

Brentani, Joseph, Lugano (durch C. Graebe und S. Levy);

Spilker, Adolf, Linienstr. 94/95, Berlin (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Wolfenstein, R., Victoriastrasse 15, Berlin W. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

412. Flawian Flawitzky: Ueber die Beziehung zwischen Siedetemperaturen der einatomigen Alkohole zu ihrer chemischen Constitution.

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

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von allen physikalischen Eigenschaften ist es die Siedetemperatur, die am meisten beeinflusst zu sein scheint durch die chemische Constitution, d. h. durch die Bindungsart der Elemente im chemischen Molekül. Dieser Einfluss wird natürlich dadurch bedingt, dass der Zustand der Atome in verschiedenen Verbindungen sehr verschieden sein kann. Deswegen können auch gleiche Unterschiede in der Zusammensetzung ganz verschiedene Bedeutung haben. — Streng genommen müsste dieser Satz für alle physikalischen Eigenschaften Geltung haben, d. h. in dem Einfluss der chemischen Constitution müssen alle physicochemischen Beziehungen ihren Ausdruck finden. Andrerseits werden manchmal die physikalischen Eigenschaften so wenig beeinflusst von dem verschiedenen Zustande der Atome, dass man veranlasst werden kann, den Einfluss der Atome eines bestimmten Elementes als constant anzunehmen und diese constante Grösse als »atomig« zu bezeichnen. Die Unmöglichkeit, solche Atomgrössen für die Siedetemperaturen zu finden, ist längst constatirt, und man ist daher gezwungen, den Einfluss der Constitution auf die Siedetemperaturen zu prüfen.

Nach der Constitutionstheorie wird die Isomerie durch verschiedene Bindung der Atome und der Atomgruppen oder Radicale erklärt. Diese Bindung hängt ihrerseits von dem Bildungsmodus der verschiedenen Isomeren ab. In Folge der Mannigfaltigkeit des Bildungsmodus

eines und desselben Körpers hilft sich die Constitutionstheorie mit der Annahme einer Bildung aus den bekannten Typen durch Substitution. So z. B. wird die Constitution der einatomigen Alkohole durch Substitution des Wasserstoffs des Methylalkohols durch verschiedene Alkoholradicale erklärt. In Folge dessen ist es möglich, den Siedepunkt eines Alkohols mit den Siedepunkten derjenigen Verbindungen zu vergleichen, in welchen diese Radicale enthalten sind. Theoretisch ist es zwar gleichgültig, von welchen Verbindungen der betreffenden Radicale man bei dem Vergleiche ausgeht, es ist aber bequemer, den Siedepunkt des betreffenden Isomeralkohols mit denselben Werthen niedrigerer Alkohole, die die substituierenden Radicale enthalten, zu vergleichen. So habe ich¹⁾ im Jahre 1871 gezeigt, dass die primären Alkohole CRH_2OH um 20° höher, die secundären CR_2HOH um 41° niedriger sieden, während die tertiären $\text{CRR}'\text{R}''\text{OH}$ um 101.5° niedriger sieden, im Vergleich mit denjenigen Alkoholen, welche die substituierenden Radicale enthalten. Diese Beziehungen wurden festgestellt auf Grund von nicht vollkommen genauen Bestimmungen der Siedepunkte der damals bekannten isomeren Alkohole. Gegenwärtig verfügen wir besonders durch die Untersuchungen von Prof. Saitzeff und seiner Schüler über zahlreiche Daten, welche es ermöglichen, die von mir erschlossene Abhängigkeit der Siedetemperaturen der einatomigen Alkohole von ihrer Constitution zu controliren und genauere Constanten aufzustellen, die nicht nur theoretische, sondern auch praktische Bedeutung haben für Controle und Vorhersagung bei Experimentalbestimmungen der Siedetemperaturen.

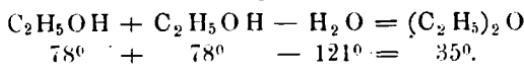
Bei der Bestimmung dieser Constanten werde ich auch die Abhängigkeit von dem Siedepunkte des Typus der einatomigen Alkohole d. h. des Methylalkohols berücksichtigen. Obgleich die Abhängigkeit aller von uns geprüften Alkohole durch denselben beständigen Werth ausgedrückt wird, weswegen ich letzteren bis jetzt auch nicht berücksichtigt habe, so will ich doch auf diesen im Folgenden Rücksicht nehmen, weil es dadurch möglich wird, die Alkoholbildung mit der Aetherbildung in Analogie zu stellen:

Jede Substitution kann man als Resultat einer Paarung (Copulation) der gegebenen Verbindung mit den anderen ansehen, die die substituierenden Radicale enthält. Deswegen kann man die 4 Fälle von Wasserstoffsubstitution im Methylalkohol durch folgende Paarungsgleichungen ausdrücken:

- I. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ROH} = \text{CH}_3\text{OR} + \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ROH} = \text{CRH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- III. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ROH} + \text{R}'\text{OH} = \text{CRR}'\text{HOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
- IV. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ROH} + \text{R}'\text{OH} + \text{R}''\text{OH} = \text{CRR}'\text{R}''\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$.

