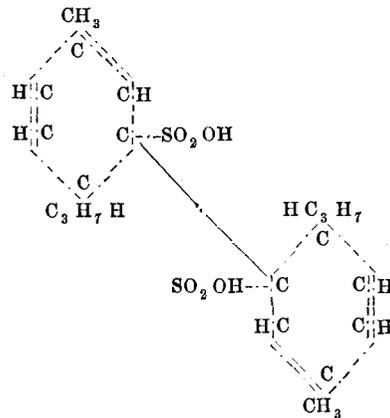


Schwefelsäure entweder eine Nitrosulfosäure, oder aber wahrscheinlicher unter Austritt der Nitrogruppe eine Sulfosäure geben würde, welche letztere isomer mit der bekannten sein konnte. Die zweite Voraussetzung hat sich mir bestätigt.

Die neue Sulfosäure entsteht leicht durch gelindes Erwärmen von β -Nitrocymol mit concentrirter, aber nicht rauchender Schwefelsäure. Nach dem Eingiessen der sauren Lösung in Wasser und Erkalten des Gemisches scheidet sich die neue Substanz ab. Man kann sie aus heissem Wasser umkrystallisiren

Bei der Analyse zeigte sie sich stickstofffrei, und ihre Isomerie mit der bekannten Cymolsulfosäure gab sich mir dadurch kund, dass sie einen constanten Schmelzpunkt bei 177° zeigte, während die gewöhnliche Cymolsulfosäure erst über eine Temperatur von 270° hinaus unter Zersetzung und Schwärzung schmilzt, dass jene in kaltem Wasser fast unlöslich ist, während diese darin sich ausserordentlich leicht löst, dass endlich jene aus Wasser in mikroskopischen, dicken Prismen krystallisirt, während diese Säure durch gleiche Behandlungsweise in Blättchen erhalten wird.

Nach obigen Betrachtungen könnte die neue Cymolsulfosäure graphisch folgendermaassen versinnlicht werden:



Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

394. Ernst Schmidt: Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obschon durch die Untersuchungen von Kraemer¹⁾ die Frage, ob das Aceton zu den normalen Oxydationsprodukten des Isobutyl-

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 252.

alkohls gehöre, oder nicht, im ersteren Sinne bereits erledigt worden ist, so halte ich es demohngeachtet nicht für überflüssig, demselben eine Bestätigung durch eine Reihe bereits vor längerer Zeit begonnener Versuche hinzuzufügen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Münde über diesen Gegenstand ausführte, um so mehr da sie Gesichtspunkte lieferten, welche ein neues Licht über die Art und Weise der bei jenem Oxydationsprocesse stattfindenden Vorgänge verbreiten.

Vor Ausführung dieser Versuche war es zunächst geboten, sich in den Besitz eines absolut reinen, vornehmlich von Isopropylalkohol freien Isobutylalkohols zu setzen. Dies ist indessen mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, da der von der Kahlbaum'schen Fabrik gelieferte Isobutylalkohol schon einen derartigen Grad der Reinheit besitzt, dass er bis auf einen kleinen Rest innerhalb der Temperatur von 107—109° C. überdestillirt. Eine nochmalige Rectification lieferte ohne Weiteres ein Präparat vom Siedepunkte 108°, dessen absolute Reinheit sowohl durch die Analyse, als auch die Bestimmung der Dampfdichte auf's Schärfste bestätigt wurde.

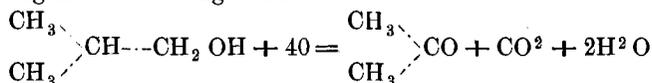
Unterwirft man ein derartiges Präparat der Oxydation mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, so sind die hierbei entstehenden Produkte qualitativ dieselben, gleichgültig ob man jene Operation bei höherer (80—90°), oder bei niedriger Temperatur ausführt, wogegen quantitativ sich gewisse Verschiedenheiten herausstellen. In beiden Fällen entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasser, Aceton, Isobutylaldehyd und Isobuttersaures Isobutyl, nur mit dem Unterschied, dass bei erhöhter Temperatur Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Isobuttersaures Isobutyl mehr in den Vordergrund treten.

Die Trennung dieser Produkte wurde in der Weise ausgeführt, dass die wässrigen Destillate zunächst mit Kalkmilch, behufs Abscheidung der Isobuttersäure und Essigsäure, neutralisirt, die auf der Oberfläche schwimmende ätherische Flüssigkeit abgehoben, und schliesslich die noch in der alkalischen Lösung befindlichen leicht flüchtigen Produkte (Aceton, Isobutylaldehyd) durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade gewonnen wurden.

