

214. Gregorius Poletæeff: Bestimmung der Constante der Siedetemperatur der secundären Alkohole mit secundären Radicalen durch Untersuchung des Dipseudopropylcarbinols.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Kasan].

(Eingegangen am 11. April.)

Die directe Bestimmung der Constanten für die secundären Alkohole mit secundären Radicalen lässt sich am bequemsten mit Hilfe des Dipseudopropylcarbinols ausführen. Dieser Alkohol siedet nach Münch¹⁾ im Mittel bei 131.5°. Zieht man nun entsprechend der Gleichung



von der Summe der Siedetemperaturen der zusammensetzenden Alkohole, d. h. des Methylalkohols (60°) und der zwei Isopropylalkohole (2×82.8°), d. i. von 225.6° die Siedetemperatur des Dipseudopropylalkohols ab, so ergibt sich eine Differenz von 94.1° und es entfällt folglich auf ein Molekül Wasser 47°. Indessen giebt diese Differenz²⁾ bei dem Methylisopropylcarbinol, wo sie gleich 90.3° ist, durch Abzug der dem primären Radicale entsprechenden 50° für den secundären Alkohol 40.3°, welche Zahl von den nach Münch's Daten erhaltenen 47° stark abweicht. Somit erscheinen zwei Möglichkeiten: entweder ist die auf Grund der Siedetemperatur des Methylisopropylcarbinols gemachte Schlussfolgerung falsch, — in solchem Falle müssen wir auf die Abhängigkeit der Siedetemperaturen in der angezeigten Richtung hin zu suchen Verzicht leisten, — oder aber die Angabe von Münch kann nicht richtig sein.

In Folge dessen war eine neue Bestimmung der Siedetemperatur des Dipseudopropylcarbinols sehr wünschenswerth. Natürlich musste dasselbe möglichst rein und in einer zu genaueren Untersuchungen genügenden Menge dargestellt werden.

Die mir als Ausgangsmaterial dienende Isobuttersäure war von Kahlbaum bezogen worden und siedete nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid zwischen 146° und 151°.

Ausserdem überzeugte ich mich von der Natur der Säure durch Bereitung und Analyse ihres Calcium- und Silbersalzes.

Das Product der trocknen Destillation des isobuttersauren Calciums (etwa 230 g) wurde zur Isolirung des Dipseudopropylketons viele Male mit dem Dephlegmator von Ilinsky fractionirt. Die Schwierig-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 335.

²⁾ Diese Berichte XX, 1953.

keit, das Dipseudopropylketon rein zu erhalten, worauf Popow¹⁾, Münch²⁾, Barbaglia und Succi³⁾ hingewiesen haben, liegt in der längst bekannten Complicirtheit der Producte der trocknen Destillation des isobuttersauren Calciums. Für die Siedetemperatur des Dipseudopropylketons muss die für die grösste Portion, d. h. die, welche im Mittel bei 123.7° bei 761 mm Druck siedete, gefundene Temperatur angenommen werden.

Was die ferneren Eigenschaften des Dipseudopropylketons anbelangt, so fand ich, in Uebereinstimmung mit den früheren Forschern, dass es sich mit doppelt schwefligsaurem Natrium nicht verbindet. Die Angabe von Münch, das Dipseudopropylketon reducire ammoniakalische Silberlösung, kann ich nicht bestätigen, denn es lieferten nur die unter 100° siedenden Fractionen einen Silber Spiegel, die Fraction 100°—110° zeigte nur Spuren der Reduction und die übrigen reducirten gar nicht.

Die Reduction des Ketons in alkoholischer Lösung bewirkte ich anfangs nach Münch mit metallischem Natrium, doch war ich in Folge der zu heftigen Reaction gezwungen, Natriumamalgam (dreiprocentiges), anzuwenden. Die Reduction wurde anfänglich unter Abkühlen, um dadurch eine starke Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, vorgenommen; sobald die Wasserstoffentwicklung nachliess, wurde nicht mehr gekühlt, schliesslich musste man sogar zum Erhitzen im Dampfbade schreiten.

Die Reduction dauerte zwei Monate und es wurde im Vergleich mit der zur Reduction nöthigen Menge ein bedeutender Ueberschuss an Natrium genommen.

Die alkoholische Auflösung des schwachbraun gefärbten, reducirten Productes wurde zuerst so viel als möglich auf dem Wasserbade destillirt, später wurde die Destillation mit Wasserdampf fortgesetzt. Das über Potasche getrocknete Destillat wurde mit dem Dephlegmator von Ilinsky fractionirt, wobei man ein Product mit dem Siedepunkt von 140° beim normalen Druck von 760 mm erhielt. Es war eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und stark brennendem Geschmack.

