

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	44.72	44.95	— pCt.
H	1.86	2.39	— »
N	8.69	—	9.04 »

Es liegt auf der Hand, dass sich durch Combination des einen oder anderen Monazins mit den verschiedenen Orthodiaminen oder deren Sulfosäuren eine grosse Zahl von gemischten Triazinen darstellen lässt.

Basel, Universitätslaboratorium.

223. Georg Wagner: Ueber die Oxydation der Olefine und der Alkohole der Allyalalkoholreihe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Warschau.]

(Eingegangen am 29. März.)

Die Spaltung der Olefine und der mit denselben correspondirenden Alkohole, bei der Oxydation, an der Stelle der doppelten Bindung wird allgemein für eine so abgemachte Thatsache angesehen, dass sie in Hand- und Lehrbüchern als Regel angeführt wird. In Wirklichkeit erweist sich aber diese Regel unhaltbar, denn aus Untersuchungen, welche in meinem Laboratorium im Gange sind, geht hervor, dass bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat, in neutraler Lösung, aus den Olefinen — Glycole und aus den betreffenden Alkoholen — Glycerine als Hauptproducte entstehen. Die Ausbeute der mehrwerthigen Alkohole ist so beträchtlich und die Manipulationen, durch welche dieselben absolut rein gewonnen werden, sind so einfach, dass diese Reaction als Darstellungsmethode dienen kann. Sie wird in folgender Weise realisirt.

Das Oxydationsmittel wird in kleinen Portionen, unter fortwährendem tüchtigem Schütteln, zu dem in Wasser vertheilten Kohlenwasserstoffe oder zu der wässerigen Lösung des betreffenden Alkohols hinzugegeben. Die Oxydation erfolgt im Anfange meist momentan, später etwas träger. Das Kaliumpermanganat wurde in den meisten Fällen in einprocentiger Lösung verwendet, jedoch wie spätere Versuche gezeigt haben, ist eine so starke Verdünnung nicht nothwendig und man kann weit concentrirtere Lösungen verwenden. Bei schwer löslichen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei Isodibutylen, ist dies sogar unbedingt nöthig. Die Reaction wurde unterbrochen, sobald vom Kaliumper-

manganat so viel eingetragen war, dass auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs oder Alkohols ein Sauerstoffatom zur Einwirkung kam. Sobald die Manganhydroxyde sich abgesetzt hatten, wurde das in allen Fällen alkalische Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um die leichtflüchtigen Oxydationsproducte zu gewinnen. Das Destillat, welches mit fuchsinschwefliger Säure und ammoniakalischer Silberlösung meist charakteristische Aldehydreactionen lieferte, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Silberoxyd digerirt. Hierauf wurden die von dem letzteren Agens unangegriffenen Verbindungen abdestillirt, mit Potasche getrocknet und fractionirt, während man die im Rückstande enthaltenen Silbersalze partiell auskrystallisiren liess. Von dem nach dem Abdestilliren der flüchtigen Producte gewonnenen Rückstande wurden die Manganhydroxyde abfiltrirt; mit dem Filtrat verfuhr man verschieden, je nachdem ein Olefin oder ein ungesättigter Alkohol oxydirt wurde. Im ersten Falle wurde das Filtrat mit Kohlensäure übersättigt, mit Potasche versetzt, das Glycol durch Aether und hernach die Salze der entstandenen Säuren durch Alkohol extrahirt. Bei der Oxydation ungesättigter Alkohole wurde das Filtrat bis auf 200—300 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und zuerst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator bis zur Syrupdicke eingengt. Die Glycerine wurden aus diesem Syrupe durch Aether-Alkohol und aus dem Rückstande, nach dem Abdestilliren des letzteren, durch Aether allein extrahirt. Die so gewonnenen Glycerine können, nach dem Trocknen im Exsiccator, direct analysirt werden. Der Rückstand von der Extraction der Glycerine diente zur Untersuchung der entstandenen Säuren.

Die Ausbeute der Glycole beträgt ca. 50 pCt. der theoretischen, bezogen auf die zur Oxydation verwendete Quantität Olefin, dabei muss aber bemerkt werden, dass ein beträchtlicher Theil desselben der Oxydation entgeht¹⁾. Die Ausbeute der Glycerine erreicht in einigen Fällen 80 pCt. der theoretischen.

