

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$
C	68.07	67.33 pCt.
H	7.24	6.9 >

Der gefundene höhere Kohlenstoffgehalt rührt vielleicht daher, dass bei dem Schmelzen eine geringe Zersetzung bereits stattgefunden hatte. Zur grösseren Sicherheit wurde noch das Platinsalz des Körpers analysirt. Die salzsaure Lösung wurde mit Platinchlorid versetzt und der weissgelbe, pulverige Niederschlag nach dem Auswaschen mit Wasser und Aetheralkohol über Schwefelsäure getrocknet.

0.2995 g des Platinsalzes gaben 0.0583 g Platin.

0.1716 g des Platinsalzes gaben 0.2527 g Kohlensäure und 0.070 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{21}NO_4HCl)_2PtCl_4$
C	40.15	40.21 pCt.
H	4.53	4.33 >
Pt	19.26	19.15 >

Es wurden ferner sämmtliche von Lossen für das natürliche Cocaïn angegebenen Reactionen bei dem künstlichen beobachtet, so dass es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass der erhaltene Körper mit natürlichem Cocaïn identisch ist.

Ueber die Synthese des Cocaïns aus Ecgonin sind bereits Versuche im Gange, über die ich mir vorbehalte, der Gesellschaft Mittheilung zu machen, sobald sie zu einem Abschlusse gelangt sind.

Kiel, 8. October 1885.

451. Georg Wagner: Zur Oxydation der Ketone.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts der Land- und Forstwirthschaft in Nowaja-Alexandria.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der am Abschlusse vorigen Jahres¹⁾ veröffentlichten Abhandlung »über Oxydation der Ketone« habe ich gezeigt, dass die meisten Ketone (mit gemischten Radicalen), in welchen beide, am Carbonyl haftende Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, vom Chromsäuregemisch einer bestimmten Concentration, bei der Temperatur des Wasserbades, nach zwei Richtungen hin oxydirt werden, so dass in einigen Mole-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 (1), 645—679 und 695—732.

külen des betreffenden Ketons das eine der mit dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome, in anderen Molekülen das andere vom Sauerstoff getroffen wird, weshalb jedes solcher Ketone schliesslich vier Oxydationsproducte bildet. Die Ursache dieser Erscheinung schien mir darin zu liegen, dass die Oxydation der Ketone von den Reactionsbedingungen: Temperatur, Natur des Oxydationsmittels u. s. w. beeinflusst wird, weshalb ich in der citirten Abhandlung die Absicht ausgesprochen habe, den Einfluss verschiedener Reactionsbedingungen auf den Oxydationsverlauf der Ketone einem eingehenden Studium zu unterwerfen¹⁾. Obgleich gegenwärtig nur ein geringer Theil dieses Vorhabens ausgeführt ist, so sehe ich mich dennoch veranlasst, schon jetzt das Wenige, was zu erforschen mir gelungen, zu veröffentlichen.

Als Versuchsobject diente mir Methylbutylketon, welches durch Verseifung des Propylacetessigäthers (Sdp. 210—212° bei 749 mm) gewonnen war. Das Keton siedete constant bei 127—127.5° (755 mm) und erwies sich in jeder Hinsicht mit dem von Erlenmeyer und Wanklyn²⁾ aus Methylbutylcarbinol (aus Mannit) dargestellten identisch. Die Oxydation des Ketons wurde mit einer Lösung von schwefelsäurefreier Chromsäure (1 Theil Säure und 2 Theile Wasser) ausgeführt, in dem einen Versuche bei 150—155° in zugeschmolzenen Röhren, in dem anderen bei niedriger liegenden Temperaturen, wobei von dem Oxydationsmittel so viel genommen wurde, dass auf ein Molekül Keton drei Atome Sauerstoff in Einwirkung kamen.

Die Oxydation bei 150° dauerte circa 5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit war die Chromsäure augenscheinlich vollkommen reducirt. Beim Oeffnen der Röhren erwies sich in denselben ein ziemlich beträchtlicher Druck. Das Reactionsproduct wurde in einen Kolben gegeben, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure destillirt. Das mit Soda neutralisirte Destillat wurde eingeengt und darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht wurde abgehoben und zu derselben vorsichtig Wasser hinzugesetzt. Es bildeten sich dabei zwei Schichten, welche nur nach Zugabe verhältnissmässig beträchtlicher Wassermengen verschwanden. Schon dieser Umstand, d. h. die Nichtmischbarkeit der Oelschicht in allen Verhältnissen mit Wasser, wies darauf hin, dass in derselben eine kohlenstoffreichere Säure als Buttersäure enthalten war; die weitere Untersuchung hat diese Schlussfolgerung ausser Zweifel gestellt. Die aus den Säuren gewonnenen Natronsalze wurden in wenig Wasser gelöst und dann mit kleinen Schwefelsäuremengen fractionsweise destillirt. Die Destillate wurden beim Kochen mit Silbercarbonat gesättigt und die Silbersalze auskrystallisirt. Die ersten Fractionen der Silbersalze

