

616. Georg Wagner. Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

Unsere Kenntnisse bezüglich des Verhaltens ungesättigter Alkohole bei der Oxydation betreffen fast ausschliesslich die tertiären, welche dafür, Dank den allbekanntesten Synthesen A. Saytzeff's und dessen Mitarbeitern, so eingehend studirt sind, wie nur wenige andere Klassen organischer Verbindungen. Aus diesen schönen Untersuchungen wurde gefolgert, dass die betreffenden Alkohole unter dem Einflusse von Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat, sowie die ungesättigten Verbindungen überhaupt, an den Stellen der mehrfachen Bindungen gespalten werden. So wurde z. B. aus Dimethylallylcarbinol β -Oxyisovaleriansäure und Ameisensäure, aus Methylallylcarbinol β -Methoxyglutarsäure u. s. f. erhalten. Bei weitem weniger eingehend sind in dieser Richtung die primären und secundären Alkohole untersucht worden. Von diesen dürfte man erwarten, dass sie sich nicht vollkommen analog den tertiären verhalten werden, und zwar aus folgenden Gründen. Die ungesättigten Alkohole fungiren bekanntlich, als Abkömmlinge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei verschiedenen Reactionen in zweierlei Weise, zum Theil als Alkohole, zum Theil als ungesättigte Verbindungen. Diese ihre doppelte Function sollte auch bei der Oxydation zum Vorschein kommen, d. h. die ungesättigten Alkohole sollten sich einerseits nach dem Schema gesättigter Alkohole, andererseits nach den Schemen der ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe oxydiren. Nun oxydiren sich aber nach dem Alkoholschema, welches, wie jetzt wohl allgemein angenommen wird, in der Substitution der Wasserstoffatome des Carbinolrestes durch Hydroxyle besteht, nur die primären und secundären gesättigten Alkohole, während den tertiären die Fähigkeit, nach dem Alkoholschema oxydirt zu werden, abgeht. Deshalb können voraussichtlich auch die ungesättigten primären und secundären Alkohole bei der Oxydation im Gegensatz zu den tertiären nicht nur wie diese, als ungesättigte Verbindungen, sondern auch als Alkohole fungiren.

Das hierher gehörige Beobachtungsmaterial erstreckte sich bis jetzt nur auf die Oxydation zweier primärer Alkohole, nämlich des Allyl- und Hexenylalkohols, und eines secundären — des Diallylcarbinols. Das Allylalkohol wurde in dieser Richtung von mehreren Forschern untersucht¹⁾, und die Angaben fast Aller stimmen darin

¹⁾ Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 102, 291; Tollens und Rinne, ibid. 159, 110; Kekulé und Rinne, diese Berichte VI, 307.

überein, dass bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch als einzig fassbares Product Ameisensäure entsteht¹⁾, im Anfange der Reaction jedoch noch der Geruch nach Acrolein wahrgenommen wird, welches aber auf keine andere Weise constatirt wurde. Kekulé und Rinne haben ausserdem beobachtet, dass unter dem Einflusse von Salpetersäure der Allylalkohol Ameisensäure und Oxalsäure giebt, während die Bildung von Acrolein in diesem Falle auszubleiben scheint. Der andere primäre Alkohol — Hexenylalkohol — wurde von Destrem²⁾ studirt, welcher mittelst des Chromsäuregemisches aus demselben die zugehörige Säure $C_6H_{10}O_2$ erhalten hat.

Auf den ersten Blick scheinen diese Beobachtungen die Vermuthung betreffs des zweifachen Verhaltens primärer ungesättigter Alkohole bei der Oxydation zu bestätigen, bei eingehender Betrachtung jedoch erscheinen sie nicht einwurfsfrei. Nach den jetzigen Erfahrungen darf man nämlich voraussetzen, dass Allylalkohol als erstes Oxydationsproduct Glycerin liefert, welches unter dem Einflusse von Schwefelsäure in Acrolein übergehen kann. Da nun aber die Bildung des letzteren bloss bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch beobachtet wurde, so bleibt es unentschieden, ob dieser Aldehyd direct aus dem Alkohol oder erst aus dem intermediär entstandenen Glycerin gebildet wird. Das Gleiche gilt hinsichtlich der Entstehung der Säure $C_6H_{10}O_2$ aus dem Hexenylalkohol.