Von den Olefinen wurde ein Repräsentant einer jeden Klasse oxydirt: von den diprimären — Aethylen, von den primär-secundären — Isopropyläthylen, von den primär-tertiären — Isobutylen, von den disecundären — das symmetrische Dimethyläthylen, von den secundär-tertiären Trimethyläthylen und von denen, welche eine geschlossene Kette enthalten — Trimethylen. Das ditertiäre Tetramethyläthylen wird zur Oxydation bereitet.

Isobutylen, Isopropyläthylen und Aethylen habe ich in Gemeinschaft mit W. Dubinewitz untersucht.

¹⁾ Es scheint zweckmässiger, auf ein Molekül Olefin 1.5—2 Atome Sauerstoff zu verwenden, was ich in einigen Fällen auch gethan habe.

Isobutylen.

Aus 11 L Isobutylen (aus Isobutyljodür) haben wir ca. 22 g Isobutylenglycol erhalten, welches schon bei der ersten Destillation ganz constant bei 177° siedete. Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, haben wir einen Theil derselben mit wässeriger Schwefelsäure destillirt und dabei ein stark nach Isobutyraldehyd riechendes Destillat erhalten, welches alle Aldehydeactionen in ausgeprägter Weise zeigte. Nach dem Digeriren mit Silberoxyd wurde aus demselben ein Silbersalz gewonnen, welches in den charakteristischen Tafeln des Isobutyrate krystallisirte und 55.23 pCt. Silber lieferte, während die Theorie 55.38 pCt verlangt.

Von anderen neutralen Producten wurde ausser Glycol noch Aceton (ca. 1.5 g) erhalten, welches bei 56—57° ganz constant siedete, mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung lieferte und auf ammoniakalische Silberlösung nicht einwirkte. Die Salze der bei der Oxydation gewonnenen organischen Säuren wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Aus dem Destillate wurde vermittelst Silbercarbonats reines Silberacetat (64.6 pCt. Silber), aber erst nach längerem Kochen und Abfiltriren von dem ausgeschiedenen metallischen Silber, erhalten, während sich aus dem Rückstande eine Säure durch Aether extrahiren liess, welche im Exsiccator erstarrte, in schönen, langen Nadeln (Schmp. 79°) sublimirte und die Zusammensetzung der Oxyisobuttersäure besass.

	Gefunden	Berechnet
C	46.03	46.15 pCt.
H	7.76	7.69 »

Von der Oxyisobuttersäure wurden ca. 4 g erhalten. Isobutylen liefert also bei der Oxydation direct Isobutylenglycol, welches dann weiter in Oxyisobuttersäure übergeht; letztere spaltet sich in Aceton und Ameisensäure, von denen ersteres bei der Oxydation Essigsäure liefert. O. und F. Zeidler¹⁾, welche Isobutylen gleichfalls mit Kaliumpermanganat oxydirt haben, erwähnen als Oxydationsproducte Oxal-, Kohlen-²⁾, Ameisen- und Essigsäure.

Isopropyläthylen.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Wischnegradsky³⁾ dargestellt und siedete ganz constant bei 21—22°. Aus 34 g desselben haben wir ca. 25g Glycol erhalten, welches im rohen Zustande beinahe vollständig bei 199³/₄—200° siedete.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 243.

²⁾ Diese beiden Säuren sind wohl auch in unserem Versuche entstanden, aber wir haben sie nicht zu constatiren gesucht.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 358.

	Gefunden	Berechnet
C	57.47	57.69 pCt.
H	11.44	11.53 »

Neben dem Glycol war noch Aceton (Sdp. 56—60^o) in sehr geringer Menge und Isobuttersäurealdehyd entstanden, denn das Destillat, welches diese beiden Verbindungen enthielt, lieferte die Aldehydreactionen und gab nach dem Digeriren mit Silberoxyd eine geringe Menge eines Silbersalzes, welches nicht ganz reines Silberisobutyrat repräsentirte (gefunden 57.7 pCt. Silber; berechnet 55.38 pCt.). Von flüchtigen Säuren wurde als Hauptproduct Isobuttersäure und wenig Essig- nebst Ameisensäure gewonnen. Die nicht flüchtige Säure blieb nach dem Verjagen des Aethers als dicker Syrup zurück. Derselbe wurde mit Bleicarbonat behandelt, wobei wir nur ein in Wasser lösliches Bleisalz erhielten, denn der Niederschlag gab, nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, keine organische Säure. Das lösliche Bleisalz wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin, in Gegenwart von Natriumacetat, behandelt. Es entstand dabei eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche noch nicht rein erhalten ist. Dieselbe ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich; löst sich leicht in Soda und wird aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden. Dieses Verhalten gegenüber dem Phenylhydrazin macht es sehr wahrscheinlich, dass wir eine Ketonsäure, und zwar Isobutyrylameisensäure, erhalten haben ¹⁾.