¹⁾ Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 1871, III, 115.

Diese Gleichungen drücken aus I. die Bildung von Methyläther, II. der primären, III. der secundären und IV. der tertiären Alkohole. Auf Grund dieser Gleichungen müssen die Differenzen zwischen den Summen der Siedetemperaturen der gegebenen gepaarten Verbindung und der Siedetemperaturen der diese Verbindung hervorbringenden Alkohole den Einfluss der Ausscheidung der Wasserelemente ausdrücken. Die Bedeutung dieses Einflusses für die Siedetemperaturen der Aether wurde bereits 1853 von Prof. Heketow¹⁾ festgestellt. Er wies auch die bestimmten Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen der sich paarenden Verbindungen und der daraus sich bildenden Methyl- und Aethylgruppen enthaltenden Aether nach, und bestimmte gemäss dem Austritt der Wassermolekel die Differenz der Siedetemperaturen auf 121°. Zum Beispiel:



Später zeigte Hr. Berthelot²⁾ im Jahre 1856 dieselbe Abhängigkeit.

Eine ähnliche Vergleichung der Siedetemperaturen der isomeren Alkohole stösst jedoch auf Hindernisse namentlich in Bezug auf Methylalkohol. Er weicht, wie bekannt, sehr stark vom Gesetze der Homologie ab, da sein Siedepunkt 67.1°³⁾ nur um 11.2° niedriger ist als der des Aethylalkohols, während letzterer um 19.1° niedriger siedet als der Propylalkohol. Diese Abweichung des Methylalkohols von seinen Homologen hat keine Analogie zwischen anderen Derivaten, z. B. Haloid- und anderen Athern. Daher kann die Abweichung des Methylalkohols nicht von dem Einflusse der Methylgruppe abhängen, sondern muss von einem besonderen Zustande abhängen, vielleicht in Form eines polymeren Moleküls nur des Hydroxylderivats des Methyls. Und da man beim Feststellen der Abhängigkeit des Siedepunktes von der Constitution im Wesentlichen den Einfluss der substituierenden Gruppen auffindet, so muss dieser Einfluss ganz unabhängig sein von einem zufälligen Einfluss, der sich nur in einem einzelnen Factum geltend macht. Auf Grund dieser Erwägung nehme ich bei der Feststellung der Regelmässigkeit der Siedetemperaturen den hypothetischen Siedepunkt des Methylalkohols = 60° an. Diese Zahl stimmt so ziemlich mit dem Gesetze der Homologie der einatomigen Alkohole, sowie mit dem Gesetze der Paarung der Aether, weil mit diesem Werthe, wie dies Prof. Heketow erwiesen hat, die Methyläther dieselbe Differenz geben wie die Aethyläther.

¹⁾ Ueber einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinungen. St. Petersburg 1853, S. 43.

²⁾ Ann. de chim. et de phys. 1856, 3. ser., t. 48, p. 322.

³⁾ Ann. Chem. Pharm., Bd. 145, 41.

In folgender Tabelle sind Daten für primäre Alkohole angeführt, deren Paarungsgleichung



ist. Die angeführten Zahlen haben folgende Bedeutung: in Column I die Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols 60° und desjenigen Alkohols ROH, dessen Radical das Wasserstoffatom im Typus substituiert; in Column II die Siedetemperatur des Alkohols, dessen Name und Constitution angeführt ist CRH_2OH ; in Column III ist die Bedeutung der dem Wassermolekül entsprechenden Differenz I und II ausgedrückt. Nach der Mittelzahl dieser Differenzen kann man die Siedetemperatur eines Alkohols berechnen, wenn seine Constitution bekannt ist, indem man diese Mittelzahl entsprechend der Gleichung



von den Werthen der Column I abzieht. Diese berechneten Siedetemperaturen sind in Column IV angeführt und in V die Differenzen zwischen diesen und den beobachteten in II angeführten Zahlen.