Es ist also zur Entscheidung der angeregten Frage augenscheinlich nothwendig eine Oxydation in neutraler Lösung vorzunehmen. Was nun die Oxydation des Diallylcarbinols anbelangt, so sind von diesem Alkohol nur die Spaltungsproducte erhalten worden, während die Bildung des zugehörigen Ketons nicht constatirt werden konnte.

Das war die Lage, in welcher sich unsere Kenntnisse der Oxydation ungesättigter Alkohole befanden, als es mir gelang, den wahren Oxydationsvorgang der Olefine zu entschleiern. Nach dieser Entdeckung erschien es sehr wahrscheinlich, dass auch die Oxydation der Alkohole in Wirklichkeit in anderer Weise vor sich geht, als man es sich bis dahin vorstellte, und das Experiment hat diese Vermuthung, wie bereits kurz berichtet wurde, vollständig bestätigt. Im Nachstehenden wird die Oxydation einiger ungesättigter Alkohole mit Kaliumpermanganat ausführlicher beschrieben.

Aethylvinylcarbinol. Zur Oxydation wurde ein constant bei $114 - 114.5^\circ$ siedendes Präparat (circa 28 g) verwendet, welches ich vor einigen Jahren durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acrolein dar-

¹⁾ Cahours und Hofmann geben zwar an, dass auch Acrylsäure gebildet wurde, diese Angabe wurde aber von den späteren Beobachtern nicht bestätigt.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 27, 28.

gestellt habe. Die Reaction und die Isolirung der Reactionsproducte wurde in der früher beschriebenen Weise bewerkstelligt.

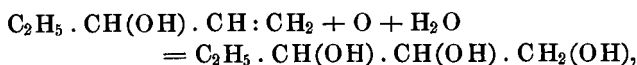
Das leichtflüchtige neutrale Product lieferte, nach dem Digeriren mit Silberoxyd, Silberpropionat (erhalten: 59.4 und 59.8 pCt. Silber; berechnet 59.66 pCt.) und ein Oel (circa 11 g), welches zum grössten Theil aus unverändertem Aethylvinylcarbinol (Siedepunkt 114—116°) bestand, zugleich aber eine geringe Menge einer unter 110° siedenden, stechend riechenden Substanz enthielt. Letztere wurde in Wasser gelöst und mit Fischer's Phenylhydrazinreaction behandelt, wobei sich sofort ein rothbraunes, stickstoffhaltiges Oel ausschied, welches zwar nicht weiter studirt werden konnte, aller Wahrscheinlichkeit nach aber das Phenylhydrazinderivat einer Carbonylverbindung vorstellte, die wohl nichts anderes als Aethylvinylketon war. Die neutralen leichtflüchtigen Producte bestanden also aus Propionaldehyd und wahrscheinlich aus Aethylvinylketon.

Das nichtflüchtige neutrale Product (ca. 15 g) stellte einen dicken, kaum beweglichen, sehr hygroskopischen Syrup vor, welcher unter vermindertem Druck (63.3 mm) fast vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 192° überging und bei der Verbrennung Zahlen lieferte, welche gut mit der Zusammensetzung des Pentenylglycerins übereinstimmen (gefunden: C 49.86 pCt., H 10.05 pCt.; berechnet: C 50.00 pCt., H 10.00 pCt.). Das neue Glycerin — zu Folge der von Koblukow vorgeschlagenen Nomenclatur kann es als Hydrat des Aethylvinylcarbinols benannt werden — hat einen süssen Geschmack, mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse und ist selbst in Aether ($d = 0.720$) nicht besonders schwer löslich. Es ist schwerer als Wasser und hat bei 34° das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) 1.0851. Die Ausbeute des Glycerins beträgt 63 pCt. der theoretischen. Beim Erhitzen auf 150° mit Essigsäureanhydrid (in zugeschmolzenem Rohr) lieferte es das zugehörige Triacetat (gefunden C 53.67 pCt., H 7.25 pCt.; berechnet C 53.66 pCt., H 7.31 pCt.), welches unter gewöhnlichem Druck bei 264—265° und unter vermindertem (52 mm) bei 177° constant siedete. Das Triacetat ist gleichfalls syrupförmig, aber bedeutend leichter beweglich, als das entsprechende Glycerin. Es riecht schwach nach Zwiebeln, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und hat das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) bei 0° = 1.122 und bei 18° = 1.103.