Isopropyläthylen liefert also bei der Oxydation direct Isopropyläthylenglycol; dieses wandelt sich in Isobutyrylameisensäure um, welche dann in Ameisensäure und Isobuttersäurealdehyd zerfällt, während Aceton und Essigsäure als Oxydationsproducte der Isobuttersäure, welche aus dem zugehörigen Aldehyd entsteht, zu betrachten sind.

F. Zeidler ²⁾ hat aus rohen Isopropyläthylen durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung Butter-, Essig-, Oxal- und Bernsteinsäure erhalten. Da wir letztere Säure nicht gefunden haben, obgleich,

¹⁾ Aus Propylen, welches dem Isopropyläthylen analog construirt ist, soll nach Berthelot (Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 97) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Malonsäure entstehen. Da O. und F. Zeidler, welche diesen Kohlenwasserstoff gleichfalls oxydirt haben, Malonsäure nicht aufgefunden haben und ihre Entstehung den bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Oxydation der Olefine überhaupt widerspricht, so wird man wohl dieselbe bezweifeln dürfen. Statt dieser Säure haben O. und F. Zeidler eine andere erhalten, welche syrupförmig war und ein leicht reducirtbares Silbersalz lieferte. Sie halten diese Säure für Glycolsäure, mir aber erscheint es wahrscheinlicher, dass dieselbe Brenztraubensäure ist.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 251.

wie oben erörtert, nach ihr geforscht wurde, und ihre Entstehung aus Isopropyläthylen schwer zu begreifen ist, so drängt sich die Vermuthung auf, sie sei in Zeidler's Versuchen auf Kosten eines anderen Kohlenwasserstoffes entstanden, welcher dem Isopropyläthylen beigemischt war.

Aethylen.

Aus Aethylenbromür nach Sabanejeff's¹⁾ Methode gewonnenes Aethylen lieferte uns gewöhnliches Glycol (Sdp. 197—198°) und als einzige flüchtige Säure Ameisensäure, welche mit Bleicarbonat schöne Krystalle des Bleisalzes gab. Von Essigsäure war nicht eine Spur zu constatiren, während O. und F. Zeidler bei der Oxydation desselben Olefins, neben Oxal- und Ameisensäure, beträchtliche Mengen dieser Säure erhalten haben. Die Essigsäure kann aus Aethylen nur auf zweierlei Weise entstehen. Entweder dadurch, dass der Kohlenwassertoff zu Aethylalkohol hydratisirt, oder das primär entstehende Glycol zu Aldehyd dehydratisirt wird. Nun geht aber aus allen unseren Versuchen hervor, dass bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, in neutraler Lösung, weder das eine, noch das andere stattfindet und also Producte wie Essigsäure aus Aethylen nicht entstehen können. Wohl aber können sie sich bei Oxydationen in sauren Medien, z. B. durch Chromsäuremischung bilden, denn unter dem Einflusse der Säuren wandeln sich die Glycole, wie bekannt, in Aldehyde oder Ketone um. Die Entstehung der Essigsäure in den Versuchen von Zeidler erkläre ich mir nun in folgender Weise. Sie haben die flüchtigen Säuren durch Destillation der Salze, welchen jedenfalls Aethylenglycol beigemischt war, mit Schwefelsäure, bis im Destillate Schwefelsäurereaction auftrat, gewonnen, d. h. unter Bedingungen, bei welchen aus Aethylenglycol Aldehyd entstehen konnte, welcher sich dann beim Digeriren mit Silberoxyd, mittelst dessen die Silbersalze dargestellt wurden, in Silberacetat umgewandelt hatte.

Trimethyläthylen.