Primäre Alkohole.						
Name	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit normalen Radicalen:						
Methylcarbinol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	120	78.3°	41.7	79.4°	$+ 1.1^{\circ}$
Äetylcarbinol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	138.3	97.4°	40.9	97.7°	$+ 0.3^{\circ}$
Propylcarbinol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{OH}$	157.4	116.9°	40.5	116.8°	$- 0.1^{\circ}$
Butylcarbinol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{OH}$	176.9	137°	39.9	136.3°	$- 0.7^{\circ}$
Amylcarbinol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OH}$	197	157.2°	39.8	156.4°	$- 0.8^{\circ}$
Hexylcarbinol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{OH}$	217.2	175.5°	41.7	176.6°	$+ 1.1^{\circ}$
Heptylcarbinol	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$	235.5	195.5°	40.0	194.9°	$- 0.6^{\circ}$
Mittel						40.6
B. mit Isoradicalen						
Isobutylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	168.4	132°	36.4		
C. mit secundären Radicalen						
Isopropylcarbinol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	142.8	108.4°	34.4	109.7°	$+ 1.3^{\circ}$
Secundärbutylcarbinol . .	$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2\text{OH}$	159.8	128°	31.8	126.7°	$- 1.3^{\circ}$
Mittel						33.1

Aus dieser Tabelle ist es ersichtlich, dass die dem Austritt der Elemente der Wassermoleküle entsprechenden Werthe der Alkohole mit normalen Radicalen sich nahe stehen und gleichzeitig von denselben

Werthen der Alkohole mit isoprimären und secundären Radicalen sich unterscheiden.

Es erweist sich somit, dass bei derselben Paarungsgleichung der Einfluss des Austritts der Wasserelemente von der Constitution der Radicale der sich vereinigenden Alkohole abhängt, was, wie wir unten sehen werden, auch durch secundäre und tertiäre Alkohole bestätigt wird. Aus diesen werden wir ersehen, dass die Saturation der Radicale keinen Einfluss ausübt, da die Alkohole mit einem Allylradical keine sichtbare Abweichung von den gesättigten primären Radicalen enthaltenden Alkoholen aufweisen.

Secundäre Alkohole.

Name	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit primären Radicalen						
Dimethylcarbinol	(CH ₃) ₂ CH OH	180.0	82.8°	97.2	80.0°	- 2.8°
Methyläthylcarbinol . . .	(CH ₃)(C ₂ H ₅)CH OH	198.3	99.8°	98.5	98.3°	- 1.5°
Methylpropylcarbinol . . .	(CH ₃)(C ₃ H ₇)CH OH	217.4	118.5°	98.9	117.4°	- 1.1°
Methylbutylcarbinol . . .	(CH ₃)(C ₄ H ₉)CH OH	236.9	138°	98.9	136.9°	- 1.1°
Methylamylcarbinol	(CH ₃)(C ₅ H ₁₁)CH OH	257.0	156°	101.0	157.0°	+ 1.0°
Methylhexylcarbinol	(CH ₃)(C ₆ H ₁₃)CH OH	277.2	177.5°	99.7	177.2°	- 0.8°
Diäthylcarbinol	(C ₂ H ₅) ₂ CH OH	216.6	116.5°	100.1	116.6°	+ 0.1°
Aethylpropylcarbinol	(C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇)CH OH	235.7	135°	100.7	135.7°	+ 0.7°
Aethylhexylcarbinol	(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₁₃)CH OH	295.5	195°	100.5	195.2°	+ 0.2°
Dipropylcarbinol	(C ₃ H ₇) ₂ CH OH	254.8	154.5°	100.3	154.8°	+ 0.8°
Propylhexylcarbinol	(C ₃ H ₇)(C ₆ H ₁₃)CH OH	314.6	212.5°	102.1	214.6°	+ 2.1°
Diallylcarbinol	(C ₃ H ₅) ₂ CH OH	253.0	151°	102	153.0°	+ 2.0°
				Mittel	100.0	
B. mit secundären Radicalen:						
Methylisopropylcarbinol . .	(CH ₃)[(CH ₃) ₂ CH]CH OH	202.8	112.5°	90.3		
Düisopropylcarbinol	[(CH ₃) ₂ CH] ₂ CH OH	225.6	131.5°	94.1		
C. mit tertiärem Radical:						
Methylpseudobutylcarbinol						
(Pinacolinalkohol)	(CH ₃)[(CH ₃) ₃ C]CH OH	202.5	120.5°	82.0		

