

ohne Zersetzung getrocknet werden kann; das Salz zerlegt sich erst über 140°. Die Lehrbücher geben an, dass das Salz schon unter 100° zersetzt werde.

Universitäts-Laboratorium zu Pest, 26. April 1872.

102. A. Popoff und Th. Zincke: Bestimmung der Constitution von Alkoholradicalen durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 8. Mai.)

Seit einiger Zeit ist der Eine von uns mit Versuchen beschäftigt gewesen, um aus dem Verhalten der Ketone bei der Oxydation die Constitution von fetten Alkoholen und Säuren herzuleiten. Ein Theil der gewonnenen Resultate ist bereits in diesen Berichten und in den Annalen veröffentlicht worden.*) Jetzt haben wir dieselbe Frage auf eine andere Weise zu lösen gesucht, indem wir das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten gegenüber Oxydationsmitteln einer genauen Prüfung unterzogen. Es lag die Erwartung nahe, dass die Oxydationsprodukte derartiger Kohlenwasserstoffe Aufschluss über die Constitution der in ihnen enthaltenen Seitenketten und damit auch über die Constitution der entsprechenden Fettalkohole geben würden. Diese Voraussetzung hat sich denn auch in der That bestätigt.

Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass bei der Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, gleichgültig wieviel Kohlenstoffatome letztere enthalten, Carbonsäuren des Benzols gebildet werden. Ist *eine* Seitenkette vorhanden, so entsteht die Monocarbonensäure des Benzols, also Benzoëssäure; sind *zwei* Seitenketten vorhanden, so bildet sich bei zu Ende geführter Oxydation eine Dicarbonensäure, beispielsweise Terephtalsäure oder Isophtalsäure.

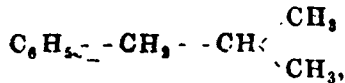
Auf die Produkte, welche bei diesen Oxydationen aus den Seitenketten entstehen, hat man in früheren Versuchen meistens keinen Werth gelegt; man hat sich einfach mit der Bestimmung der Zahl der Seitenketten begnügt. Nur hier und da finden sich Angaben über die Nebenprodukte, ohne dass daraus weitere Schlüsse gezogen werden, und nur vorübergehend erwähnen Kekulé und Dittmar gelegentlich der Oxydation des Cymols zu Terephtalsäure und Essigsäure, dass man aus der Bildung der letzteren schliessen müsse, das Cymol enthalte Propyl und nicht Isopropyl.**)

*) Popoff, diese Berichte V, 88. Ann. Chem. Pharm. 162. 151.

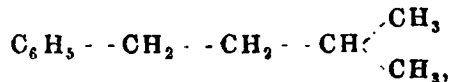
***) Ann. Chem. Pharm. 162. 387.

Es bleibt also bei der Oxydation immer ein Kohlenstoffatom der mit dem Benzolkern verketteten Fettgruppe mit dem Kern im Zusammenhang und es kann dieses natürlich nur das Kohlenstoffatom sein, welches von vornherein mit dem Benzol in Bindung war. Die Versuche des Einen von uns, über die Oxydation aromatischer Ketone, machten es nun sehr wahrscheinlich, dass gerade dieser Kohlenstoff zuerst oxydirt wird, dass hierdurch eine Spaltung des Materials eintritt und der Rest der Fettgruppe sich dann selbständig oxydirt. Ohne Zweifel mussten die entstehenden Oxydationsprodukte in zahlreichen Fällen verschiedene Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur des Alkoholradicals abgeben. Einige Beispiele werden unsere Voraussetzung klarer machen. Das Butylbenzol,

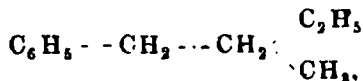
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3,$$
 wird bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure, das Isobutylbenzol,



Benzoësäure und Aceton resp. durch weitere Oxydation des letzteren Kohlensäure und Essigsäure liefern. Ein Amylbenzol von der Formel



wird sich zur Benzoësäure und Isobuttersäure oxydiren; ein anderes von der Formel



wird neben Benzoësäure Aethylmethylketon resp. Essigsäure geben.

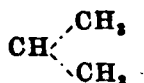
Allerdings darf die Möglichkeit nicht ausser Augen gelassen werden, dass die Oxydation in manchen Fällen nicht an dem mit dem Benzolkern verbundenen Kohlenstoff beginnt, sondern an einem andern Platze, beispielsweise an dem Ende der Seitenkette. In solchen Fällen wäre selbstverständlich an eine Benutzung der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie wir sie vorhin projectirten, nicht zu denken. Alle bis jetzt gemachten Erfahrungen sprechen aber gegen diese Möglichkeit; unter andern auch directe, noch nicht veröffentlichte Versuche von Kekulé, welcher Aethylbenzol durch Oxydation in den Aldehyd: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COH}$ in die Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COOH}$ überführen wollte. In welcher Weise die Bedingungen auch abgeändert wurden, immer entstand, wenn überhaupt Oxydation stattfand, direct Benzoësäure.