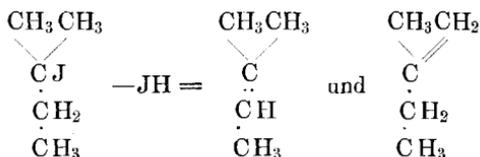
Den Kohlenwasserstoff, welcher mittelst weingeistiger Kalilauge aus dem Jodür des tertiären Amylalkohols gewonnen und für reines Trimethyläthylen gehalten wird, habe ich in Gemeinschaft mit Hildebrand oxydirt. Aus 60 g dieses Amylens haben wir über 50 g Glycol erhalten, welches zwischen 178—185° siedete. Aus diesem rohen Product haben wir durch weiteres Fractioniren zwei Fractionen isolirt, von denen die eine bei 176—178°, die andere — die bei Weitem geringere (ca. 3.5 g) — bei 185—189° siedete. Beide Fractionen

¹⁾ Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 9, 33

hatten dieselbe Zusammensetzung und enthielten folglich isomere Amylenglycole:

	Gefunden		Berechnet
	Fract. I	Fract. II	
C	57.49	57.49	57.69 pCt.
H	11.55	11.52	11.53 »

Die Fraction I enthielt Trimethyläthylenglycol, während die Fraction II bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure einen Aldehyd lieferte, welcher in der öfters besprochenen Weise in das Silbersalz umgewandelt wurde. Das Silbersalz krystallisirte in federförmigen Kryställchen und enthielt 51.54 und 51.48 pCt. Silber, während Silbervalerat 51.67 pCt. verlangt. Der Rest des Silbersalzes wurde durch Schwefelsäure zersetzt, die Säure abdestillirt und in das Baryumsalz übergeführt. Letzteres trocknete im Exsiccator zu einer vollkommen amorphen Masse ein. Diese Eigenschaften der Salze stimmen mit denen der Methyläthylelessigsäure vollkommen überein und die aus dem Glycol 185—189° entstandene Verbindung ist folglich Methyläthylelessigsäurealdehyd. Nun kann aber letzterer nur aus unsymmetrischem Methyläthyläthylenglycol und dieses wieder nur aus unsymmetrischem Methyläthyläthylen entstehen, also enthält der für reines Trimethyläthylen gehaltene Kohlenwasserstoff eine Beimengung des genannten Amylens, d. h. die Abspaltung des Jodwasserstoffs aus dem Jodür des tertiären Amylalkohols verläuft nicht, wie man allgemein annimmt, nur in einer, sondern nach zwei Richtungen:



Ausser den Glycolen haben wir ziemlich beträchtliche Mengen von Aceton, welches bei 57—59° siedete, einige Tropfen einer höher siedenden Substanz und Acetaldehyd erhalten, welcher in das Silbersalz übergeführt wurde. Das durch directes Auskrystallisiren erhaltene Silbersalz war durch harzige Beimengungen etwas verunreinigt und lieferte 63.32 und 63.26 pCt. Silber. Deshalb wurde die Mutterlauge von diesen Salzen mit Schwefelsäure angesäuert und die Säure abdestillirt. Das Destillat lieferte nun ein vollkommen reines Silberacetat (64.3 pCt.). Von Säuren waren nur Ameisen- und Essigsäure entstanden, aus welcher wir drei Fractionen Silbersalz dargestellt haben (64.6; 64.3; 64.6 pCt.). Trimethyläthylen liefert also bei der Oxydation das zugehörige Glycol; dieses zerfällt in Aceton und Acetaldehyd, welche sich weiter zu Essigsäure oxydiren. Die dem anderen

Glycol correspondirende Oxysäure, welche, analog der Oxyisobuttersäure aus Isobutylenglycol, entstehen sollte, haben wir nicht gefunden, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des oxydirten Glycols.

Symmetrisches Dimethyläthylen.

Das Butylen, welches aus dem Jodür des Methyläthylcarbinols gewonnen wird, habe ich mit Wassilkowsky untersucht. Es scheint, dass auch dieser Kohlenwasserstoff keine einheitliche Verbindung ist, denn das Glycol, welches wir bei der Oxydation desselben erhalten haben, siedete in den weiten Grenzen 179—185°. Wir sind soeben beschäftigt, grössere Mengen dieses Kohlenwasserstoffes zu oxydiren, um die beiden vermuthlichen Glycole zu isoliren.

Isodibutylen.

Diesen Kohlenwasserstoff habe ich deshalb einer Untersuchung unterworfen, weil mich das von Hrn. Butlerow erhaltene Oxocetenol interessirte. Die Untersuchung ist noch nicht weit vorgeschritten. So viel kann ich aber jetzt schon mittheilen, dass, neben Oxocetenol, welches nur in geringer Menge gewonnen wird, als Hauptproduct ein Glycol entsteht, welches bei 216—218° siedet und aus Ligroin in schönen glänzenden, sehr gut ausgebildeten Rhomben krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 59.5°.