Da die Paarungsgleichung der secundären Alkohole



ist, so entsprechen die Differenzen in Column III dem Einflusse des Austritts der Elemente 2H₂O. Diese Differenzen stehen sich sehr

nahe in den Alkoholen mit primären Radicalen. In Bezug auf die Bedeutung der Isoradicale kann man keine bestimmte Folgerung machen, da das gegenwärtig bekannte Methylisoamylcarbinol (Siedepunkt 149°) und das Aethylisobutylcarbinol (Siedepunkt 147.5°) augenscheinlich in Bezug auf Constitution keine gleichartigen Substanzen darstellen. Die Mitteldifferenz für Alkohole mit primären Radicalen — 100, ist beträchtlich grösser, als für Alkohole mit secundären und tertiären Radicalen, und diese Differenz nimmt successive ab, bis zu den Alkoholen mit tertiären Radicalen.

Der Vergleich der einem Wassermolekül entsprechenden Werthe — 100 : 2 = 50 mit dem entsprechenden Werthe für primäre Alkohole — 40.6 zeigt, dass bei secundären Alkoholen dieser Einfluss bedeutend grösser ist. Durch solche Vergleiche erhält man bei secundären Radicalen für secundäre Alkohole, indem man 50 von der Differenz für Methylisopropylcarbinol abzieht

$$90.3 - 50 = 40.3,$$

während die entsprechende Differenz für die primären Alkohole = 33.1 ist. Es ist bemerkenswerth, dass die auf solche Weise erhaltenen Differenzen für secundäre Alkohole den der primären ungefähr proportional sind:

$$50 : 40.6 = 40.3 : 33.1.$$

Für das Wassermolekül bei secundären Alkoholen mit tertiären Radicalen berechnen wir aus der Differenz bei dem Pinacolinalkohol:

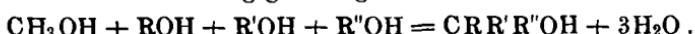
$$82 - 50 = 32.$$

Auf Grundlage dieser Zahlen kann man für die übrigen möglichen Constitutionsfälle secundärer Alkohole approximative Werthe aufstellen und zwar:

- für disecundäre — $2 \times 40.3 = 80.6$,
- für secundärtertiäre — $40.3 + 32 = 72.3$,
- für ditertiäre — $2 \times 32 = 64$.

Diese Werthe sind freilich nur annähernde, da sie auf Grund vereinzelter Daten berechnet sind. Doch kann man von ihnen Gebrauch machen, um sich ein Urtheil zu bilden über die Zuverlässigkeit der Siedetemperatur des Diisopropylcarbinols. Dieser Alkohol muss, als disecundärer, eine Differenz von $2 \times 40.3 = 80.6$ geben. Nun hat aber Münch den Siedepunkt dieses Alkohols auf 131.5° bestimmt; die Differenz ist also 94.1, d. h. um 13.5 grösser als vorauszusetzen war. Daher glaube ich, dass Diisopropylcarbinol bedeutend höher siedet.

Wenden wir uns nun zur Prüfung der Siedetemperaturen tertiärer Alkohole mit der Paarungsgleichung



Tertiäre Alkohole.

