

zu halten. Die verhältnissmässig leichte und reichliche Bildung von Anis- und Aethylaldehyd resp. Anissäure und Essigsäure bei der Behandlung des Anethols mit Chromsäuregemisch sprechen mehr für, als gegen Methyl-Vinyl.

Doch will ich nicht eher das letzte Wort darüber sagen, als bis die Quantitäten der Oxydationsprodukte genauer bestimmt sind oder bis es Tiemann und Nagai gelungen sein wird, die Homoanissäure daraus darzustellen.

161. E. Erlenmeyer: Notizen.

(Vorgetragen in der Sitzung der math.-phys. Classe der k. bayr. Akademie der Wissenschaften.)

Eingegangen am 29. März.

1) Das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel.

Im Jahre 1867 habe ich mitgetheilt, dass Gährungsmilchsäure durch Erhitzen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird. Das Hydroxyl des Wassers wirkt hierbei oxydirend auf das Radical $\text{CH}_3\text{---CH.OH}$ und der Wasserstoff wirkt reducirend auf das Radical Carboxyl. Die gleiche oxydirende und reducirende Wirkung des Wassers habe ich bisher bei einer ganzen Anzahl von kohlenstoffreicheren sog. α Hydroxysäuren zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Da nun, wie ich mich überzeugt habe, auch die Glycolsäure, das der Milchsäure nächst niedere Glied in der Reihe der Hydroxyfett-säuren sich durch Wasser in analoger Weise wie die höheren Glieder spalten lässt, so wage ich den Schluss zu ziehen, dass auch das niederste Glied der Reihe, die Kohlensäure, einer Spaltung fähig ist in die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, die Ameisensäure, und die Hydroxylverbindung des mit dem Carboxyl vereinigten Radicals. Dieses letztere ist in der Kohlensäure bekanntlich ebenfalls Hydroxyl; die Verbindung von Hydroxyl mit Hydroxyl ist aber nicht anderes als Wasserstoffhyperoxyd, das sich bekanntermassen ähnlich wie die Aldehydhydrate sehr leicht unter Abspaltung von Wasser zersetzt. Das Anhydrid, welches hierbei entsteht, ist aber Sauerstoff.

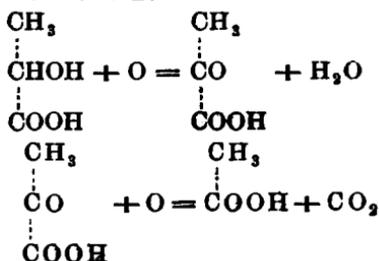
Es dünkt mir sehr wahrscheinlich, dass die angedeutete Spaltung in Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen bewirkt, die erste Veränderung ist, welche die Kohlensäure in den Pflanzen erleidet. Wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds in Sauerstoff und Wasser in Betracht zieht, so lässt sich das Auftreten des freien Sauerstoffs bei dem Lebensprocess der Pflanzen in der angegebenen Weise gewiss am einfachsten erklären. Es ist nicht

undenkbar, dass auch die Ameisensäure durch Wasser unter den Bedingungen, unter welchen sie in den Pflanzen steht, noch weiter in Methylaldehyd und Wasserstoffhyperoxyd gespalten werden kann. Zum Schluss will ich noch daran erinnern, dass ich 1864 in Gemeinschaft mit F. Hoster die Gegenwart von Glycolsäure und Ameisensäure in unreifen Trauben nachgewiesen habe.

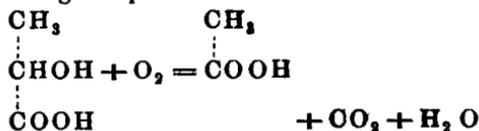
2) Oxydation der Hydroxyfettsäuren.

Markownikoff sowie Ley u. Popoff haben die Regel aufgestellt, dass die α Hydroxysäuren durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in eine um 1 Atom Kohlenstoff ärmere Fettsäure und Kohlensäure verwandelt werden.

Markownikoff dachte sich, dass das Oxydationsmittel die Hydroxysäure zunächst durch Entziehung der beiden Wasserstoffatome an dem Radical CHOH in einer Ketonssäure überführe und dass diese dann erst durch weitere Oxydation in Kohlensäure und die kohlenstoffärmere Fettsäure zerfalle z. B.



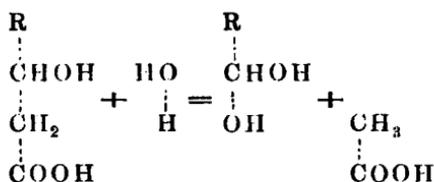
Ley und Popoff sind der Ansicht, dass die Oxydation direct folgender Gleichung entsprechend verläuft:



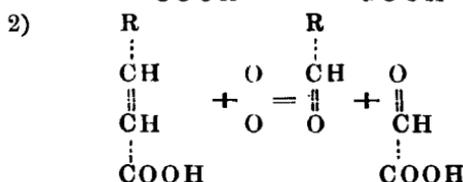
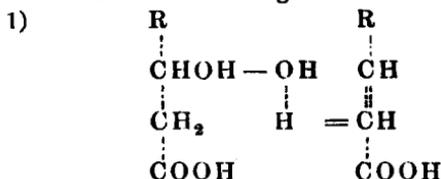
Ich hielt es für am Wahrscheinlichsten, dass die α Hydroxysäuren durch Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in einen Aldehyd resp. ein Keton und Ameisensäure gespalten werden und dass erst in zweiter Linie der Aldehyd resp. das Keton in gewöhnlicher Weise zu Fettsäure und die Ameisensäure zu Kohlensäure oxydirt werde.

