

Das β -Benzylbutan ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche alkalische Permanganatlösung beim Schütteln nicht entfärbt. Seine physikalischen Eigenschaften sollen erst bestimmt werden, wenn größere Mengen von scharfem Siedepunkt dargestellt sind. Brom wirkt rasch substituierend ein. Beim Kochen des entstehenden Substitutionsprodukts entweichen große Mengen Bromwasserstoff und der Rückstand nimmt Brom sofort auf. Aber es ist uns nicht gelungen, das vermutlich entstandene Dibromid kristallisiert zu erhalten, was wir zwecks Kontrolle der Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs versucht haben. Übrigens ist der letztere durch die scharf stimmenden Analysen, durch die Entstehung und den Siedepunkt als Benzylbutan einwandfrei bestimmt. Das etwa noch in Betracht kommende Normalbutylbenzol, das sich bei der Reduktion des Benzylacetessigesters unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe bilden könnte, ist bekannt und siedet mehr als 20° tiefer als unser Kohlenwasserstoff.

467. Julius Tafel: Über Zwischenprodukte bei chemischen Reaktionen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor kurzem hat A. Wohl¹⁾ in einer interessanten Arbeit über Oxyfumar- und Oxymaleinsäure Betrachtungen kinetischer Natur mitgeteilt, nach welchen »die ziemlich allgemein als selbstverständlich betrachtete Voraussetzung« fortfallen soll, »daß eine chemische Verbindung nur dann Zwischenprodukt eines Vorganges sein könne, wenn sich an ihr bei gleicher Temperatur und im gleichen Medium der Endvorgang herbeiführen lasse.«

Die Frage nach den Zwischenprodukten steht nun gerade bei elektrochemischen Vorgängen häufig im Vordergrund und die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderten Befunde geben mir willkommenen Anlaß, mich zu dieser Frage zu äußern und die schweren Bedenken hervorzuheben, welche ich gegen die Wohlsche Entwicklung hege. Ich halte dies für um so notwendiger, als ich zugebe, daß jene Entwicklung auf den ersten Blick viel Bestechendes hat und weil ich daher annehmen muß, daß sie vielfach als bequeme Antwort

¹⁾ Diese Berichte 40, 2291 [1907].

auf die schwierige Frage nach dem tatsächlichen Wege eines chemischen Vorgangs benutzt werden wird, wenn sie unwidersprochen bleibt.

Wohl knüpft seine Entwicklung an einen experimentellen Fall, auf den sie nach seinen eigenen Versuchen nicht anwendbar ist. Trotzdem scheint mir dieser Fall für die ganze Entwicklung maßgebend gewesen zu sein. Es handelt sich nämlich bei ihm, wie bei den anderen von Wohl noch angezogenen Fällen (Alkohol-Gärung, Entstehung von Fumar- und Maleinsäure) um die Annahme der intramolekularen Zersetzung eines primär gebildeten Moleküls im Entstehungszustande, also um eine spezielle Klasse von Zwischenreaktionen. Wohl nimmt an, daß in diesem Falle die bei der primären Reaktion entstehenden Moleküle des Zwischenprodukts infolge der Reaktionswärme eine Zeitlang »in einem Zustand sind, der einer höheren Temperatur entspricht, als sie sonst Molekeln bei der vom Thermometer angezeigten Temperatur erreichen« und daß infolgedessen ein Zerfall seiner Zwischenmoleküle eintrete, welcher unter normalen Verhältnissen nicht eintreten würde.

Ich bezweifle nun nicht, daß in der Tat solche »Überhitzungen« auftreten, aber ich halte für sicher, daß wenn ein Molekülteil in irgend einer Weise unter so heftiger Erschütterung (Überhitzung) des Ganzen reagiert, daß ein anderer Teil des gleichen Moleküls zertrümmert wird, diese Zertrümmerung im Moment der primären Reaktion, als im Moment der stärksten Erschütterung stattfinden wird¹⁾, so daß man also in diesen Fällen überhaupt keinen Grund hat, die intermediäre Existenz eines Zwischenprodukts anzunehmen.

Andererseits scheint mir die Übertragung des Wohlschen Gedankens auf solche Fälle, in welchen ein sekundär mit fremden Molekülen reagierendes Primärprodukt als Zwischenprodukt angenommen wird, unstatthaft zu sein. Hier ist die Wohlsche Auffassung an die Annahme von Molekülen gebunden, welche eine erhebliche Zeit lang, nämlich bis zum Zusammentreffen mit solchen Fremdmolekülen in einer für die Reaktion geeigneten Situation²⁾, »überhitzt« bleiben. Ich bin nun der Ansicht, daß unsere Kinetik einem derartigen Sachverhalt keine merkliche Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit

¹⁾ Für die Annahme, daß die Reaktion im einzelnen Molekül eine merkliche Zeit brauche, bestehen — meines Wissens — keine Anhaltspunkte.

²⁾ Für polymolekulare Reaktionen komplizierter Moleküle dürfte eine kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes weniger die Moleküle mit höchster Geschwindigkeit als vielmehr die geeignete Situation beim Zusammenstoß zur Erklärung der Langsamkeit des Reaktionsverlaufs heranziehen. Übrigens gilt die folgende Ableitung für beide Annahmen.

zuerkennen kann. Es erhellt dies, sobald man die quantitative Seite der Sache auch nur überschlagsweise in Rücksicht zieht.