Bei der Analyse wurde eine dem Heptylalkohol entsprechende Zusammensetzung gefunden.

I. 0.3057 g Substanz gaben 0.811 g Kohlensäure und 0.383 g Wasser.

II. 0.3692 g Substanz gaben 0.9751 g Kohlensäure und 0.4625 g Wasser.

1) Diese Berichte VI, 1256.

2) Ann. Chem. Pharm. 180, 328.

3) Diese Berichte XIII, 1572.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	72.41	72.35	72.03 pCt.
H ₁₆	16	13.79	13.92	13.91 »
O	16	13.20		
	116	100.00		

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes wurde erhalten

	0°	20°
Gewicht des Alkohols	2.5441	2.4971
Gewicht des Wassers	3.0130	3.0083

Hieraus ist das spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen und wegen der Wägung in der Luft corrigirt gleich:

$$\text{bei } 0^{\circ} \quad d_4^{0^{\circ}} = 0.8445,$$

$$\text{bei } 20^{\circ} \quad d_4^{20^{\circ}} = 0.8288,$$

Ausdehnungscoëfficient zwischen 0°—20° = 0.00094.

Die Bestimmung der Brechungsindices des Alkohols, welche bei 20° mit einem einbrechenden Winkel von 60° 22' besitzenden Prisma ausgeführt wurde, gab nachstehende Werthe:

	Winkel	Indices
Na	30° 57' 30"	1.42259
Li _α	30° 45' 45"	1.42022
H _α	30° 47' 0"	1.42047
H _β	31° 22' 0"	1.42754
H _γ	31° 42' 0"	1.43156

Aus den Brechungsindices α und γ erhalten wir den Dispersionsindex $B = 0.37177$ und den Index für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge $A = 1.41185$.

Hieraus ergibt sich das moleculare Brechungsvermögen:

$$\frac{A-1}{d_4^{20^{\circ}}} \cdot P = \frac{0.41185}{0.8288} \cdot 116 = 57.64.$$

Dem Alkohol von der Zusammensetzung C₇H₁₆O entspricht 57.37.

Mit demselben Index erhalten wir nach der Formel von Lorenz das moleculare Brechungsvermögen:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{P}{d_4^{20^{\circ}}} = \frac{0.99332}{3.9933} \cdot \frac{116}{0.8288} = 34.82.$$

Nach der Formel C₇H₁₆O berechnet sich 34.89.

Aus allen diesen Daten ergibt sich, dass, der Erwartung entsprechend, Heptylalkohol erhalten worden ist.

Um zu zeigen, ob die erhaltene Substanz wirklich die Constitution des Dipseudopropylcarbinols besitzt, musste zuerst die alkoholische Natur des erhaltenen Productes nachgewiesen und alsdann die Constitution mit Hilfe der Oxydationsproducte festgestellt werden.

Die alkoholische Natur zeigte sich in seiner Befähigung, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in einen Aether überzugehen.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit einer doppelt molecularen Quantität Essigsäureanhydrid im Verlauf von 12 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr bis auf 120° erhitzt. Danach wurde der Rohrinhalt mit Wasser behandelt, wobei sich eine unlösliche Schicht abschied, welche, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, eine farblose, angenehm nach Rum riechende Flüssigkeit darstellte. Der brennende Geschmack war nicht mehr zu beobachten. Beim Destilliren siedete das Product zwischen 155° — 160° und ging zum grössten Theil zwischen 156° — 158° , also im Mittel bei 157° über, wobei das Quecksilber im Thermometer bis $+20^{\circ}$ im Dampf steckte, das benachbarte Thermometer aber $+30^{\circ}$ zeigte, folglich die Correction gleich $2,7^{\circ}$ ist; somit war die mittlere Siedetemperatur der Substanz corrig. $159,7^{\circ}$ bei 752 mm Druck und 160° bei 760 mm.

Nach den Analysen ist die erhaltene Substanz der Essigäther des Heptylalkohols.

1. Eine vor dem Abdestilliren des Productes gemachte Analyse von 0.3014 g Substanz gab 0.751 g Kohlensäure und 0.318 g Wasser.

