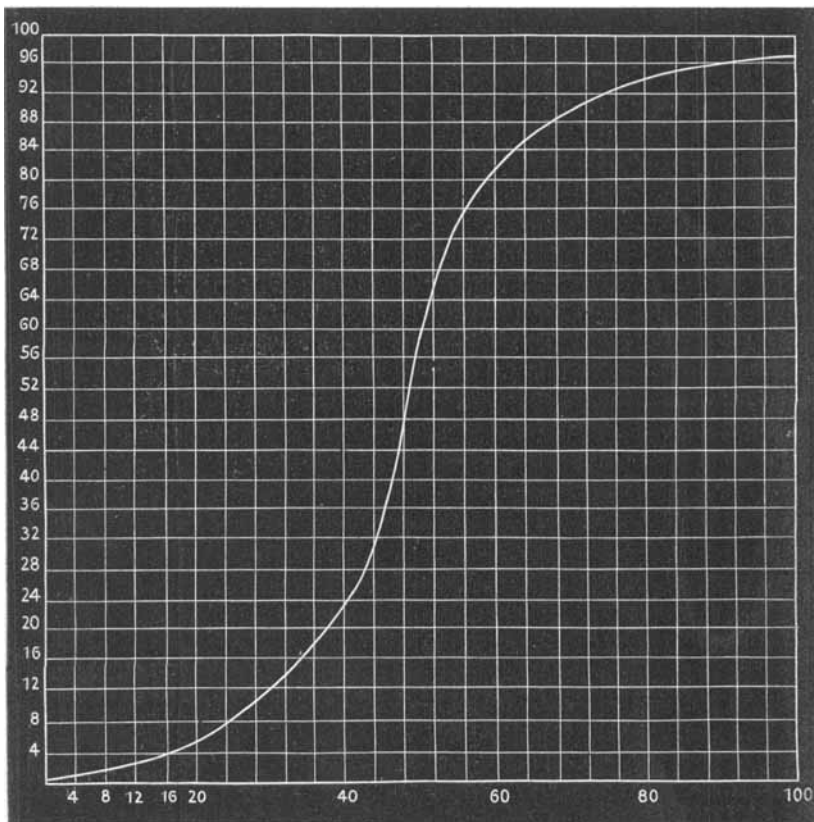
I. Serie. Temperatur 155°. Bei dieser Temperatur sind auch die Aetherificirungsversuche ausgeführt worden. Die Tabelle giebt die ganze Menge des zersetzten Aethers in Procenten in betreffender Anzahl von Stunden, sowie die Menge, welche in je 4 Stunden zersetzt wird.

Zeit in Stunden	Gesammtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden	Zeit in Stunden	Gesammtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden
2	1.25		48	48.18	15.05
4	1.45	1.45	52	61.68	13.50
8	2.23	0.78	56	74.51	12.83
12	2.44	0.21	60	82.70	8.19
16	3.58	1.28	64	85.07	2.37
	3.87		72	89.16	2.04
20	3.91	0.19	76	92.02	2.86
24	6.22	3.32	80	95.13	3.16
	8.24		84	94.93	—
28	10.87	3.64	88	95.21	0.28
32	14.67	3.80	92	95.81	0.60
36	19.58	4.91	144	97.56	—
40	25.46	5.88	216	96.61	—
44	33.13	7.67			

Diese Tabelle bietet manches Bemerkenswerthe dar. Sehen wir auf die Gesammtmenge des zersetzten Aethers, so erblicken wir, dass ungeachtet des langen Erwärmens die Zersetzung keine vollständige ist. Die Höhe der Grenze, sowie die Ursache, die sie hervorruft, werden wir weiter ermitteln, sobald das ganze Experimentmaterial vorhanden sein wird. Wenden wir uns zur Betrachtung der dritten Colonne dieser Tabelle, welche uns die Geschwindigkeit der Zersetzung des essigsauren Amyls darstellt. Obgleich die Versuchstemperatur vollkommen constant bleibt, verändert sich die Geschwindigkeit der Zersetzung und die Veränderung ist äusserst charakteristisch. Zunächst ist die Geschwindigkeit etwa bis zur 20ten Stunde sehr klein, sodann wächst sie rasch; bei 48 Stunden erreicht die Zersetzungsgeschwindigkeit ihr Maximum, sodann fällt die Geschwindigkeit zunächst langsam, gegen Ende der Zersetzung wird sie wieder sehr klein. In

der mittleren Periode der Zersetzung, von der 44. bis zur 60. Stunde, werden 57.24 pCt. Aether zersetzt.

Folgendes ist die graphische Darstellung dieser Versuche, die Axe der Abscissen stellt Stunden, die der Ordinaten die Gesamtmenge des zersetzten Aethers in Procenten dar.



Die Curve bietet eine concave und eine convexe Krümmung; der Inflexionspunkt der Curve entspricht der maximalen Geschwindigkeit der Zersetzung.

