

bei der allmählichen Concentrirung der Lösung blieb schliesslich nur eine amorphe, glasige, sehr hygroskopische Masse zurück.

Das Bitartrat ist also nicht krystallisirt zu erhalten, und demgemäss war auch keine Trennung zu erzielen. Wir haben aber in letzter Zeit bemerkt, dass das neutrale weinsaure Salz im Exsiccator zu krystallisiren beginnt und werden damit, sowie mit activer Mandelsäure, noch weitere Spaltungsversuche vornehmen.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 398. C. Moritz und R. Wolffenstein: Ueber die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen.

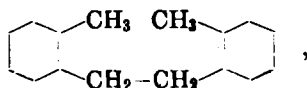
(II. Mittheilung.)

[Eingeg. am 15. August; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. R. Wolffenstein.]

Vor einigen Monaten<sup>1)</sup> haben wir über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Toluol und Aethylbenzol berichtet. Die Reaction verlief dabei in der Hauptsache so, dass zwei Moleküle der Kohlenwasserstoffe unter Austritt zweier Wasserstoffatome aus den Alkylgruppen zusammentraten und so die entsprechenden Dibenzylverbindungen entstanden. Nur in untergeordneter Weise wirkte das Kaliumpersulfat direct Sauerstoff zuführend, indem es die Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden resp. Säuren oxydirte.

Wir haben nun weiterhin das Kaliumpersulfat auf *o*-, *p*-, *m*-Xylol, Mesitylen, Propylbenzol und tertiäres *m*-Butyltoluol einwirken lassen und sind dabei überall zu den gewünschten Dibenzylderivaten gelangt. Von diesen war bisher nur das *m,m*-Dimethyl-Dibenzyl bekannt. Am leichtesten findet die Condensation zwischen Methylgruppen der Kohlenwasserstoffe statt, wobei eine Ausbeute von ca. 15 pCt. erreicht wird (Toluol, Xylole, Mesitylen), während bei längeren Seitenketten die Ausbeute gegen die Bildung von Aldehyden oder Säuren zurückzutreten scheint (Aethylbenzol, Propylbenzol, Butyltoluol).

Die Versuche wurden genau in derselben Weise, wie sie in unserer ersten Mittheilung beschrieben sind, vorgenommen. *o*-Xylol bildet das *o,o*-Dimethyl-Dibenzyl,



das aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Schmp. 66.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 432.

0.2233 g Sbst.: 0.7472 g CO<sub>2</sub>, 0.1774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.26, » 8.82.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Landsberger in ätherischer Lösung:

0.5620 g Sbst., gelöst in 7.0365 g Aether, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.80°.

Ber. 210. Gef. 210.6.

*p*-Xylol liefert das *p,p*-Dimethyl-Dibenzyl,



glänzende, weisse Blättchen. Schmp. 82°.

0.1765 g Sbst.: 0.5907 g CO<sub>2</sub>, 0.1397 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.43, H 8.57.

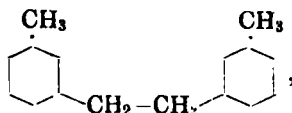
Gef. » 91.28, » 8.79.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung:

0.6735 g Sbst., gelöst in 12.4560 g Benzol, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.68°.

Ber. 210. Gef. 212.

*m*-Xylol giebt das *m,m*-Dimethyl-Dibenzyl,



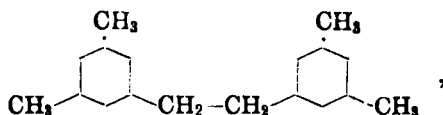
ein farbloses Oel, Sdp. 296°, identisch mit dem aus Xylylchlorid und Natrium gewonnenen. (Vollrath)<sup>1)</sup>.

0.1918 g Sbst.: 0.8215 g CO<sub>2</sub>, 0.1918 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.26, » 8.68.

Mesitylen giebt das *m,m*-Tetramethyl-Dibenzyl,



glänzende, weisse Blättchen. Schmp. 77—78°.

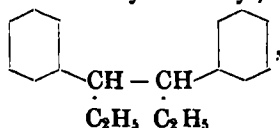
0.1796 g Sbst.: 0.5966 g CO<sub>2</sub>, 0.1568 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.72, » 9.70.

<sup>1)</sup> Z. für Chemie 1866, 489.