Bei der Oxydation von α Hydroxycaprönsäure und α Hydroxycaprylsäure sowie von Diäthylglycolsäure hat sich meine Ansicht bestätigt, wie an einem andern Ort ausführlicher mitgetheilt werden wird.

Die Oxydation von β Hydroxysäuren scheint nach den bisher angestellten Versuchen zum Theil in analoger Weise wie die bei den α Säuren zu verlaufen z. B.



etc., zum Theil aber auch in folgender Weise:



In dritter Linie wird, wenn hinreichend Oxydationsmittel vorhanden ist, in den beiden Spaltungstücken das Aldehydradical CHO in Carboxyl verwandelt.

3) Halogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren.

Da bei der Einwirkung von Halogenen auf die Paraffine, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, nach den Untersuchungen von Schorlemmer gewöhnlich zwei isomere Monosubstitutionsprodukte gebildet werden, hielt ich es für möglich, dass auch bei den entsprechenden Fettsäuren 2 isomere Monohalogenensäuren entstehen könnten. Ich wurde in dieser Annahme bestärkt durch einige scheinbar widersprechende Erfahrungen, welche verschiedene Forscher bei Untersuchung der Monobrombuttersäure gemacht haben.

Nach den Versuchen, welche ich bis jetzt mit der Buttersäure und Capronsäure vorgenommen habe, scheinen in der That zwei Monobromsäuren zu entstehen, wenn die Einwirkung des Broms bei Temperaturen über 140° stattfindet.

Entgegen der Behauptung verschiedener Forscher, dass Brom auf Buttersäure und auf Capronsäure nicht bei 100°, ja selbst nicht bei 130° einwirke, habe ich gefunden, dass beide Säuren, wie dies für die Buttersäure auch schon Naumann angegeben hat, bei 100° (resp. 98.5°) vollständig in Bromsäuren verwandelt werden, wenn man hinreichend lang bei dieser Temperatur erhitzt und dass dann fast nur α Säure gebildet wird. Ich will bei dieser Gelegenheit noch bemerken, dass nach meinen Erfahrungen wie es scheint nur die β

Halogenfettsäuren, nicht, oder weniger leicht die α Säuren durch weingeistiges Kali in Säuren der Acrylsäurereihe verwandelt werden.

4) Ueber die Oxydation der Fettsäuren.

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf organische Verbindungen hat sich ergeben, dass die Gährungscapronsäure ähnlich wie durch Salpetersäure auch durch Chromsäuregemisch in Bernsteinsäure und Essigsäure, die Normalheptylsäure in Bernsteinsäure und Propionsäure, (von welcher sich ein Theil in Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt) gespalten wird.

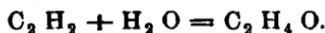
Ich bin mit der Oxydation der Caprylsäure, (durch Jodwasserstoff aus Hydroxycaprylsäure erhalten) und höherer Fettsäuren beschäftigt, um zu sehen, ob dieselben ebenfalls Bernsteinsäure und neben dieser die entsprechenden Fettsäuren liefern.

162. H. Lagermarck und A. Eltekoff: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen.

(Eingegangen am 30. März.)

Vor etwa 20 Jahren (1855) wurde von Berthelot ¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylen eine Sulfosäure erzielt, die beim Kochen mit Wasser Aethylalkohol gab. Diese Reaction wurde später mit den anderen Gliedern der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n}$ mehrmals vorgenommen und dabei Alkohole erhalten, deren chemische Natur von der Constitution des angewandten Kohlenwasserstoffs abhängig ist.

Diese Reaction hat Berthelot ²⁾ auch mit Acetylen versucht. Bei dieser seiner Untersuchung fand er, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen und Zersetzung des dabei gebildeten Produkts durch Kochen mit Wasser, ein Körper, der bei 100° kocht und einen besonderen, scharfen Geruch besitzt, gebildet wird. Diesen Körper nahm Berthelot, ohne ihn zu analysiren oder näher zu untersuchen, für einen ungesättigten Alkohol an, den er Vinylalkohol nannte und dessen Bildung durch folgendes Reactionsschema ausgedrückt werden kann:



Diese Reaction ist, soviel uns bekannt ist, seit der Untersuchung Berthelot's nicht wieder geprüft und die chemische Natur des dabei sich bildenden Produktes bis jetzt nicht bestimmt worden.

¹⁾ Annales de Chimie et de Phys. [3], XLIII, 385.

²⁾ Compt. rend. L, 805. (1862).