Zwei charakteristische Merkmale begleiten somit die Zersetzung des essigsauren tertiären Amyls bei 155°: 1) die eigenthümliche Vertheilung der Geschwindigkeit der Zersetzung und 2) die Zersetzung zeigt eine Grenze. Um diese Eigenthümlichkeiten noch besser zu constatiren, wurden zwei folgende Serien der Versuche ausgeführt (chronologisch gingen diese Serien der ersten voran).

II. Serie. Temperatur 155°.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zersetzt in je 4 Stunden
4	2.65	2.65	40	58.42	22.24
8	4.82	2.17	44	63.63	5.21
12	6.09	1.27	48	77.22	13.59
16	9.79	3.70	52	88.07	10.85
24	18.76	4.98	64	91.56	1.24
28	19.87	1.11	68	92.34	0.78
32	25.68	5.81	72	93.14	0.80
36	36.18	10.50	96	94.11	

Wenn wir die 28stündigen, sowie die 44stündigen Beobachtungen als vermuthlich fehlerhaft fortlassen, so sehen wir, dass auch in dieser Serie die Zersetzungsgeschwindigkeit ein Maximum bei 40 Stunden zeigt. Bei der graphischen Darstellung würde man auch hier eine Curve derselben Form bekommen wie die vorige, nur mit dem Unterschiede, dass der Inflexionspunkt etwas früher zu liegen kommt. Ich glaube, dass eine grössere Geschwindigkeit in diesem Falle vielleicht von Temperaturschwankungen herrührt (ein Unterschied von 2 oder 3° der Temperatur des Bades ist genügend, diese Acceleration zu erklären), vielleicht wäre es gut die Versuche mit einem anderen Präparat zu wiederholen. Bis zur Grenze bin ich in dieser Serie nicht gekommen; die Grenze sowie die letzte Phase der Zersetzung ist in folgender Serie bestimmt worden.

III. Serie. Temperatur 155°.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
8	3.94	68	94.58
12	5.35	76	93.45
16	7.71	80	94.10
28	25.82	88	94.66
32	33.01	92	97.47
52	92.58	96	98.78
56	92.96	144	96.63
60	93.46	216	97.49
64	95.00		

Aus den vier letzten Bestimmungen dieser Serie, sowie den zwei letzten Bestimmungen der ersten Serie ist die Grenze im Mittel = 97.42 pCt. Bei so hoher Grenze ist es vielleicht nicht überflüssig zu

zeigen, dass die Zersetzung keine totale ist. Mit meinen titrirten Lösungen (ungefähr $\frac{1}{10}$ normal), wäre die Zersetzung total, müsste man 1 ccm mehr verbrauchen bei den Grenzbestimmungen, also eine Quantität, die um das zwanzigfache den möglichen Ablesungsfehler übersteigt.

Aus den Aetherificirungsversuchen des essigsauren Systems des tertiären Amylalkohols (obgleich unter etwas anderen Bedingungen verlaufend) kommt man zu derselben Grenze: es wurde nämlich gefunden, dass die Aetherificirungsgrenze des angeführten Systems bei $155^{\circ} = 2.53$ pCt. ist, was die Menge des gebildeten Aethers angiebt. Bei den Zersetzungsversuchen habe ich, wie soeben aufgeführt, die Zersetzungsgrenze zu 97.42 pCt. gefunden, folglich ist bei 155° die Menge des unzersetzten Aethers = 2.58 pCt., was mit obiger Zahl zusammenfällt. Es scheint mir hiernach die Existenz einer Grenze sowie deren Grösse ermittelt. Man muss annehmen, dass sie durch die entgegengesetzte Reaktion — die Verbindung des Amylens mit der Essigsäure bedingt wird. Dass diese Reaktion aber ganz unbedeutend ist, zeigt eben die hohe Zersetzungsgrenze des essigsauren, tertiären Amyls.

Für die Beurtheilung der Zersetzung des essigsauren, tertiären Amyls durch Wärme habe ich den Einfluss der Temperatur auf diese Zersetzung studirt, wozu folgende Serien von Versuchen angestellt wurden.

IV. Serie. Temperatur 145° .

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
24	2.96	120	90.98
76	21.38	144	{94.91
100	60.54		{95.48
104	70.66	168	96.22
108	81.44	264	96.70
116	88.90	312	96.84

Die Vertheilung der Geschwindigkeit der Zersetzung zeigt auch bei 145° dieselben Eigenthümlichkeiten wie bei 155° . Klein im Anfang, wird die Geschwindigkeit immer grösser, um nach dem Maximum wieder allmählig kleiner zu werden. Jedoch ist bei 145° die Geschwindigkeit der Zersetzung viel kleiner als bei 155° : so z. B. ist bei 155° die Zersetzung bis auf 60 pCt. höchstens nach 50 Stunden, wohingegen man bei 145° 100 Stunden verwenden muss, um dieselbe Quantität Aether zu zersetzen. Den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Zersetzung werden wir noch weiter und besser sehen; ob die Temperatur einen Einfluss auf die Zersetzungsgrenze ausübt, ist schwie-

riger definitiv festzustellen. Die Versuche bei 145° geben für die Zersetzungsgrenze im Mittel 96.59 pCt., gegen 97.42 pCt. bei 155°. Diese Zahlen liegen zu nahe an einander, um diese Frage zu entscheiden. Unglücklicherweise verläuft die Zersetzung bei noch niedrigeren Temperaturen so langsam, dass ich, wie man sehen wird, lange nicht zur Grenze kommen konnte. Ich gedenke diese Frage bei der Untersuchung der Zersetzung essigsaurer Aether anderer tertiären Alkohole nochmals zu prüfen.