Trimethylen

habe ich nach der schönen Methode von Gustavson¹⁾, welche leicht grössere Mengen dieses interessanten Kohlenwasserstoffes zu beschaffen ermöglicht, dargestellt. Beim Zusammenbringen mit den ersten Portionen Kaliumpermanganat erfolgte sofort die Reduction des letzteren, sie erschöpfte sich aber sehr bald und es war weiter keine Einwirkung zu bemerken. Den rückständigen Kohlenwasserstoff führte ich in eine andere Flasche über und setzte frische vierprocentige Permanganatlösung hinzu. Dieselbe erlitt nicht die mindeste Reduction und selbst heute noch, etwa drei Wochen nach dem Zusammenbringen, ist die Farbe des Oxydationsmittels vollkommen normal. Kaliumpermanganat übt also auf Trimethylen bei gewöhnlicher Temperatur gar keinen Einfluss aus, und die zuerst beobachtete Reduction war wohl durch eine geringe Beimengung des gewöhnlichen Propylens hervorgerufen.

Ausser diesen Kohlenwasserstoffen habe ich auch weniger gesättigte oxydirt, und zwar aus der Reihe C_nH_{2n-2} Diallyl und aus der Reihe der Terpene Pinen (Terebenten). Aus ersterem habe ich einen viersäurigen Alkohol, aus dem zweiten einen zweisäurigen er-

¹⁾ Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. 19, 492.

halten, welche aber noch nicht in vollkommen reinem Zustande isolirt sind. Das Glycol aus dem Pinen scheint mit der Verbindung, welche Sobrero ¹⁾ aus demselben Kohlenwasserstoffe durch die Einwirkung des freien Sauerstoffs in Gegenwart von Wasser und Sonnenlicht erhalten hat, identisch zu sein. Die Untersuchung der Oxydation des Carvens (Limonen), Dipentens, Camphens und Isoprens habe ich gleichfalls begonnen und hoffe bald im Stande zu sein, Näheres darüber mitzutheilen, während mein Freund Kufschinoff sich mit der Oxydation der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $R.C:CH$ und $R.C:CR$ beschäftigt.

Von ungesättigten Alkoholen habe ich Allylalkohol, Aethylvinylcarbinol und Allylisobutylcarbinol oxydirt und aus allen dreien die zugehörigen Glycerine erhalten. Mein Freund Kufschinoff hat in dem chemischen Laboratorium des Instituts in Nowaja-Alexandria auf meine Veranlassung und meinen Anweisungen folgend Methylallylcarbinol oxydirt und dabei gleichfalls ein Glycerin mit fünf Kohlenstoffatomen erhalten. Ihm verdanken wir die Anwendung des Aethers zur Extraction der Glycerine, denn er hat zuerst beobachtet, dass sein Glycerin in demselben löslich ist und damit ein sehr bequemes Mittel zur Reindarstellung dieser Alkohole entdeckt. Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Zurakowsky Dimethylallylcarbinol der Einwirkung des Kaliumpermanganats unterworfen und eine ausgezeichnete Ausbeute an Glycerin erhalten. Das Studium aller dieser Verbindungen ist fast abgeschlossen und es wird demnächst ausführlich hierüber mitgetheilt werden.

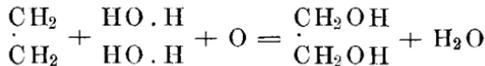
Aus allen diesen Untersuchungen sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Da wir in allen Fällen Hydroxyde der Kohlenwasserstoffradicale (Glycole, Glycerine etc.) erhalten haben und es uns nicht gelungen ist, ein so schwer hydratisirbares Oxyd, wie, nach Eltekoff, dasjenige des Isopropyläthylens ist, unter den Oxydationsproducten aufzufinden ²⁾, da überhaupt kein einziger Fall einer directen Anlagerung von Sauerstoff an angesättigte Verbindungen, unter Bildung der Oxyde zweierthiger Radicale, bekannt ist, so folgt hieraus, dass die Glycole und Glycerine direct aus den Olefinen und ungesättigten Alkoholen entstehen, ohne dass Oxyde zweierthiger Radicale als intermediäre Producte gebildet werden. Dieses Resultat zwingt aber zu

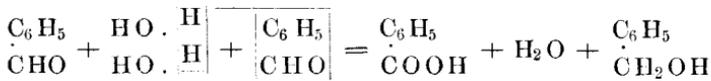
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 80, 107.