2. Eine nach dem Abdestilliren gemachte Analyse von 0.353 g Substanz gab 0.881 g Kohlensäure und 0.3657 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C ₉	108	68.35	67.96	68.07	pCt.
H ₁₈	18	11.39	11.72	11.51	»
O ₂	32	20.26	—	—	»
	148	100.00			

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes wurde erhalten:

	bei 0°	bei 20°
Gew. der Substanz	2.6681	2.6141
Gew. des Wassers	3.0130	3.0083

woraus sich für die Dichte, auf Wasser von 4° bezogen und wegen der Wägung in der Luft corrigirt, folgende Werthe berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Bei } 0^{\circ} \quad d_4^{\circ} &= 0.8856 \\ - 20,5^{\circ} \quad d_4^{20,5} &= 0.8676 \end{aligned}$$

$$\text{Ausdehnungscoefficient} = 0.00101$$

Um aus dem Essigäther wiederum den Alkohol zu erhalten, wurde der Aether zunächst circa 10 Stunden mit einer starken wässrigen Aetzkalilösung behandelt; doch zeigte sich der Aether fast unverändert. Deshalb wurde er nunmehr mit alkoholischem Aetzkali in einem zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 120° erhitzt.

Hiernach wurde der Rohrinhalt mit Wasser behandelt und der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat wurde mit Wasser behandelt und die abgeschiedene unlösliche Schicht siedete, mit Wasser ausgewaschen und über Potasche getrocknet, zwischen 138° — 140° , Quecksilber bis 60° in den Dämpfen; das benachbarte Thermometer zeigte 38° , also beträgt die Correction 1.2° , was eine Siedetemperatur von 140.2° bei 754 mm und 140.4° bei 760 mm giebt, welche letztere Temperatur mit der früher gefundenen Siedetemperatur 140° nahezu übereinstimmt. Ebenso wie die Siedetemperatur waren auch die übrigen Eigenschaften des Alkohols mit den obigen die gleichen.

Zur Oxydation des Alkohols wurde ein Molekül Kaliumdichromat auf ein Molekül Alkohol genommen und in einer fünfprocentigen Auflösung von Schwefelsäure in der Menge, welche zur Bildung von Chromalaun genügte, aufgelöst. Bei der Vermischung mit dem Alkohol wurde sofort eine Reaction an der Farbenveränderung des Chromgemisches bemerkbar. Das Chromgemisch mit dem Alkohol wurde eine Nacht über bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde es auf dem Wasserbade etwa 8 Stunden lang erwärmt, wonach das Gemisch eine helle grüne Färbung annahm.

Die Producte der Oxydation mit dem Chromgemisch wurden der Destillation unterworfen. Hierbei wurde anfangs eine saure Portion erhalten, welche neutrale Producte enthielt, die nach der Neutralisation der Säuren mit Soda mittelst Abdestillirens getrennt wurden. Das nunmehr erhaltene Oel wurde ausgewaschen und mit Potasche getrocknet. Es siedete bei 125° — 127° , was also Dipseudopropylketon, mit welchem es auch im Geruche übereinstimmte. Aus der wässrigen Flüssigkeit schied Potasche eine geringe ölige Schicht ab, die zwischen 56° — 58° siedete. Beim Schütteln mit doppeltschwefligsaurem Natron wurden aus diesem Producte weisse perlmutterglänzende Krystalle erhalten.

Alle diese Eigenschaften und der Geruch deuteten darauf hin, dass das erhaltene Product Aceton war. Die nach der Trennung der neutralen Producte zurückgebliebene Portion wurde mit glasiger Phosphorsäure destillirt und das erste saure Destillat vorsichtig mit Soda neutralisirt. Es schied bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber einen käsigen Niederschlag ab, welcher in heissem Wasser gelöst in Form von glänzenden breiten Platten auskrystallisirte. Hiernach lag das Silbersalz der Isobuttersäure vor, was auch die Analyse bestätigte.

1.) 0.207 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.1145 g d. h. 55.31 pCt. Silber. Das Silbersalz der Isobuttersäure enthält 55.37 pCt. Silber.

Das zurückgebliebene Filtrat des Silbersalzes wurde eingedampft und gab beim Erkalten wieder Krystalle der nämlichen Form und Zusammensetzung.

2.) 0.159 g gaben nach dem Glühen 0.088 g oder 55.35 pCt. Silber.

Aus dem zweiten sauren mit kohlensaurem Silber neutralisirten Destillate wurde ein Salz erhalten, welches nach dem Eindampfen der Lösung krystallisirte; 0.0615 g dieses Salzes gaben beim Glühen 0.037 g oder 60.16 pCt. Silber.

Im essigsuren Silber müssen 64.67 pCt. Silber sein, woraus wir den Schluss ziehen können, dass dieses Salz ein Gemisch von essigsaurem und isobuttersaurem Salze war.