Ich supponiere einen für die Überschlagsrechnung bequemen, für die Wohlsche Anschauung sehr günstigen Fall: die Mischung zweier Gase reagiere so, daß in 1 Sekunde 10 % der Moleküle des einen Gases umgewandelt werden¹⁾. Damit ist ausgesagt, daß (wenn der Anfangszustand fiktiv als stationär angenommen wird) jedes der Moleküle jenes Gases im Mittel alle 10 Sekunden einen Zusammenstoß erleidet, der es in eine die Umwandlung ermöglichende und erzwingende Situation bringt.

Ich nehme weiter an, die beiden Gase haben das Molekulargewicht 100 und stehen bei 20° unter Atmosphärendruck; dann ist — nach allem, was wir darüber wissen²⁾ — die mittlere Weglänge eines Moleküls nicht größer, wahrscheinlich aber viel kleiner als 0.00001 cm. Die mittlere Geschwindigkeit berechnet sich zu rund 26000 cm/sec. und damit die mittlere Zahl der Zusammenstöße in 10 Sekunden zu wahrscheinlich weit mehr als 26 Milliarden. Während dieser Zeit hat das Molekül einen die Umsetzung hervorruhenden Zusammenstoß zu gewärtigen. Es dürfte also reichlich Zeit haben, ehe es letzteren empfängt, seine »lokale Überhitzung« mit der Umgebung auszugleichen. Haben wir statt dem Gas eine Flüssigkeit, so bleibt bei unveränderter Annahme über die Reaktionsgeschwindigkeit die Zahl der die Umwandlung hervorruhenden Zusammenstöße gleich, während infolge der höheren Konzentration die Gesamtzahl der Zusammenstöße noch wesentlich höher wird als im Gas.

Auf Grund dieser Überlegung muß ich den eingangs zitierten Satz zum mindesten in seiner Allgemeinheit für unrichtig erachten und nach wie vor an der darin negierten logischen Voraussetzung für die Formulierung von Zwischenprodukten festhalten.

So darf also z. B. bei der Bildung des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Kohlenwasserstoffs aus Benzylacetessigester die intermediäre Bildung von Benzyloxybuttersäureester nicht angenommen werden, weil der letztere im isolierten Zustand unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht zum Kohlenwasserstoff reduziert wird. Man hat vielmehr anzunehmen, daß nur solche Moleküle des Benzylacetessigesters in Kohlenwasserstoffmoleküle verwandelt werden, bei welchen das erste Zusammentreffen mit entladenen Wasserstoffatomen in einer Situation erfolgt, die zur Reduktion

¹⁾ Die angenommene Reaktionsgeschwindigkeit ist so groß, daß sie nach den gewöhnlichen reaktionskinetischen Methoden nicht mehr messend verfolgt werden könnte.

²⁾ Vergl. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877, S. 142.

der Carboxäthylgruppe oder vielleicht zur gleichzeitigen¹⁾ Reduktion der Carbonyl- und Carboxäthylgruppe führt. Vielleicht spielen aber in solchen Fällen auch Molekülteile mit freien Valenzen (ungesättigte Moleküle) als ephemere Gebilde eine Rolle.

468. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpene.)

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1907.)

Das aus dem Holz von *Santalum album* L. gewonnene ätherische Öl enthält als Hauptbestandteil einen tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$. In dem Vorlauf wurde außer sauren Bestandteilen²⁾, Ketonen, dem Kohlenwasserstoff Santen, C_9H_{14} , hauptsächlich Sesquiterpen nachgewiesen. v. Soden und Müller³⁾ beschäftigten sich mit diesem Hauptbestandteil des Vorlaufs; alsdann zeigt Guerbet⁴⁾, daß in diesem Sesquiterpen ein α - und β -Santalen zu unterscheiden ist. Guerbet konstatiert für das α -Santalen: $d_0 = 0.9134$, $[\alpha]_D = -13.9^\circ$, für das β -Santalen: $d_0 = 0.9139$, $[\alpha]_D = -28.55^\circ$; es gelingt Guerbet, einige Derivate zu gewinnen. v. Soden⁵⁾ berichtet alsdann, daß das früher von ihm und Müller aufgefundene Santalen sich im wesentlichen mit dem β -Santalen Guerbets decke; die optische Drehung des β -Santalens dürfte aber über -30° liegen. Weitere Mitteilungen über die Natur dieser Sesquiterpene liegen bisher nicht vor, namentlich nicht darüber, ob eine oder zwei doppelte Bindungen vorhanden sind; ebensowenig ist ein Abbau der Santalene durchgeführt.

Nachdem es gelungen war nachzuweisen, daß das »Rohsantalol« aus einem tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol besteht, nachdem ferner gezeigt war (vergl. Semmler und Bartelt, loc. cit.), daß in der Teresantalsäure, die sich neben dem zugehörigen Alkohol »Teresantalol« und Aldehyd »Teresantalal« (vergl. spätere Abhandlung)

¹⁾ Die analoge Annahme habe ich für die Bildung von Camphidin aus Camphersäureimid gemacht. Diese Berichte **34**, 3276 [1901].

²⁾ Vergl. über Teresantalsäure: Semmler und Bartelt, diese Berichte **40**, 1363 [1907], woselbst die weitere Literatur angegeben ist.

³⁾ Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899]; Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1082.

⁴⁾ Compt. rend. **130**, 417 [1900]; Bull. soc. chim. **3**, 217; Compt. rend. **130**, 1324.

⁵⁾ Archiv d. Pharm. **238**, 353.