²⁾ Dubinewiz hat zur Controlle Isopropyläthylenoxyd nach der Methode von Eltekoff speciell dargestellt und wir haben uns überzeugt, dass dasselbe bei den Manipulationen, welchen wir die leicht flüchtigen Oxydationsproducte unterwarfen, vollkommen intact bleibt. Es giebt mit fuchsin-schwefeliger Säure eine schwach röthliche Färbung, wirkt aber auf ammoniakalische Silberlösung, selbst beim anhaltenden Erhitzen, nicht ein.

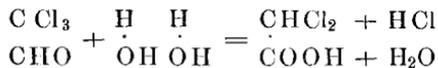
der Annahme der directen Betheiligung an der Reaction von Seiten des Wassers. Es findet hier offenbar eine Erscheinung statt, welche der von Traube ¹⁾ bei den Processen, welche er Autoxydation nennt, beobachteten analog ist. Das Olefin spaltet aus zwei Molekülen Wasser zwei Hydroxyle ab und verbindet sich mit denselben, während der Wasserstoff des Wassers das Permanganat reducirt:



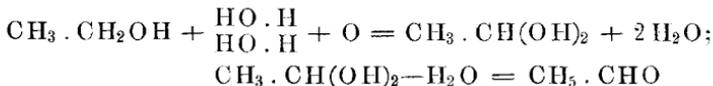
Diese Anschauung gewinnt eine weitere Stütze in der bekannten Erfahrung, dass Wasser auch in Abwesenheit eines Oxydationsmittels auf viele organische Verbindungen oxydirend wirkt, wobei selbstverständlich Reductionsvorgänge stattfinden, z. B.:



oder



Giebt man dies zu, so wird man wohl zu dem Schlusse berechtigt sein, dass überhaupt an allen Oxydationen organischer Verbindungen, welche in Gegenwart von Wasser verlaufen, letzteres in der gleichen Weise sich betheiligt, wobei die Rolle des Oxydationsmittels in der Bindung des freiwerdenden Wasserstoffs besteht. So kann man sich z. B. die Umwandlung des Alkohols in Aldehyd durch folgendes Schema versinnlichen ²⁾:



2. Es ist sehr wahrscheinlich, dass überhaupt alle ungesättigten Verbindungen ³⁾, welche doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten,

¹⁾ Diese Berichte XV, 659 u. 2421; XVIII, 1877.

²⁾ Da in den Molekülen der Glycosen, während der geistigen oder Milchsäure-Gährung gleichzeitig Oxydations- und Reductionsvorgänge stattfinden, ähnlich dem, wie bei dem Uebergange des Chlorals in Dichloressigsäure, so wäre die Gährung als eine unter dem Einflusse unbekannter Bedingungen (eines Ferments) in der angedeuteten Richtung vor sich gehende Einwirkung des Wassers in Abwesenheit von Sauerstoff, die Oxydation (Athmung) als Einwirkung desselben Agens in Gegenwart von Sauerstoff aufzufassen.

³⁾ Dass die ungesättigten Säuren sich in derselben Weise verhalten, weiss man besonders nach den schönen Untersuchungen von A. Saytzeff und seinen Schülern schon seit langer Zeit. Vergl. z. B. diese Berichte XII, 2293; XIII, 2150. Journ. d. russ.-chem. Gesellsch. 17, 417; 18, 328; 19, 181; Monatshefte 4, 69 u. s. f.

bei der Oxydation, auf Kosten einer jeden Doppelbindung die Elemente eines Wasserstoffperoxydmoleküls fixiren und auf diese Weise Additionsproducte bilden.

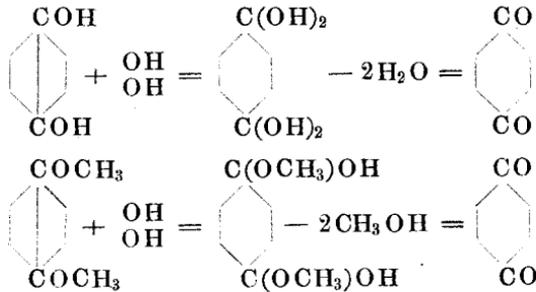
3. Eine directe Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der doppelten Bindung findet bei der Oxydation überhaupt niemals statt und die bisher als Spaltungsproducte betrachteten Verbindungen entstehen durch weitere Oxydation der primär gebildeten Additionsproducte: Glycole, Glycerine u. s. f.

