

615. Georg Wagner: Ueber die Oxydation der
Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2} .

(Eingegangen am 28. November.)

Nachdem gezeigt wurde, dass die Olefine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und wahrscheinlich unter dem Einflusse anderer Oxydationsmittel zwei Hydroxyle addiren und auf diese Weise in Glycole übergehen¹⁾, erschien es interessant, auch die weniger gesättigten Kohlenwasserstoffe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Von diesen letzteren habe ich vorläufig Diallyl oxydirt und erlaube ich mir im Nachfolgenden die dabei erzielten Resultate bekannt zu machen.

Das zu meinen Versuchen verwendete Diallyl wurde als Nebenproduct bei der Synthese des Methylallylcarbinols, welche vermittelt der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Allyljodür und Acetaldehyd bewerkstelligt wird, erhalten und siedete nach wiederholtem Fractioniren über Natrium ganz constant bei 58—59°. Die Ausführung der Oxydation geschah in folgender Weise: eine etwa 5 L fassende Flasche wurde mit 1 L Wasser und 30 g des Kohlenwasserstoffs beschickt und dann in dieselbe, unter beständigem, tüchtigem Schütteln, eine Lösung von 77 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser eingetröpfelt. Mit den Producten der äusserst geschwind verlaufenden Reaction verfuhr man in der früher beschriebenen Weise²⁾. Das leicht flüchtige Product bestand fast ausschliesslich aus unverändertem Diallyl (Siedep. 55—60°), von welchem ca. 2.5 g zurückerhalten waren. Neben demselben konnte die Anwesenheit eines Aldehyds constatirt werden, aber in so geringer Menge, dass das beim Digeriren mit Silberoxyd entstandene Silbersalz zur Metallbestimmung nicht ausreichte. Von dem nach Abdestilliren der flüchtigen Producte gewonnenen Rückstande wurden die Manganhydroxyde abfiltrirt, das Filtrat bis auf 200 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und zuerst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator bis zur Syrupdicke eingeengt. Der erhaltene Syrup wurde mit Alkohol ausgelaugt und der auf diese Weise erhaltene Extract wiederholt mit einer Mischung gleicher Volumina von Aether und Alkohol behandelt. Da man dabei wiederum zu einem alkalisch reagirenden Syrup gelangte, welcher selbst nach langem Aufbewahren im Exsiccator nicht erstarren wollte, so wurde derselbe in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gut angesäuert und die Lösung viele Male mit Aether ausgeschüttelt, welcher sowohl flüchtige (Essigsäure), als nichtflüchtige Säuren extrahirte. Als die Extracte sich sehr ver-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1230.

²⁾ loc. cit.

kleinerten, wurde die wässrige Lösung bis zur kaum bemerkbaren sauren Reaction mit Kalilauge abgesättigt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nachdem die Hauptmasse des Kaliumsulfats auskrystallisirt war, wurde zu der Mutterlauge Alkohol hinzugesetzt, bis beim weiteren Hinzugeben desselben nichts mehr herausfiel. Aus der von dem entstandenen Niederschlage getrennten alkoholischen Lösung wurde der Alkohol bis auf ein geringes Volumen abdestillirt und der Rückstand unter einen Exsiccator gestellt, wo er nach einiger Zeit zu einer amorphen, hier und da von Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Letztere war aber so hygroskopisch, dass sie sich nicht auspressen liess. Sie wurde deshalb von Neuem getrocknet, dann noch einige Male mit Aether behandelt, schliesslich in absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Aether versetzt. Beim Stehen dieser Lösung hatten sich über Nacht an den Wandungen des Kolbens schöne, aus einige Millimeter grossen, farblosen, glänzenden, rechtwinkligen Tafeln bestehende Drusen abgesetzt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge lieferte nach neuem Zusatz von Aether noch eine weitere Menge von Drusen, welche mit der ersten Fällung vereinigt und dann einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise erhielt man ca. 1 g der in erwähnter Form krystallisirenden Verbindung. Die Krystalle erwiesen sich luftbeständig, erlitten beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust und lieferten bei der Verbrennung Zahlen, welche gut mit der Zusammensetzung des Hexylerythrits übereinstimmen:

Ber. für $C_6H_{10}(OH)_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	48.00	48.06	47.78 pCt.
H	9.33	9.20	9.44 »

Der neue viersäurige Alkohol schmilzt bei 95.5° ; die geschmolzene Substanz erstarrt bei einer tief unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, zeigt aber nach dem Erstarren den ursprünglichen Schmelzpunkt. Der Geschmack der Krystalle ist ein schwacher, aber reinsüsser und erfrischender. In absolutem Alkohol ist der neue Erythrit in der Kälte nicht eben leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in ziemlich grossen rechtwinkligen Tafeln. In Aether ist er so gut wie unlöslich, von Wasser dagegen wird er mit Leichtigkeit aufgenommen und bildet mit demselben eine vollkommen neutrale Lösung.