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 181 R.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 144.

lieferten weisse, zu Dendriden vereinigte Nadeln, aus welchen folgende Silbermengen erhalten wurden:

$C_3H_9AgO_2$ verlangt 51.67 pCt. Ag.
 0.0492 g des Silbersalzes der 1. Fraction gaben 0.0264 g Ag
 = 53.6 pCt.
 0.0683 g des Silbersalzes der 2. Fraction gaben 0.0367 g Ag
 = 53.7 pCt.
 0.0900 g des Silbersalzes der 3. Fraction gaben 0.0484 g Ag
 = 53.7 pCt.

$C_4H_7AgO_2$ verlangt 55.38 pCt. Ag.

Aus diesen analytischen Daten ist zu ersehen, dass Methylbutylketon, unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen, ausser Buttersäure noch eine kohlenstoffreichere Säure bildet, und zwar, aller Wahrscheinlichkeit nach, normale Valeriansäure. Um diese Säure näher zu erforschen, beabsichtige ich künftig, grössere Mengen des Ketons zu oxydiren.

Bei dem anderen Versuche wurde das Oxydationsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und, da es sich schwach erwärmte, von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser eingetaucht, hernach aber im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Untersuchung des Reactionsproducts, in ganz der nämlichen Weise ausgeführt wie in dem oben besprochenen Falle, zeigte, dass hier keine kohlenstoffreichere Säure, als Buttersäure, entstanden war, wenigstens nicht in wahrnehmbarer Menge, denn schon die erste Fraction der Silbersalze gab scharf auf Silberbutyrat stimmende Zahlen.

Diese beiden Versuche beweisen hinreichend, dass der Oxydationsverlauf der Ketone wirklich von den Reactionsbedingungen, und zwar von der Temperatur, abhängig ist. In dem Studium der Oxydation verschiedener Ketone, deren am Carbonyl fixirte Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, mit verschiedenen Oxydationsmitteln und in der Erforschung der relativen Geschwindigkeiten, mit welchen die verschiedenen Ketone oxydirt werden, sowie der Temperaturerhöhungen, welche bei den Oxydationen stattfinden, hoffe ich künftig noch weitere Beweise für die Richtigkeit der gezogenen Schlussfolgerung aufzufinden.

In der oben citirten Abhandlung wurde von mir die Ansicht vertreten, dass die Oxydation der Ketone in mehreren Phasen verläuft und dass, als directe Oxydationsproducte, je nach der Structur der Ketone, Ketonensäuren, Ketonalkohole oder Diketone entstehen, welche durch Wasseraufnahme in Aldehyde und Säuren oder Ketone und Säuren sich spalten und als solche sich weiter oxydiren. In dem letzten Hefte der Berichte¹⁾ ist nun eine Abhandlung von Ad. Claus

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1856.

und R. Wollner erschienen, welche die Richtigkeit meiner Anschauung bestätigt, da die citirten Forscher bei der Oxydation des Methyl-*p*-xylylketons *p*-Xylylglyoxylsäure erhalten haben. Auch ich habe Versuche angestellt, die intermediären Oxydationsproducte der Ketone zu isoliren und in dieser Absicht das Aethylisopropyl- und Aethylpropylketon unter verschiedenen Bedingungen oxydirt. Es ist mir auch gelungen, aus dem ersten Ketone vermittelt Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Substanz zu erhalten, welche dem Anscheine nach (Sdp. 150—160°) mit dem Diacetonalkohole von Heintz isomer ist. Die Ausbeute der fraglichen Verbindung ist aber so gering, dass ich bisher nur über sehr spärliche Quantitäten verfügen konnte, weshalb zur näheren Erforschung derselben der Versuch in grossem Maasstabe wiederholt werden muss.

Nowaja-Alexandria, $\frac{30. \text{ Juli}}{11. \text{ August}}$ 1885.

452. Adolf Baeyer: Ueber Polyacetylenverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ über diesen Gegenstand ist die Diacetylendicarbonsäure genauer beschrieben worden, während die Abkömmlinge derselben nur kurz erwähnt werden konnten. In der folgenden Mittheilung soll nun diese Lücke ausgefüllt werden.

Darstellung der Diacetylendicarbonsäure.

Für die Darstellung der Acetylendicarbonsäure hat es sich zunächst zweckmässig gezeigt, den durch Kochen von Dibrombernsteinsäure mit Kali erhaltenen Niederschlag nicht mit soviel Schwefelsäure zu zersetzen, bis die Tropaeolinreaction eintritt, sondern eine berechnete Menge hinzuzufügen, und zwar auf 100 g Dibrombernsteinsäure 9.5 g Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei die ganze Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab, und man braucht die Mutterlauge nicht mit Aether zu extrahiren. Zur Darstellung der

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 674.