

schlugen, welches dem für das Methylanilin eingehaltenen und eben beschriebenen genau entsprach, erhielten wir als Hauptprodukte Kohlensäure und eine reichliche Menge Oxalsäure.

Die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation aromatischer Substanzen hat nichts Auffallendes und ist schon früher wiederholt beobachtet worden, z. B. von Tollens¹⁾ bei der Oxydation des Phenols. Besonders hervorheben möchten wir aber die Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation hier in diesem Sinne verläuft, und welche gewiss auch als Zeugniß dafür dienen kann, dass je zwei Kohlenstoffatome im Benzolkern in besonders naher Beziehung zu einander stehen.

Bemerkenswerth ist noch bei der Oxydation des Anilins in der von uns eingehaltenen Weise das Auftreten eines intensiven Geruchs nach Pseudonitril. Dieser wird namentlich heftig, wenn man festes Kaliumpermanganat in Anilin direct einträgt. In diesem Fall ist die Réaction explosionsartig und steigert sich leicht bis zur Entzündung des Anilins.

Aus den vorstehenden Versuchen, welche gelegentlich auf einige complicirten Verbindungen ausgedehnt werden sollen, ergibt sich, dass die gewöhnlichen Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Herausgehen des Stickstoffs in einfacher Weise zerfallen, und dass also die Constitution eines substituirtten Ammoniaks in sehr vielen Fällen unschwer durch ein einfaches und sehr schnell verlaufendes Oxydationsverfahren festgestellt werden kann. So muss z. B. Butylamin, Battersäure, Methylpropylamin, Propionsäure und Ameisensäure (oder Kohlensäure), Diäthylamin, Essigsäure dabei liefern u. s. f.; nur ist eine zu energische Einwirkung des Kaliumpermanganats zu verhüten, weil sonst leicht eine zu weit gehende Oxydation bewirkt wird.

Schliesslich sei noch kurz bemerkt, dass wir auch den Verlauf der Oxydation bei einem gewöhnlichen Nitril und zwar bei dem Acetonitril studirt haben. Wie sich voraussehen liess, erhielten wir in diesem Fall als Endprodukt nur Essigsäure neben etwas Kohlensäure. Auch hier findet also die Oxydation unter gleichzeitiger Elimination des Stickstoffs statt.

366. J. Osipoff: Ueber Amylalkohole aus Amylen und Schwefelsäure.

(Eingegangen am 2. October.)

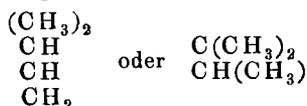
Schon vor längerer Zeit gelang es Berthelot²⁾, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen eine Aetherschwefelsäure

¹⁾ Zeitsch. f. Chem. 1868, 715.

²⁾ Compt. rend. LVI, 701.

zu bekommen, die er, zum Unterschied von der Amylschwefelsäure, „acide amyleno-sulfurique“ nannte. Noch in demselben Jahre wurde der Versuch von Bauer¹⁾ wiederholt, der aber die acide amyleno-sulfurique nicht erhielt, sondern nur Polymere von Amylen, besonders Diamylen und Triamylen, bekam. Die Untersuchung von Bauer wurde später von Erlenmeyer²⁾ bestätigt und es schien somit festgestellt zu sein, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen polymere Verbindungen des Letzteren sich immer bilden, bis es Flavitsky³⁾ gelang bei Einwirkung von Schwefelsäure auf gasförmiges Amylen in dem Absorptionsapparate von Butleroff⁴⁾ einen Amylalkohol von einem Siedepunkte zwischen 97°—110° zu erhalten. Anfangs hielt er denselben für secundär und identisch mit dem von Wurtz⁵⁾ und Kolbe⁶⁾ erhaltenen, betrachtet ihn aber jetzt wie es scheint als tertiär oder als Dimethyläthylcarbinol.

Wie bekannt bekam Butleroff⁷⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen das Trimethylcarbinol und da jedenfalls eine augenscheinliche Analogie zwischen den chemischen Structurformeln von Isobutylen $C \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{Bmatrix}$ und von Amylen, mag man nun die Formel



annehmen, vorliegt, so lag die Vermuthung nahe, es könne aus dem Amylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure ein tertiärer Alkohol entstehen, dessen Bildung aber ohne Zweifel von mehreren Umständen abhängig sein müsste. A priori könnte wohl als erste und vielleicht als wichtigste Bedingung angenommen werden, dass die Bildung eines solchen Alkohols nur bei einer niedrigen Temperatur vor sich gehen kann. Meine Versuche, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf flüssiges Amylen so einen Körper zu erhalten, haben wir auch wirklich einen Amylalkohol geliefert. Diese Versuche wurden in folgender Art ausgeführt. In einen Kolben, in welchem sich Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1.67 bei 20° C (Mischung von 2 Vol. engl. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) befand und der in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt war, wurde allmählig und tropfenweise Amylen eingegossen. Nachdem 2—3 Tropfen heruntergefallen waren, wurde der Kolben jedesmal heftig geschüttelt. Das

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1861, S. 645.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 362.