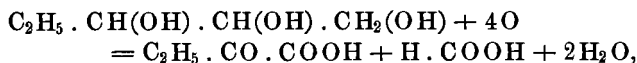
Die flüchtigen Säuren, welche bei der Oxydation des Aethylvinylcarbinols entstanden waren, erwiesen sich als ein Gemenge von Propionsäure (59.5; 59.6 und 59.5 pCt. Silber) und Ameisensäure (69.6 pCt. Blei). Der nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene und mit Schwefelsäure stark angesäuerte Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein syrupförmiges Säuregemenge erhalten wurde, welches ein in Wasser lösliches und ein in Wasser

unlösliches Kalksalz lieferte. Letzteres erwies sich als Oxalat (gefunden 27.1 pCt. Calcium, berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O : 27.39$ pCt.). Das in Wasser lösliche Salz konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden und wurde deshalb in das Zinksalz übergeführt, welches in kaltem Wasser leicht, in Alkohol aber, selbst in siedendem, schwer löslich war und nach dem Trocknen bei $110^0 - 25.1$ pCt. Zink enthielt. Dieser Metallgehalt nähert sich am meisten dem für das Salz der Propionylameisensäure berechneten (24.16 pCt.), und dass hier wirklich diese Säure vorlag, erscheint dadurch sehr wahrscheinlich, dass als die geringe Menge des von der Analyse übriggebliebenen Salzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die freigemachte Säure mit dem Phenylhydrazinreagens behandelt wurde, ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag entstand.

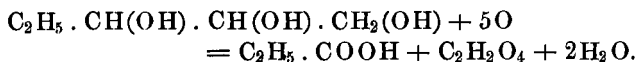
Aus allen diesen Ergebnissen darf gefolgert werden, dass Aethylvinylcarbinol hauptsächlich nach dem Schema der Olefine oxydirt wird und dabei das zugehörige Glycerin liefert:



aus welchem einerseits wahrscheinlich Ameisensäure und Propionylameisensäure:



andererseits Propionsäure und Oxalsäure entstehen:



Die Propionylameisensäure spaltet sich in Kohlensäure und Propionaldehyd, von denen der letztere sich dann zum Theil gleichfalls in Propionsäure umwandelt.

Neben dieser Hauptrichtung der Oxydation findet scheinbar eine Nebenreaction statt, bei welcher Aethylvinylcarbinol, als secundärer Alkohol, in das zugehörige Keton übergeht, das, nach dem Schema der Olefine, zu dem ersten Keton des Pentenylglycerins oxydirt und dann weiter in dieselben Producte, wie das letztere, umgewandelt wird.

Methylallylcarbinol (Siedepunkt $115 - 116^0$) wurde von Kufschinoff durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodür und Acetaldehyd erhalten und in derselben Weise, wie Aethylvinylcarbinol, oxydirt.

Das leichtflüchtige Product bestand ausschliesslich aus Acetaldehyd (gefunden in dem Silbersalze 64.3 pCt. Silber) und unverändertem Alkohol, dem kein Keton beigemischt war.

Das mit den Wasserdämpfen nichtflüchtige Product (Ausbeute: 82 pCt. der theoretischen) erwies sich als ein mit dem vorhergehenden

isomeres Pentenylglycerin, welches als Hydrat des Methylallylcarbinol-oxyds bezeichnet werden kann (gefunden C 49.84 und 49.79 pCt., H 10.01 und 10.02 pCt.; berechnet C 50 pCt., H 10 pCt.). Dieses Glycerin siedet, unter 27 mm Druck, ganz constant bei 180° und hat einen süßen, zugleich aber brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist (auf Wasser bei 0° bezogen) bei $0^{\circ} = 1.135$, bei $22^{\circ} = 1.120$. Im Uebrigen gleicht es seinem Isomeren, ist jedoch etwas leichter beweglich. Das entsprechende Triacetat (gefunden C 53.64 und 53.72 pCt., H 7.58 und 7.37 pCt.; berechnet C 53.65, H 7.31 pCt.) siedet bei $269-270^{\circ}$ (740.4 mm), riecht nach Gurken und hat das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) bei $0^{\circ} = 1.120$, bei $20^{\circ} = 1.101$.

