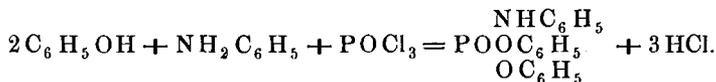


trocknen, das andere Mal mit feuchten Substanzen ausführt. Der Verlauf der ersten Reaction könnte dann also auch geschrieben werden:

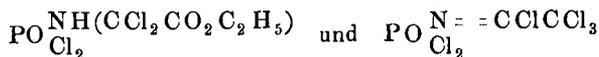


Der Verlauf der zweiten ergibt sich gleichfalls auf den ersten Blick.

Von weiteren Untersuchungen nach dieser Richtung haben wir Abstand genommen, da uns nur die Bildungsweise und typische Formel der zuerst beschriebenen Substanz, nicht aber ein Specialstudium der hier vorliegenden Körpergruppe, von der man leicht noch andere Repräsentanten darstellen könnte, Interesse zu verdienen schien.

Schiesslich mag nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass auch einige von den Verbindungen, welche der Eine von uns neulich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide darstellte<sup>1)</sup> unter die Gruppe der Phosphaminsäurederivate zu rechnen sind.

So können die durch Wechselwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Oxamethan und Trichloracetamid entstehenden Verbindungen



mit dem bekannten Phosphydichloramid  $\text{PO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$  direct verglichen werden. Die Lösungen zweier Verbindungen in Wasser werden aber jedenfalls auch Säuren vom Typus der Phosphaminsäure  $\text{PO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  enthalten.

### 365. O. Wallach und L. Claisen: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. October.)

In Begriff das Studium der Oxydationsprodukte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution stickstoffhaltiger Körper zu benutzen, erschien es uns zweckmässig, zunächst bei möglichst einfachen Verbindungen dieser Art Oxydationsversuche anzustellen, zumal da sich in der Literatur nur ein sehr spärliches und zerstreutes Material vorfindet, welches über diesen Gegenstand Aufschluss giebt.

Als Oxydationsmittel brachten wir in allen Fällen Kaliumpermanganat in Anwendung.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 304.

Aethylamin ist schon früher von Carstanjen<sup>1)</sup> oxydirt worden und zwar constatirte dieser als Oxydationsprodukt Aldehyd. Wir können diese Beobachtung vollständig bestätigen. Eine wässrige Aethylaminlösung wird schon in der Kälte von einer Lösung von Kaliumpermanganat augenblicklich angegriffen und gleichzeitig tritt ein intensiver Geruch nach Aldehyd auf, letzterer wurde, wie selbstverständlich, bei weiter gehender Einwirkung in Essigsäure verwandelt.

Das Trimethylamin ist von dem genannten Forscher (l. c.) gleichfalls schon der Oxydation unterworfen worden. Derselbe will dabei das Auftreten von „Propylaldehyd oder einer mit diesen isomeren Verbindung“ beobachtet haben und zwar hatte zu diesen Versuchen Hr. Carstanjen Trimethylamin aus Heringslake gediect. Wenn die Bildung von Propylaldehyd aus Trimethylamin durch Oxydation nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse von vorn herein als unmöglich bezeichnet werden darf, so liess sich doch denken, dass Carstanjen wirklich diese Verbindung unter Händen hatte, dass die Entstehung derselben dann aber nicht auf Trimethylamin, sondern auf dem Trimethylamin der Heringslake etwa beigemengtes Propylamin zurückzuführen sei.

Wir haben uns zur Prüfung dieser Annahme daher aus Heringslake dargestelltes Trimethylamin verschafft. Zur Oxydation diente nicht die freie Base, sondern salzsaures Salz, welches mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade schwach erwärmt wurde. Das Produkt der Oxydation enthielt, neben kohlensaurem, nur ameisensaures Salz, von einer anderen Säure war keine Spur nachweisbar. Die Reaction war also ganz so verlaufen, wie es zu erwarten stand und die Annahme, es könnte in dem Trimethylamin der Heringslake ein höheres Amin in einiger Menge enthalten sein, bleibt wenigstens für das von uns untersuchte Material vollständig ausgeschlossen.