Unsere Versuche erstrecken sich bislang leider nur auf das Amylbenzol; wir halten jedoch eine vorläufige Veröffentlichung unserer Re-

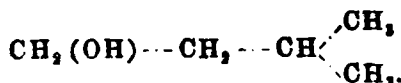
sultate nicht für überflüssig, um so mehr als unsere bevorstehende Trennung ein gemeinschaftliches Arbeiten sehr erschwert.

Das zur Oxydation angewandte Amylbenzol war aus Brombenzol und Amylbromid (aus Gährungsalkohol) durch Einwirkung von Natrium dargestellt worden. Es siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 193—197°. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 6 Grm. Amylbenzol mit 30 Grm. Kaliumbichromat, 10 Grm. Schwefelsäure und 60 Grm. Wasser vier Stunden am umgekehrten Kühler gekocht wurden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden, welche sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Benzoesäure zu erkennen gaben. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen; der mit überdestillirte Kohlenwasserstoff wurde abgehoben und für sich rectificirt. Sein Gewicht betrug 4 Grm.; er destillirte vollständig zwischen 192 und 197°, enthielt also kein Keton beigemischt, dessen Bildung bei der Oxydation nicht unmöglich war. Das wässrige, sauer reagirende Destillat wurde mit Calciumcarbonat gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die erste Krystallisation erwies sich als benzoösaurer Kalk; die zweite Krystallisation enthielt neben benzoösauerm Kalk ein anderes Kalksalz; beim Uebersättigen mit Salzsäure trat ein deutlicher Fettgeruch hervor, der von Isobuttersäure oder von dieser und Essigsäure herrühren konnte; mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, Hess sich jedoch kein Geruch nach Essigäther wahrnehmen. Die letzte Krystallisation endlich war frei von Benzoesäure; sie bildete lange, sehr leicht verwitternde Nadeln, die mit verdünnter Salzsäure den Geruch von Isobuttersäure entwickelten. Das daraus dargestellte Silbersalz gab bei der Analyse 55,84 pCt. Ag, während sich für isobuttersaures Silber 55,39 pCt. Ag berechnen. Essigsäure, deren Auffindung unter den Oxydationsprodukten von Wichtigkeit gewesen wäre, haben wir nicht entdecken können; auch die letzte Mutterlauge erwies sich frei davon.

Das Amylbenzol hat sich also zu Benzoesäure und Isobuttersäure oxydirt; letztere Säure kann aber nur dann entstehen, wenn das Amyl die Isopropylgruppe



enthält, und führen somit die angegebenen Versuche für den Amylalkohol zu der Formel



Ein ganz gleiches Resultat haben bekanntlich auch die oben erwähnten

Versuche über die Oxydationsprodukte des aus Amylalkohol dargestellten Ketons: $C_6H_5 - CO - C_4H_9$, sowie verschiedene andere Beobachtungen ergeben.

Correspondenzen.

103. A. Henninger, aus Paris den 22. April 1872.

Académie, Sitzung vom 8. April.

Hr. A. Ditte hat die Dissociation des Selen- und Tellurwasserstoffs studirt. Selen und Tellur verbinden sich direct mit Wasserstoff, und die erzeugte Menge Selen- oder Tellurwasserstoff ist von der Temperatur abhängig. Hr. Ditte hat die Versuche in der Weise ausgeführt, dass er Selen oder Tellur im Ueberschusse in mit Wasserstoff von bestimmtem Drucke gefüllten Röhren längere Zeit einer constanten Temperatur aussetzte. Die gebildete Menge Selenwasserstoff steigt im Anfange des Erhitzens rasch, später langsamer und erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, welches bei der Temperatur des Versuches nicht überschritten werden kann. Diese grösste Menge bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs nimmt von 350° an mit steigender Temperatur zu und wird Maximum bei 520° , von wo ab im Gegentheile eine stetig fortschreitende Zersetzung stattfindet.

Lässt man ein auf eine bestimmte Temperatur erhitztes Rohr rasch erkalten, so enthält dasselbe allen bei dieser Temperatur gebildeten Selenwasserstoff; findet dagegen das Erkalten sehr langsam statt, so wird eine gewisse Menge des bei höherer Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs wieder zerstört. Der Verfasser glaubt daher hier eine Dissociations-Erscheinung durch Temperaturerniedrigung gefunden zu haben.

Jeder über 270° liegenden Temperatur entspricht eine Maximalmenge Selenwasserstoff, und dieselbe ist unveränderlich, man mag von Selen und Wasserstoff oder von fertig gebildetem Selenwasserstoff ausgehen.

Zur Erreichung des einer gewissen Temperatur entsprechenden Maximums ist es nicht erforderlich, die Röhren der ganzen Länge nach zu erhitzen, sondern eine einzige erhitze Stelle genügt, um das Gleichgewicht zwischen Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff bei der Temperatur des erhitzten Theils herzustellen. In diesem Falle beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung: an einer gewissen Stelle des nicht erhitzten Theils setzt sich ein Ring von schönen Selenkrystallen ab, der so lange zunimmt, als Selen sich an dem erhitzten