³⁾ Journal der russischen chem. Gesellschaft IV, 236.

⁴⁾ Journ. d. russisch. chem. Ges. II, 106.

⁵⁾ Compt. rend. LVIII, 971.

⁶⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 132, 102.

⁷⁾ Journ. der russisch. chem. Ges. III, 154.

von mir angewandte Amylen war aus den Fabriken von Schurhard und Marquart. Dasselbe wurde vor dem Gebrauch entwässert, fractionirt und die Portion zwischen $32^{0.5}$ — 40^0 angefangen und angewandt. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen geht unter den gesagten Bedingungen leicht vor. Ein Theil des Amylens löst sich in der Schwefelsäure auf, während ein anderer Theil auf der Oberfläche der Säure schwimmen bleibt. Die obere Schicht wurde mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden und die Säure, die nunmehr einen angenehmen Geruch hatte, mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt. Sie nahm dabei nach einiger Zeit eine hübsche violette Färbung an, welche beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit einem Alkali verschwand und beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit sich nicht wieder hervorrufen liess. Kurz, die ganze Erscheinung hatte vollkommen Aehnlichkeit mit der von Butleroff beobachteten bei der Bereitung von Trimethylcarbinol aus Isobutylen und Schwefelsäure¹⁾.

Die obere Schicht zeigte sich bei der Untersuchung als aus Amylwasserstoff, unveränderten Amylen und einer sehr kleinen Menge Diamylen bestehend, welche letztere zwischen 155^0 — 170^0 übergieng.

Die untere, mit Wasser versetzte Flüssigkeit gab bei der Destillation ein wasserhelles Destillat, auf dessen Oberfläche eine unbedeutende Menge fette Tropfen schwammen. Das Destillationsprodukt hatte einen aromatischen Geruch. Es wurde demselben geschmolzene Pottasche zugegeben, wobei sich stets eine grössere oder kleinere Menge einer ölartigen Flüssigkeit abschied. Diese Flüssigkeit von aromatischem Geruch und gelber Farbe wurde von der Pottaschelösung getrennt, mit geschmolzener Pottasche stehen gelassen und zuletzt mehrere Tage mit wasserfreiem Baryt in Berührung gebracht. Bei der Destillation zeigte sie den Siedepunkt 96^0 — 97^0 (ohne Correction) und bei der Dampfdichtebestimmung wurde die Zahl 2.96 gefunden, oder beinahe genau die theoretische Dampfdichte des Amylalkohols. Die Elementaranalyse gab als Resultat:

Versuch.	Theorie.
C—68.70—69.00	68.18
H—12.14—12.11	13.63

Die von mir erhaltene Verbindung ist also ohne Zweifel ein Amylalkohol, und da der Siedepunkt dem des von Popoff²⁾ und Jermoloff³⁾ erhaltenen tertiären Amylalkohols ($98^{0.5}$ — 102^0) sehr nahe kommt, so ist wohl anzunehmen, dass die Beiden identisch seien, um so mehr, da der Geruch des von mir gewonnenen

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 365.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharm. CXLV, 293.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. III, 181.

Alkohols ganz verschieden von dem des aus jodwasserstoffsäurem Amylen und feuchtem Silberoxyd nach der Methode von Wurtz hergestellten Amylalkohols ist. Der von mir erhaltene Alkohol ist in reinem Zustande eine wasserhelle Flüssigkeit mit zum Theil kampherartigem, zum Theil dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch. Das Jodür dieses Alkohols wurde durch Einwirkung von HJ auf denselben bereitet. Auch der Siedepunkt des Jodürs zeigte sich niedriger als der Siedepunkt des jodwasserstoffsäuren Amylens (125°). Eine genaue Bestimmung dieses letzten Siedepunktes liess sich wegen Mangel an Material mit hinreichender Genauigkeit nicht ausführen. Die übrigen Eigenschaften des Jodürs, wie z. B. Verhalten gegen Licht u. s. w. scheinen auch denen sehr nahe zu kommen, die von Jermoloff für das Jodür des Dimethyläthylcarbinols angegeben werden. Es sprechen also mehrere Umstände für die Identität meines Alkohols mit dem Dimethyläthylcarbinol von Popoff und Jermoloff. Um die Frage von der chemischen Structur meines Alkohols zu lösen, wurde die Meyer'sche Nitrolsäurefarbenreaction versucht. Diese gab aber kein entscheidendes Resultat, und eine Lösung der Frage durch die so oft und mit so vielem Erfolg angewandten Oxydation des Alkohols war nicht zu erwarten, weil sowohl Methylisopropylcarbinol wie auch Dimethyläthylcarbinol bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure liefern müssen. Ich habe also um die Frage zu lösen meine Zuflucht zu der Erstarrungstemperatur genommen. Nach den Angaben von Jermoloff erstarrt das Dimethyläthylcarbinol bei dem Abkühlen auf -30° , während der von Wurtz und Kolbe erhaltene Alkohol nur syrupartig wird. Der nach den Angaben von Wurtz und Kolbe bereitete, vollkommen reine Alkohol, von dessen Reinheit ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt hatte, zeigte in der That in einer Kältemischung keine Spur von Krystallisation, während der von mir erhaltene Alkohol in derselben Kältemischung schon bei -21° zum grössten Theil und zwar in schönen, nadelförmigen Krystallen erstarrte und bei -30° vollkommen fest war.