V. Serie. Temperatur 140°. Ich kann nur 3 Versuche anführen: am siebenten Tage, nachdem die Versuche angefangen waren, war der Apparat durch eine, unerklärt gebliebene Explosion zertrümmert.

Zeit in Stunden	Gesamtmenge des zersetzten Aether
24	1.89
48	3.74
96	4.23

Verglichen mit der Serie IV. ist ungeachtet des kleinen Intervalles der Temperatur (5°) eine sehr starke Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit zu bemerken. In folgender Serie ist die Zersetzung schon so langsam, dass die Zersetzungszeit in Tagen ausgedrückt werden muss.

VI. Serie. Temperatur 125°.

Zeit in Tagen	Gesamtmenge des zersetzten Aethers	Zeit in Tagen	Gesamtmenge des zersetzten Aethers
6	2.06	17	6.49
10	3.70	22	7.02
12	5.64	27	8.00
15	6.36	37	9.52
16	6.45	46	11.24

Nach 46 Tagen wurden die Versuche wegen der überaus langsamen Zersetzung abgebrochen.

VII. Serie. Temperatur 100°. Nach 22 Tagen ist noch keine Zersetzung zu bemerken und der Versuch wurde abgebrochen. Ob bei dieser Temperatur der Aether bei längerer Erwärmung gar nicht zersetzt wird, bleibt dahingestellt.

Wenden wir uns jetzt zur Besprechung der beschriebenen Versuche und stellen zunächst die Merkmale zusammen, die die Zersetzung des essigsaurer, tertiären Amyls durch Wärme zeigt.

1. Die Zersetzung fordert einen gewissen Wärmegrad über 100°.
2. Die Zersetzung vollzieht sich bei einer und derselben Temperatur.

3. Je nach der Höhe der Temperatur bemerkt man die angefangene Zersetzung mehr oder weniger bald nach dem Beginn des Versuches; im günstigsten Fall wurde die beginnende Zersetzung erst nach zwei Stunden bemerkt.

4. Ist die Zersetzung begonnen, so ist ihre Geschwindigkeit zunächst sehr klein, wird aber mit der Zeit grösser, erreicht ein Maximum, sodann verlangsamt sie sich und endlich wird gleich Null.

5) Je höher die Versuchstemperatur, desto grösser ist die Zersetzungsgeschwindigkeit während aller angedeuteten Phasen der Zersetzung.

6) Die Zersetzung zeigt eine Grenze.

Die angeführten Merkmale der Zersetzung des tertiären Amylacetats sind am meisten denen der Dissociation ähnlich. Einen näheren Vergleich erschweren die eigenthümlichen Bedingungen meiner Versuche. Folgende Merkmale der Dissociation treffe ich bei der von mir beobachteten Zersetzung wieder: a) dass die Zersetzung nicht unter einer gewissen Temperatur beginnt und b) dass sie eine Grenze zeigt. Nur betreffs der Geschwindigkeit der Zersetzung stellt sich ein Unterschied ein. Bei meinen Versuchen wird das Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Zeit erreicht, während die Temperatur dieselbe bleibt; bei der Dissociation flüssiger Verbindungen stellt sich dieses Maximum mit dem Steigen der Temperatur her. Die Form der Zersetzungscurven ist dieselbe, aber auf der Abscissenaxe ist bei meinen Versuchen die Zeit, bei den Dissociationszersetzungen die Temperatur aufgetragen.

Was die Dissociation flüssiger, organischer Verbindungen betrifft, so stützen wir uns auf die Versuche von Hrn. A. Würtz, ausgeführt mit dem tertiären Jod- und Bromamyl. Die Untersuchungsmethode war die Dampfdichtebestimmung (nach der Methode von Dumas) bei verschiedenen Temperaturen; aus der Verminderung der Dampfdichte wurde der Dissociationsgrad berechnet. Bei dieser Methode macht man die Annahme, dass, indem der Dampf in der kurzen Zeit des Versuches auf eine gewisse Temperatur erwärmt wird, sofort auch die dieser Temperatur entsprechende Dissociationsspannung erreicht wird. Diese Annahme muss aber erst bewiesen werden. Ich gedenke die Versuche von Hrn. A. Würtz zu wiederholen, entsprechend modificirt, und andererseits die Einwirkung der Temperatur auf das tertiäre Amylacetat im Dampfzustand zu untersuchen.

Petersburg, Oktober 1882.