Um es indess ganz sicher zu stellen, dass die Oxydation der tertiären Amine genau derjenigen der primären entspricht, haben wir uns ganz reines Triäthylamin aus schön krystallisirtem Tetraäthylammoniumjodid dargestellt und mit diesem die entsprechende Oxydation ausgeführt. Letztere wurde durch tropfenweises Hinzufügen einer wässrigen Lösung der freien Base zu einer Lösung von Kaliumpermanganat eingeleitet. Um die gebildete organische Säure zu isoliren, wurde nach beendeter Einwirkung von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Manganperoxyd abfiltrirt, das alkalische Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wenig concentrirter Salzsäure aufgenommen. Ein starkes Aufbrausen dabei

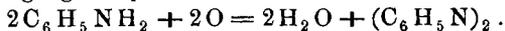
<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 89, p. 486. — cf. auch Wanklyn und Chapman, Jahresber. d. Chem. 1866, p. 281 und 414.

zeigte die Anwesenheit von kohlen-saurem Salz an. Die salzsaure Lösung wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdunsten des Aethers aus der zurückbleibenden Säure in üblicher Weise das Silbersalz dargestellt, dessen Analysen das alleinige Vorhandensein von ganz reinem essigsaurer Salz zeigten.

Wenn es somit für die Amine der Fettreihe ausreichend festgestellt erscheint, dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Weise zerfallen, dass die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste sich zu Aldehyden resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt oxydiren und durch weitergehende Oxydation schliesslich eine Verbrennung derselben zu Kohlensäure stattfindet, so war noch das Verhalten eines Amins zu prüfen, in welchem Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe vertreten ist. Wir haben zu diesem Zweck das Dimethylanilin gewählt.

10 Grm. Dimethylanilin wurden, mit 50 CC. Wasser versetzt, in einen geräumigen Kolben gebracht und dazu eine Lösung von 40 Grm.  $\text{MnO}_4\text{K}$  in 700 CC. Wasser durch einen Scheidetrichter langsam zufließen gelassen. Die Reaction vollendet sich leicht und schnell; jeder Tropfen der Chamäleonlösung wird momentan entfärbt; bei rascherem Zusatz des Oxydationsmittels erwärmt sich die Masse nicht unbeträchtlich. Nachdem die Operation beendet war, wurde filtrirt und das bräunlich-grün gefärbte, alkalische Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, wodurch man den grössten Theil des noch unveränderten Methylanilins entfernt. Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine braune, gefärbte Materie, aus der wir zunächst mit Aetheralkohol den grössten Theil der färbenden Substanzen auszogen. Die nun zurückbleibende Salzmasse ward mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, wobei sich die Anwesenheit von kohlen-sauren Salzen durch lebhaftes Aufbrausen bemerklich machte. Nachdem die überschüssig zugesetzte Salzsäure vorsichtig verjagt war, wurde der starke Rückstand mit warmem Aether ausgezogen. Nach der Verdunstung des Aethers blieb eine schöne krystallisirende Säure zurück, die sich durch alle ihre Reactionen als Oxalsäure zu erkennen gab. Es war demnach der Methylrest im Dimethylanilin durch Oxydation in Kohlensäure, der Phenylrest in Oxalsäure verwandelt worden.

Um das Letztere sicher zu constatiren, haben wir Anilin selbst oxydirt. Hierüber liegen schon Angaben von Glaser<sup>1)</sup> vor. Bei sehr vorsichtiger Oxydation erhielt derselbe aus Anilin Azobenzol, folgenden Vorgang entsprechend:



Als wir indess bei der Oxydation des Anilins ein Verfahren ein-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem u. Pharm. 142, 364.

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 Tollens<sup>1)</sup> 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 Berthelot<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen eine Aetherschwefelsäure

<sup>1)</sup> Zeitsch. f. Chem. 1868, 715.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LVI, 701.