Propylbenzol giebt das Diäthyl-Dibenzyl,



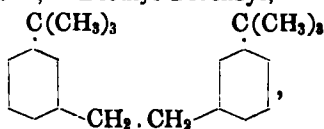
fettglänzende, weisse Blättchen, Schmp. 88°.

0.1094 g Sbst.: 0.3646 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 90.7, H 9.2.

Gef. » 90.8, » 9.3.

Tertiäres *m*-Butyltoluol, der Stammkohlenwasserstoff des künstlichen Moschus, ergibt *m,m*-Dibutyl-Dibenzyl,



weisse Blättchen, Schmp. 149°.

0.0711 g Sbst.: 0.2339 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 89.8, H 10.2.

Gef. » 89.7, » 10.6.

Wie oben erwähnt, bilden sich neben den Dibenzylderivaten auch Aldehyde und Säuren.

Die Abscheidung der Aldehyde geschah mit Hülfe ihrer Phenylhydrazin-Verbindungen, indem die betreffenden Fractionen, welche die Aldehyde enthalten mussten, mit Phenylhydrazin erwärmt wurden. Nach dieser Methode liess sich vom *m*-Xylol der *m*-Methylbenzaldehyd und vom Butyltoluol der *m*-Butyl-Benzaldehyd nachweisen, während die andern Kohlenwasserstoffe keine Aldehyde lieferten.

Analysen. *m*-Methylbenzaldehyd-Phenylhydrazon, Schmp. 84°.

0.1105 g Sbst.: 13.0 ccm N (25°, 764 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 13.33. Gef. N 13.28.

*m*-Butylbenzaldehyd-Phenylhydrazon, Schmp. 115°.

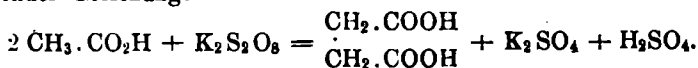
0.1313 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 761 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.1. Gef. N 11.3.

Beim *p*-Xylol und *m*-Xylol hatten sich die entsprechenden Phtalsäuren, beim Propylbenzol Benzoëssäure in geringer Menge gebildet.

Nachdem so festgestellt war, dass die condensirende Wirkung des Kaliumpersulfats auf alkylirte Kohlenwasserstoffe von allgemeiner Gültigkeit war, erweiterten wir diese Reaction und zwar auf Verbindungen, deren Alkylgruppen mit anderen, als aromatischen Resten verbunden waren.

So versuchten wir, aus Essigsäure Bernsteinsäure zu erhalten nach folgender Gleichung:



In den von der Gleichung angegebenen Mengenverhältnissen wurde Essigsäure (50 g) mit Kaliumpersulfat (120 g) und Wasser (300 g) in einem Rundkolben mit Steigerrohr ca. 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war das Kaliumpersulfat verbraucht, die schwach gelb gefärbte Lösung wurde eingedampft, um die unveränderte Essigsäure zu vertreiben, und der Rückstand mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt. Nach Verdampfen des Aethers wurde die zurückbleibende Krystallmasse (0.8 g) zur Analyse aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Schmp. 183°.

0.1758 g Sbst.: 0.2637 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.68, H 5.08.

Gef. » 40.90, » 5.39.

Auch in allen ihren sonstigen Eigenschaften erwies sich die gebildete Substanz als Bernsteinsäure.

Die Untersuchung der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen bitten wir uns noch auf einige Zeit vorbehalten zu dürfen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

**Berichtigung zur Abhandlung von William A. Noyes:  
Ueber die Camphersäure; Synthese von Dimethylcyanocarbox-  
äthylcyclopentanon (S. 2288).**

Die Sätze S. 2290, Z. 2 v. u. bis S. 2291, Z. 3 v. o. sind zu streichen und durch die folgenden zu ersetzen:

»Diese Formel ist von Bouveault (Chem.-Ztg. 21, 762) vorgeschlagen worden. In dem Referat des »Chemischen Centralblatts« über Bouveault's Abhandlung (1897, II, 856) ist durch ein Versehen die Stellung der Carbonyl- und Methylengruppe vertauscht.«

**Berichtigungen.**

Jahrg. 32, Heft 6, S. 919, Z. 15 v. o. lies: Aethylaminsalz statt Natriumsalz

» 32, » 12, » 2083, » 24 v. o. » Pinen statt Pinol.

» 32, » 12, » 2083, » 25 v. o. »

