

## 133. A. Popoff: Oxydationsprodukte der Benzylketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation der Ketone haben zunächst die von der Phenyl-essigsäure sich herleitenden Ketone, das Benzyl-Methylketon und das Benzyläthylketon meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es war von Interesse zu entscheiden, ob bei der Oxydation dieser Ketone das aromatische Alkoholradikal oder das Alkoholradikal aus der Klasse der Fettkörper zuerst angegriffen wird; ob also das Carbonyl mit dem Methyl, resp. Aethyl, oder aber mit dem Benzyl in Verbindung bleibt. Im ersteren Falle musste Benzoesäure gebildet, im zweiten Phenyl-essigsäure regenerirt werden. Nach früher gemachten Erfahrungen und nach allgemeinen Betrachtungen schien die Bildung von Benzoesäure am wahrscheinlichsten. Man durfte eine Spaltung im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichung erwarten, in welcher R ein primäres Alkoholradikal der Fettgruppe bezeichnet:



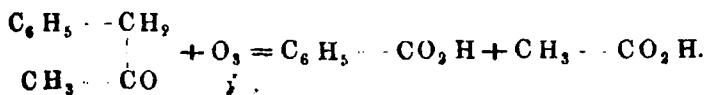
Die Versuche mit Benzylmethylketon und mit Benzyläthylketon haben diese Voraussetzung bestätigt.

Beide Ketone wurden auf synthetischem Wege, durch Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf die Zinkverbindungen der betreffenden Alkoholradikale dargestellt. Die Phenyl-essigsäure selbst wurde in bekannter Weise bereitet. Bei 175—180° siedendes Benzylchlorid wurde in Benzyleyanid umgewandelt; das bei 225°—230° siedende Nitril wurde zum Theil durch alkoholisches Kali, zum Theil mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt, und die Phenyl-essigsäure durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Darstellung des Säurechlorids bot einige Schwierigkeit. Nach einigen Versuchen, in welchen die freie Säure mit Phosphorchlorid und mit Phosphorchlorür, oder das Natron- oder Kalksalz mit Phosphoroxychlorid behandelt worden war, ergab sich der letztere Weg noch als der bessere, obgleich auch so nur etwa 10 Procent des Säurechlorids erhalten werden, welches bei jeder Destillation Zersetzung zu erleiden scheint.

Benzylmethylketon. Die Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf Zinkmethyl ist, selbst wenn für gute Abkühlung Sorge getragen wird, sehr energisch. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure das Keton ab. Bei der Destillation geht die Hauptmenge bei 210°—217° über. Da

Das Benzylmethylketon mit Mononatriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung bildet, so bietet seine Reinigung keine Schwierigkeit. Die reine Substanz siedet bei 214°—216°. Die beobachteten Eigenschaften stimmen völlig mit den von Radziszewsky angegebenen überein.

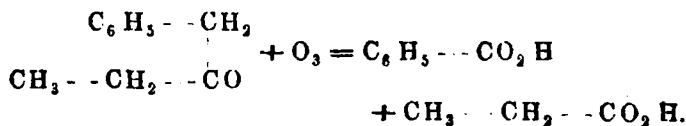
Die Oxydation wurde, wie bei früheren Versuchen, mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure in ziemlich verdünnter Lösung ausgeführt. Als das Produkt nach zweistündigem Erhitzen erkaltete, schied sich eine krystallisirte Säure aus, die leicht als Benzoëssäure erkannt wurde. Durch Destillation der Flüssigkeit mit Wasser wurde, neben Benzoëssäure, Essigsäure erhalten. Die Oxydation des Benzylmethylketons hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



Das Resultat bestätigt die früher schon ausgesprochene Regel, dass bei der Oxydation von Ketonen das am wenigsten hydrogenisirte von den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen zuerst angegriffen wird.

Benzyläthyl-Keton. Zinkäthyl wirkt auf das Chlorid der Phenylessigsäure weit weniger energisch ein als Zinkmethyl. Das aus dem Rohprodukt durch Zusatz von Wasser und Alkohol abgeschiedene Keton geht bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 223° und 226° über; das reine Keton siedet bei 225°—226° und hat bei 17°,5 das specifische Gewicht 0,998. Es giebt weder mit Mononatrium- noch mit Monoammoniumsulfit krystallisirbare Verbindungen.

Die Oxydation wurde in bekannter Weise ausgeführt. Es entstand einerseits Benzoëssäure, die zum Theil aus dem Destillationsrückstand ankrystallisirte, zum Theil in die Destillate überging. Neben der Benzoëssäure wurde andererseits Propionsäure gebildet. Die Destillate besaßen den Geruch dieser Säure und die löslicheren der aus ihnen dargestellten Kalksalze lieferten durch doppelte Zersetzung Silbersalze, welche genau die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigten. Das Benzyläthylketon zerfällt also bei der Oxydation nach folgendem Schema:



Man sieht also, dass das Benzyl durch Oxydation leichter angegriffen wird, als das Aethyl; und da in diesem Keton das Carbonyl

in Bezug auf seine nächste Nachbarschaft sich in völlig gleichen Bedingungen befindet, so muss diese leichtere Oxydirbarkeit des Benzyls dem Einfluss des Benzolrestes zugeschrieben werden.

Gelegentlich dieser Versuche habe ich das Chlorid der Phenyl-essigsäure mit Zinkäthyl mehrere Tage zusammengestellt, in der Hoffnung so den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe tertiärer Alkohole zu erhalten, das Diäthyl-benzyl-carbinol. Die Reaction scheint in der That in dieser Richtung zu verlaufen, aber das Produkt konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. Ich beabsichtige auf diese Versuche sowohl mit Zinkäthyl, als auch mit Zinkmethyl zurückzukommen.

**133. R. Hasenclever: Ueber Concentration von Schwefelsäure.**  
(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich wird die in den Bleikammern dargestellte Schwefelsäure bis zu einem specifischen Gewichte von 1,7 oder 60° Baumé in Apparaten aus Blei concentrirt und erst die 60° Säure auf 66° B. (spec. Gew. = 1,835) in Gefässen aus Platin oder Glas weiter eingedampft.

Die sämmtlichen zur Concentration auf 60° B. angewandten Apparate von Blei sind mehr oder weniger der Zerstörung unterworfen und es ist von grosser Wichtigkeit, das Verhalten des Bleies in Berührung mit Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Versuche, welche wir vor einigen Jahren im Laboratorium der chemischen Fabrik Rhenania anstellten, ergaben, dass, als man reine Schwefelsäure in Berührung mit einem doppelt raffinirten Blei eindampfte, bei einer Temperatur von 165° C. schwefelige Säure entwich, bei 178° C. und einer Concentration der Säure auf 57° B. deutlich der Geruch von Schwefel-Wasserstoff zu erkennen war, bei 180° C. und einer Concentration der Säure auf 58° B. starke Zersetzung der Säure unter Aufschäumen und Abscheidung von Schwefel eintrat.

Dieselben Erscheinungen haben andere Fabrikanten und auch ich im Grossen beobachtet. Durch Ueberhitzung der Schwefelsäure trat so bedeutende Gas-Entwicklung ein, dass der ganze Inhalt der Pfannen heftig aufwallte, durch gegenseitige Zersetzung von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff Schwefel ausgeschieden und bei arsenhaltiger Säure gelbe Flocken von Schwefelarsenik gefällt wurden. Man ist vielfach geneigt gewesen, den Grund dieser Erscheinungen in Verunreinigungen des Bleies zu suchen. Sowohl in den chemischen Fabriken wurde das Blei auf fremde Metalle geprüft, als auch die Blei-Liefe-