Flavitsky hat aber, wie bekannt, eine schwächere Säure angewandt und dadei einen Amylalkohol bekommen, dessen Siedepunkt ($102^{\circ} - 104^{\circ}$) mit dem das Amylanhydrates ($102^{\circ} - 105^{\circ}$) genau zusammenfällt. In Folge davon konnte ich behaupten, es habe die Concentration der Säure Einfluss auf die chemische Natur des sich bildenden Produktes. Um solches zu erfahren, wurden 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil Wasser versetzt. Die Mischung zeigte das spec. Gew. 1.545 bei 20° C. Die Mischung liess ich wie in dem obenbeschriebenen Falle genau in derselben Art auf Amylen einwirken und das Produkt wurde genau ebenso abgeschieden und gereinigt. Es zeigte sich aber bei dem Versetzen des Reactionsproduktes mit Wasser keine Färbung, und bei der Destillation

des gereinigten und wasserfreien erhaltenen Alkohols ging die ganze Portion zwischen 102° — 105° über. Der in diesem Falle erhaltene Alkohol ist entschieden identisch mit dem Amylenhydrat von Wurtz und Kolbe. Nicht nur der Siedepunkt und der Geruch, sondern auch seine Unfähigkeit zu krystallisiren bei -30° , wie auch der Siedepunkt (125° — 127°) und die physischen Eigenschaften seines Jodürs zeigen darauf hin.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen können sich also Dimethyläthylcarbinol und Methylisopropylcarbinol bilden und ihre Bildung ist wahrscheinlich durch die Concentration der Säure bedingt.

Charkow, Universitätslaboratorium den 6./18. Juni 1875.

367. A. Eltekoff: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. October.)

In der vierten Versammlung der russischen Naturforscher in Kazan hatte ich angezeigt, dass das Bromisobutyl beim Erhitzen auf 230 — 240° in das Bromanhydrid des Trimethylcarbinols übergeführt wird und dass Amylbromid unter denselben Bedingungen bromwasserstoffsäures Amylen giebt. Ich hatte dabei auch zugleich die Gelegenheit auszusprechen, dass durch die Zersetzung der Verbindung in Bromwasserstoff und Amylen und die Wiederverbindung der entstandenen Zersetzungsprodukte diese Verwandlung bedingt sei, wobei aber die Reaction nicht augenblicklich, sondern langsam und während des Erhitzens, d. h. durch Dissociation und Association, vor sich geht. In welcher Art ich diese Arbeit verfolgen wollte, um die Temperatur, bei der die Zersetzung des Bromisobutyls anfängt, und die Temperatur, bei welcher die Umwandlung vor sich geht, genau zu bestimmen, habe ich dabei erklärt. Das Zusammenfallen dieser beiden Temperaturen musste ich als einen Beweis der Richtigkeit meiner Ansichten über den Process der Umwandlung ansehen.

Die Versuche die Verwandlungstemperatur des Bromisobutyls zu bestimmen wurden in der Art ausgeführt, dass die Röhren mit dem Bromid auf bestimmte Temperaturen erwärmt wurden, wobei die Erwärmung in Dämpfen von benzoësaurem Aethyläther (213°), benzoësaurem Butyläther (gegen 230°) und benzoësaurem Amyläther (gegen 250°) vorgenommen wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Zersetzungstemperatur zwischen 213 — 230° liegt, dass die Umwandlung des Bromids nie vollständig ist, wie lange man dasselbe auch erhitzt, und dass diese Zersetzung bei einer bestimmten Grenze aufhört. Diese Grenze habe ich gefunden, indem ich das Bromid nach dem Erhitzen mit