Die von den ausgeschiedenen Drusen abgegossene Mutterlauge wurde nach und nach mit neuen Aethermengen versetzt und schied dabei weisse, undurchsichtige, kugelförmige Aggregate aus, welche an der Luft leicht zerflossen. Aus der zuletzt erhaltenen äther-alkoholischen Mutterlauge wurde das Lösungsmittel zum grössten Theil ab-

destillirt und der Rückstand unter den Exsiccator gestellt, wo er zu einer gleichförmigen, festen, sehr hygroskopischen Masse erstarrte. Letztere wurde im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann analysirt.

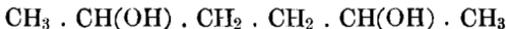
	Ber. für $C_6H_{10}(OH)_4$	Gefunden
C	48.00	48.29 pCt.
H	9.33	9.57 »

Aus den erhaltenen Zahlen ist zu ersehen, dass auch diese Verbindung die Zusammensetzung des Hexylerythrits hat und folglich mit der ersteren isomer ist. Sie wird ebenso wie diese von Wasser leicht aufgenommen und giebt eine vollkommen neutrale Lösung; in Alkohol und Aether-Alkohol ist sie aber bedeutend leichter löslich, als die in Drusen krystallisirende Verbindung. Der Geschmack ist gleichfalls ein schwach süsser und erfrischender.

Die hiermit nachgewiesene Entstehung zweier viersäuriger Alkohole aus dem Diallyl deutet darauf hin, dass der unter diesem Namen bekannte Kohlenwasserstoff keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus zwei Isomeren besteht. Dieser Schluss wird durch die von Sabanejeff¹⁾ beobachtete Entstehung zweier Tetrabromüre bei der directen Verbindung des Diallyls mit Brom, sowie durch die schon vor mehreren Jahren von Sorokin²⁾ ausgeführte Untersuchung der Oxydationsproducte dieses Kohlenwasserstoffs bestätigt. Der letztere hat nämlich gefunden, dass Diallyl unter dem Einflusse neutraler Permanganatlösung, neben Bernsteinsäure und Oxalsäure, in beträchtlicher Menge Essigsäure liefert. Er versucht zwar die Bildung der Essigsäure dadurch zu erklären, dass er eine Anlagerung von Wasser an das Diallyl



voraussetzt, wobei das Glycol



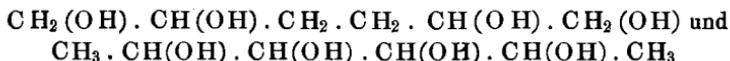
entstehen soll, welches dann weiter in zwei Moleküle Essigsäure und ein Molekül Oxalsäure zerfällt. Nun habe ich aber bei der Oxydation der Olefine und der ungesättigten Alkohole in keinem einzigen Falle einen solchen Process beobachten können, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass ein solcher auch hier nicht stattfindet und dass die Essigsäure bei der durchgreifenden Oxydation nicht aus dem Diallyl selbst, sondern auf Kosten des demselben beigemengten Kohlenwasserstoffs von der Structur



¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft 17, (2) 35.

²⁾ ibid, 11, 377.

entsteht. Hieraus folgt, dass den von mir erhaltenen viersäurigen Alkoholen die Formeln:



zukommen, die Frage aber, welche von denselben die Structur der in Tafeln krystallisirenden, und welche diejenige der zerfliesslichen Verbindung ausdrückt, konnte wegen Mangel an Material bisher nicht entschieden werden. Aus dem Mitgetheilten folgt weiter, dass unter den neutralen Oxydationsproducten des untersuchten Kohlenwasserstoffs weder das Diallyldioxyd ¹⁾, noch dessen erstes Hydrat vorhanden war. Zieht man nun aber in Betracht, dass dieses Oxyd so schwer Wasser addirt, dass es Przybytek ²⁾ sogar nach 40 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° nicht gelungen war, dasselbe vollkommen in den zugehörigen viersäurigen Alkohol überzuführen, so wird man zu der Annahme gezwungen, dass die erwähnten Erythrite direct aus den Kohlenwasserstoffen, ohne dass sich als intermediäre Producte die correspondirenden Oxyde gebildet hatten, entstanden sind.

Ebenso wie Diallyl werden sich zweifellos auch die anderen ihm analog constituirten Kohlenwasserstoffe (Divinyl u. s. f.) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verhalten, und es kann deshalb folgende Regel aufgestellt werden:

Die Olefine und die Kohlenwasserstoffe der Klasse des Diallyls werden bei der Oxydation direct hydroxyliert, indem an jedes Paar doppelgebundener Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, wodurch mehratomige Alkohole entstehen.

Was die übrigen Kohlenwasserstoffe der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ betrifft, so ist ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen, aber es scheint, dass dieselben in erster Linie zwei Hydroxyle und ein Molekül Wasser addiren und auf diese Weise Producte liefern, welche erst dann weiter verändert werden. Das Verhalten bei der Oxydation weniger gesättigter Kohlenwasserstoffe, welche mehrfache Bindungen enthalten, ist nach dem Erörterten leicht vorauszusehen. Die Resultate, welche bei der Oxydation der Terpene erlangt sind, werden demnächst mitgetheilt werden.

¹⁾ Diallyldioxyd ist flüchtig und müsste, wenn es bei der Oxydation entstanden wäre, sich in dem ersten Destillate der Oxydationsproducte ansammeln.

²⁾ Inaugural-Dissertation, St. Petersburg 1887, 33.