Somit erscheinen als genau constatirte Producte der Oxydation: das Dipseudopropylketon, die Isobuttersäure und das Aceton. Das Dipseudopropylketon muss das erste Oxydationsproduct des Dipseudopropylcarbinols sein. Was das Aceton und die Isobuttersäure anbetrifft, so mussten sie nothwendiger Weise aus dem Dipseudopropylketon entstehen. Schliesslich konnte die Oxydation des Acetons auch Essigsäure geben, deren Anwesenheit auf Grund der letzten Analyse wahrscheinlich ist.

Somit entspricht die Reaction bei der Oxydation vollständig der Constitution des Dipseudopropylcarbinols, welche auf Grund der Entstehung desselben durch Reduction des Dipseudopropylketons angenommen werden muss.

Die erhaltenen Daten zeigen ohne Zweifel, dass das Dipseudopropylcarbinol bei den beschriebenen Darstellungsbedingungen und Umwandlungen keine Umlagerung erleidet.

Auf die Frage nach der Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution geben die für das Dipseudopropylcarbinol erhaltenen Daten eine bestimmte Antwort. Die experimentelle Untersuchung hat vollständig den theoretischen Schluss bestätigt, dass der Siedepunkt des Dipseudopropylcarbinols nicht bei 131.5° , wie Münch angiebt, sondern bei 140° , d. h. um 8.5° höher liegt. Die theoretisch abgeleitete Siedetemperatur des Dipseudopropylcarbinols muss bei 145° liegen, doch ist diese Temperatur nur auf Grund von Daten eines einzigen Versuches bestimmt. Die genaueste Vorhersage erhält man aus dem Mittel vieler analoger Daten, und sie wird um so wahrscheinlicher, je mehr Daten derselben zu Grunde liegen. Daher muss man natürlich erwarten, dass aus dem erhaltenen Ergebniss für das Dipseudopropylcarbinol, zugleich mit dem früher bekannten Ergebniss für das Methylisopropylcarbinol, wir eine der Wirklichkeit nähere Grösse angeben können. Dies wird im gegenwärtigen Falle bestätigt, wenn wir das Mittel für den Einfluss der Ausscheidung der Wassermoleküle auf die Summe der Siedetemperaturen der sich paarenden Alkohole bei der Bildung secundärer Alkohole mit secundären Radicalen berechnen. Die Differenz zwischen der Summe der Siedetemperaturen

der Alkohole, welche das Dipseudopropylcarbinol bilden, und der des letzteren ist gleich:

$$225.6^{\circ} - 140^{\circ} = 85.6^{\circ}$$

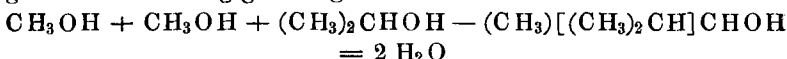
gemäss der Paarungsgleichung:



Diese Differenz entspricht der Ausscheidung zweier Wassermoleküle und folglich erhält man den Einfluss eines Moleküls, bei secundären Alkoholen mit secundären Radicalen

$$85.6 : 2 = 42.8.$$

Aus der Siedetemperatur des Methylpseudopropylcarbinols berechnen wir denselben Einfluss hypothetisch, indem wir von der dem Einfluss des primären und secundären Radicals entsprechenden Differenz gemäss der Paarungsgleichung



die Constante des primären Radicals abziehen, d. h.

$$90.3^{\circ} - 50^{\circ} = 40.3^{\circ 1)}$$

Indem wir das Mittel aus dieser Grösse und der von mir aus dem Dipseudopropylcarbinol erhaltenen 42.8° nehmen, erhalten wir 41.5° . Auf Grund dieser Constante wird die Siedetemperatur des Methylpseudopropylcarbinols berechnet

$$202.8^{\circ} - (50 + 41.5) = 111.3^{\circ},$$

statt der von Wischnegrazky gefundenen 112.5° . Mit derselben Grösse berechnen wir für das Dipseudopropylcarbinol:

$$225.6^{\circ} - 2 \cdot 41.5 = 142.6^{\circ},$$

statt 140° .

Somit ist es möglich, auf Grund nur zweier gegebenen Siedetemperaturen der secundären Alkohole, welche secundäre Radicale enthalten, Siedetemperaturen mit einem nur 2.5° betragenden Fehler zu bestimmen.

Als unmittelbarer Schluss der obigen Auseinandersetzungen er giebt es sich, dass unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution zur Beurtheilung der Genauigkeit der factischen Data hinreichen. Umgekehrt erscheint auch die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution im beschriebenen Falle bestätigt.

Vorliegende Arbeit ist auf Initiative und unter Leitung von Hrn. Prof. Flawian Flawitzky ausgeführt worden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1953.