4. Bei der Oxydation der Olefine und der ungesättigten Alkohole in sauren Medien entstehen, ausser den erwähnten Additionsproducten und den Verbindungen, zu welchen diese letzteren oxydirt werden, noch Producte, welche aus den Glycolen, Glycerinen u. s. w. durch Wasserabspaltung entstehen. In dieser Weise erklärt sich z. B. das von Berthelot¹⁾ beobachtete Auftreten von Aldehyd aus Aethylen und des Acetons aus Propylen unter dem Einflusse der Chromsäure.

5. Von allen untersuchten Verbindungen erwies sich, unter den eingehaltenen Oxydationsbedingungen, nur eine indifferent. Es ist dies Trimethylen, welches bekanntlich keine Doppelbindungen enthält. Es wäre aber voreilig aus dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs schliessen zu wollen, dass die Fähigkeit, die Elemente des Wasserstoffperoxyds zu binden nur solchen ungesättigten Verbindungen eigen ist, welche mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Eher ist man wohl zu dem umgekehrten Schlusse berechtigt, dass ungesättigte Verbindungen, welche vom Permanganat unter den besprochenen Bedingungen, in der angedeuteten Richtung, nicht angegriffen werden, nur einfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten. Es sind dies Benzol und die sogenannten gesättigten aromatischen Verbindungen überhaupt, ein Umstand, welches gegen die Kekulé'sche Benzolformel zu sprechen scheint. Es soll damit nicht gesagt sein, dass die betreffenden Verbindungen überhaupt unfähig sind, bei der Oxydation die Elemente des Wasserstoffperoxyds zu fixiren. Ganz im Gegentheil bin ich der Ansicht, dass dies immer erfolgt in den Fällen, wo der Ring gesprengt wird, aber unter Bedingungen, bei welchen die primär entstandenen Additionsproducte gleich weiter verändert werden. Eine Ausnahme hiervon scheinen die Phenole zu machen. Man nimmt bekanntlich an, dass bei der Umwandlung von Hydrochinon zu Chinon die Hydroxylwasserstoffatome wegoxydirt werden. Nun ist aber schwer zu begreifen, wie ein Hydroxylwasserstoffatom sich oxydiren kann, und ausserdem weiss man, dass nicht nur Hydrochinon, sondern auch seine Aether, d. h. solche Verbindungen, in welchen kein hydroxylirtes Wasserstoffatom vorhanden ist, bei der Oxydation Chinon liefern. Die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150, 373.

Chinonbildung, welche in der angedeuteten Weise also wohl nicht erfolgen kann, lässt sich aber leicht erklären, wenn man annimmt, dass bei der Oxydation die hydroxylirten oder die alkoxyirten Kohlenstoffatome die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixiren, wodurch Verbindungen entstehen, welche durch Abgabe von Wasser, resp. Alkohol in Chinone übergehen:



Was endlich die ungesättigten aromatischen Verbindungen anbelangt, so werden diese vermuthlich sich den Olefinen analog verhalten. Zur Prüfung dieser Voraussetzung sind in meinem Laboratorium bereits Versuche mit Eugenol, Phenanthren und Zimmtalkohol im Gange.

Warschau, $\frac{15.}{27.}$ März 1888.

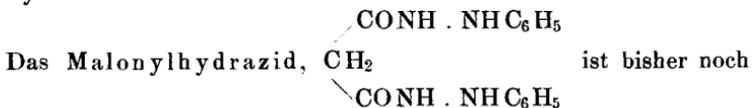
224. Martin Freund und Byron B. Goldsmith: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide.

Vorläufige Mittheilung aus dem Berliner Universitätslaboratorium No. DCCVII.]

(Eingegangen am 28. März.)

Während wir durch die Einwirkung einer Benzollösung von Phosgen auf Phenylhydrazinchlorhydrat ein fassbares Product bisher nicht erhalten haben, gelangt man zu schön krystallisirten Verbindungen, wenn man das Chlorkohlenoxyd auf Säurederivate des Hydrazins reagiren lässt.

Wir haben zunächst den Körper untersucht, welcher aus dem Malonylhydrazid entsteht.



nicht dargestellt worden. Es lässt sich auf zwei Wegen gewinnen. Er-