Jene ätherische Flüssigkeit besteht der Hauptmenge nach aus dem bei 147.5° siedendem Isobuttersaurem Isobutyl, wogegen die letzteren durch vorsichtige Destillation gewonnenen Produkte hauptsächlich nur aus Aceton, Isobutylaldehyd und unverändertem Isobutylalkohol bestehen. — Aus diesem Gemenge liessen sich durch wiederholte Fractionirung circa 50 Grm. einer zwischen 53 u. 59° siedenden Flüssigkeit (angewendet 5 Pfd. Isobutylalkohol) isoliren. Dieselbe besass den charakteristischen Geruch des Acetons, erstarrte fast momentan mit frisch bereiteter, concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, reducirt jedoch, wenn auch nur verhältnissmässig schwach,

ammoniakalische Silberlösung. Es lag somit allem Anschein nach ein Gemisch aus viel Aceton mit wenig Isobutylaldehyd vor. Eine weitere Trennung beider Körper ist mir trotz mannigfacher Versuche, welche auf der Darstellung einer Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyd's basirten, hisher nicht gelungen. Eine derartige Verbindung scheint zwar sich zu bilden, wenigstens wird trocknes Ammoniak in grosser Menge gebunden (Aceton wird dadurch in der Kälte kaum merklich verändert), jedoch verhindert die leichte Zersetzlichkeit derselben eine genaue Trennung. Behufs bestimmten Nachweises des Acetons habe ich daher die fragliche Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff in die betreffenden Alkohole verwandelt, aus welchen sich ohne erhebliche Schwierigkeit ein bei 84—85° constant siedender Theil, der weiter durch die Analyse, sowie die Rückverwandlung durch verdünnte Chromsäurelösung in Aceton, sich als Isopropylalkohol documentirte und so die Anwesenheit des Acetons in der ursprünglichen Flüssigkeit unzweifelhaft machte.

Wenn also so von Neuem der Beweis geliefert war, dass das bei der Oxydation des Isobutylalkohols auftretende, in dem käuflichen Isobutylaldehyd sich vorfindende Aceton ein directes Zerfallprodukt desselben ist und nicht etwa von beigemengtem Isopropylalkohol her-rühren kann, so war weiter die Frage zu entscheiden, entsteht das Aceton unmittelbar aus dem Isobutylalkohol, oder ist es etwa ein Zersetzungsprodukt der aus jenem gebildeten Isobuttersäure. Krämer ist der Ansicht, dass das Aceton sich unmittelbar aus dem Alkohol nach folgender Gleichung bilde:



Es schien mir indessen wahrscheinlicher, dass selbiges entweder ganz oder wenigstens theilweise aus der zunächst aus der Oxydation entstehenden Isobuttersäure sich bilde, umso mehr als bereits früher von Popoff¹⁾ gezeigt worden ist, dass Isobuttersäure bei Behandlung mit Oxydationsmitteln im zugeschmolzenen Rohr, also bei erhöhtem Druck, Aceton liefere. Der Versuch hat in der That diese Vermuthung bestätigt. Bei einer Wiederholung der Popoff'schen Angaben, indem Isobuttersäure mit einer zur Oxydation ungenügenden Menge Chromsäure 12 Stunden lang auf 150—160° erhitzt wurde, ergaben sich neben viel Essigsäure, Kohlensäure und unzersetzter Isobuttersäure geringe Mengen von Aceton.

Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels führt natürlich, wie bereits Erlenmeyer²⁾ angegeben, die Isobuttersäure vollständig in Essigsäure und Kohlensäure über.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871. S. 4.

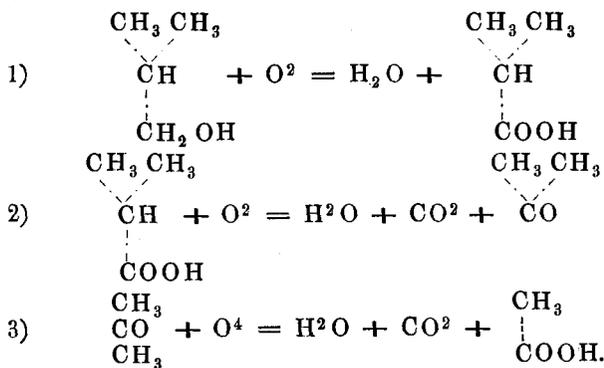
²⁾ Diese Berichte III, 899.

Indessen nicht nur bei erhöhtem Druck, also gewissermaassen anomalen Verhältnissen, tritt die Acetonbildung aus Isobuttersäure ein, sondern auch unter den bei einer normalen Oxydation, wie sie bei der Ueberführung des Isobutylalkohols in Aldehyd und Säure stattfindet, obwaltenden Bedingungen.

Erwärmt man eine Isobuttersäure mit einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage auf 90–100° und zwar in der Weise, dass die gebildeten flüchtigen Produkte, wie Aceton etc., entweichen können, so kann man aus dem Destillate, nach Neutralisation mit kohlensaurem Kali, nochmaligem Abdestilliren der flüssigsten Theile und Uebersättigen derselben mit Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali, eine Flüssigkeit abscheiden, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt 55–60°), sowie die fast momentan entstehende charakteristische Verbindung mit Natriumbisulfit sich als Aceton erweist.

Es wird hierdurch der Beweis geliefert, dass die Reihenfolge der bei der Oxydation des Isobutylalkohols auftretenden Produkte in der Weise stattfindet, dass zunächst Isobuttersäure, aus dieser Aceton, Kohlensäure und Wasser, und hieraus schliesslich Essigsäure gebildet wird.

Folgende Gleichungen dürften diesem Vorgange Ausdruck verleihen:



Wenn auch diese Reaction das directe Zerfallen des Isobutylalkohols in Aceton, Kohlensäure und Wasser nicht ausschliesst, so unterliegt es doch sicher keinem Zweifel, dass eine beträchtliche Menge des entstehenden Acetons sich von der zunächst gebildeten Isobuttersäure ableitete, um so mehr da dieselbe im *status nascens* sicher noch eher zu weiterem Zerfallen geneigt ist, als die bereits fertig gebildete Säure.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S. im Juli 1874.