N a m e	Formel	I	II	III	IV	V
A. mit primären Radikalen:						
Trinethylcarbinol	(CH ₃) ₃ COH	240	82.9°	157.1	84.7°	+ 1.8°
Dimethyläthylcarbinol	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)COH	258.3	102.5°	155.8	103.0°	+ 0.5°
Dimethylpropylcarbinol	(CH ₃) ₂ (C ₃ H ₇)COH	277.4	123.0°	154.4	122.1°	- 0.9°
Methyldiäthylcarbinol	(CH ₃)(C ₂ H ₅) ₂ COH	276.6	123.0°	153.6	121.3°	- 1.7°
Methyldipropylcarbinol	(CH ₃)(C ₃ H ₇) ₂ COH	314.8	161.3°	153.5	159.5°	- 1.8°
Methyläthylpropylcarbinol	(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇)COH	295.7	140.3°*)	155.4	140.4°	+ 0.1°
Triäthylcarbinol	(C ₂ H ₅) ₃ COH	294.9	141.7°	153.2	139.6°	- 2.1°
Diäthylpropylcarbinol	(C ₂ H ₅) ₂ (C ₃ H ₇)COH	314.0	160.2°*)	153.8	158.7°	- 1.5°
Äthylidipropylcarbinol	(C ₂ H ₅)(C ₃ H ₇) ₂ COH	333.1	179.5°	153.6	177.8°	- 1.7°
Allyldimethylcarbinol	(C ₃ H ₅)(CH ₃) ₂ COH	276.5	119.5°	157.0	121.2°	+ 1.7°
Allylmethylpropylcarbinol	(C ₃ H ₅)(CH ₃)(C ₃ H ₇)COH	313.9	159.0°	154.9	158.6°	- 0.4°
Allyldiäthylcarbinol	(C ₃ H ₅)(C ₂ H ₅) ₂ COH	313.1	156.0°	157.1	157.8°	+ 1.8°
Allylidipropylcarbinol	(C ₃ H ₅)(C ₃ H ₇) ₂ COH	351.3	192°	159.3	196.0°	+ 4.0°
Diallylmethylcarbinol	(C ₃ H ₅) ₂ (CH ₃)COH	313.0	158.4°	154.6	157.7°	- 0.7°
Diallylpropylcarbinol	(C ₃ H ₅) ₂ (C ₃ H ₇)COH	350.4	194°	156.4	195.1°	+ 1.1°
B. mit secundärem Radical:						
Dimethylisopropylcarbinol	(CH ₃) ₂ [(CH ₃) ₂ CH]COH	262.8	117.0°	145.8		
Methyläthylisopropylcarbinol	(CH ₃)(C ₂ H ₅)[(CH ₃) ₂ CH]COH	281.3	125.5°	155.8		
Dimethylisopropylcarbinol	(C ₃ H ₅) ₂ [(CH ₃) ₂ CH]COH	335.8	183.5°	151.8		
C. mit tertiärem Radical:						
Dimethylpropylbutylcarbinol (Pentamethyläthyl)	(CH ₃) ₂ [(CH ₃) ₃ C]COH	262.9	131.5°	131.4		
Mittel 155.3						

*) Die Siedetemperaturen des Methyläthylpropyl- und Diäthylpropylethanol sind mir von Hrn. E. Sokoloff mitgetheilt aus den von ihm im Laboratorium von Prof. Saitzeff ausgeführten Untersuchungen.

Für die tertiären Alkohole erhält man folglich Differenzen desselben Charakters, wie für die secundären. — Die dem Austritt eines Wassermoleküls bei primären Radicalen entsprechende Differenz

$$155.3 : 3 = 51.8$$

gibt die Möglichkeit, die übereinstimmende Grösse bei secundären Radicalen aus der am meisten glaubwürdigen Differenz bei Dimethylpropylcarbinol

$$145.8 - 2 \times 51.8 = 42.2$$

zu bestimmen.

Diese Grösse verhält sich zu der Differenz bei den primären Radicalen, ebenso wie die correspondirenden Differenzen bei primären und secundären Alkoholen, da ungefähr

$$51.8 : 42.2 = 40.3 : 33.1 = 50 : 40.6.$$

Aus der Differenz des Pentamethyläthols finden wir für die tertiären Alkohole mit den tertiären Radicalen

$$131.9 - 2 \times 51.8 = 28.3.$$

Diese Grösse ist kleiner, als die bei den secundären Alkoholen gefundene, während man das Unigekehrte erwarten kann, wenn man die Differenzen für die primären und tertiären Radicale in Betracht zieht.

Auf Grund der für tertiäre Alkohole erhaltenen Grössen, welche den Einfluss des Austritts der Wassermoleküle ausdrücken, kann man die wahrscheinlichen, den 3 Wassermolekülen entsprechenden Differenzen auch für die noch unbekannten Constitutionsfälle voraussehen. So

für die primär-disecundären Radicalen	$51.8 + 2 \times 42.2 = 136.2$
» » dreimal secundären	$3 \times 42.2 = 126.6$
» » primär-secundär-tertiären	$51.8 + 42.2 + 28.3 = 122.3$
» » disecundär-tertiären	$2 \times 42.2 + 28.3 = 112.7$
» » primär-diteertiären	$51.8 + 2 \times 28.3 = 108.4$
» » secundär-ditertiären	$42.2 + 2 \times 28.3 = 98.8$
» » dreimal tertiären	$3 \times 28.3 = 84.9$

Auf Grund dieser Auseinandersetzungen glauben wir behaupten zu können, dass ungeachtet dessen; dass die eruirten Thatsachen wegen ihrer Gleichförmigkeit für die Fesstellung einer allgemeinen Abhängigkeit der Siedetemperaturen der Alkohole von ihrer Constitution unzulänglich sind, wir dennoch schon jetzt im Stande sind, annähernd genau die Siedepunkte für bekannte Constitutionsfälle vorherzusagen. Und daraus folgt, dass man auf diesem Wege dazu kommen wird, die Beziehungen zwischen den Siedetemperaturen und der chemischen Constitution genau festzustellen.