Die flüchtigen Säuren, welche sich bei der Oxydation des Methylallylcarbinols gebildet hatten, bestanden aus Essigsäure (64.4 und 64.5 pCt. Silber) und Ameisensäure (69.5 pCt. Blei). Von nichtflüchtigen Säuren wurden bloß Spuren erhalten.

Das Methylallylcarbinol giebt also, analog dem Aethylvinylcarbinol, das correspondirende Glycerin, welches dann weiter in Acetaldehyd, Essigsäure und Ameisensäure umgewandelt wird, es scheint aber unfähig zu sein, sich nach dem Schema secundärer Alkohole zu oxydiren und das zugehörige Keton zu bilden.

Allylalkohol wurde in einer Quantität von 40 g oxydirt. Das flüchtige neutrale Product roch stark nach Acrolein und lieferte die für die Aldehyde charakteristischen Reactionen in ausgeprägter Weise. Es wurde deshalb mit Silberoxyd digerirt, die wässrige Lösung des entstandenen Silbersalzes abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigemachte Säure führte man in das Bleisalz über, und da dasselbe nicht krystallisiren wollte, so wurde es gleichfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure abdestillirt und von Neuem in das Bleisalz umgewandelt, welches sich diesmal in der für acrylsaures Blei charakteristischen Form gewinnen liess und denselben Bleigehalt, wie dieses, zeigte (erhalten 57.41 pCt. Blei; berechnet 57.86 pCt.).

Das nichtflüchtige syropförmige Product erwies sich als gewöhnliches Glycerin, denn es hatte einen süßen Geschmack, reagirte neutral und entwickelte beim Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat den furchtbaren Acroleingeruch; eine mit ihm benetzte Boraxperle färbte die Gasflamme grün, und eine Probe desselben lieferte beim Schütteln mit 10procentiger Natronlauge und Benzoylchlorid eine weisse, feste Verbindung. Letztere krystallisirte aus heissem Ligroin in langen Nadeln, welche bei $73-74^{\circ}$ schmolzen und die Zusammensetzung des Glycerintribenzoats hatten. (C 71.37, H 4.87 pCt.; berechnet C 71.28, H 4.95 pCt.)

Als einzige flüchtige Säure wurde Ameisensäure erhalten. Allylalkohol, und wahrscheinlich die ihm homologen primären Alkohole

überhaupt, oxydiren sich also nach zwei Schemen und liefern einerseits den entsprechenden Aldehyd, andererseits das zugehörige Glycerin, wobei die zu dem letzteren führende Reaction die bei weitem vorwaltende ist.

Ausser den beschriebenen Alkoholen wurden auch mehrere andere oxydirt und aus allen, wie bereits mitgetheilt, die correspondirenden Glycerine gewonnen. Das Studium der Oxydation weniger gesättigter Alkohole ist zwar noch nicht abgeschlossen, die bisher erzielten Resultate erlauben aber schon jetzt folgende Regel aufzustellen:

Die den Olefinen und den Kohlenwasserstoffen der Klasse des Diallyls correspondirenden Alkohole oxydiren sich nach derselben Regel wie diese Kohlenwasserstoffe und liefern mehratomige Alkohole; die primären und secundären Alkohole können sich ausserdem auch nach dem Schema der gesättigten Alkohole oxydiren und dabei in ungesättigte Aldehyde und Ketone übergehen.

Die reichlichen Ausbeuten der dreiatomigen Alkohole und die Einfachheit der Manipulation, durch welche sie absolut rein gewonnen werden, ermächtigen die Oxydation der ungesättigten Alkohole vermittelst Kaliumpermanganat als Darstellungsmethode der Glycerine zu empfehlen.

Was die ungesättigten Ketone anbetrifft, so liegt hinsichtlich derselben nur eine Beobachtung vor, nämlich die von Pinner¹⁾, welcher gefunden hat, dass Mesityloxyd unter dem Einflusse des Kaliumpermanganats Oxyisobuttersäure liefert. Pinner versucht die Bildung der letzteren durch die Voraussetzung, dass das ungesättigte Keton zuerst ein Molekül Wasser addirt und dann das entstandene Oxyketon nach der gewöhnlichen Regel der Ketone oxydirt wird, zu erklären. Von dem Standpunkte der jetzt erworbenen Kenntnisse bezüglich der Oxydation ungesättigter Verbindungen erscheint es jedoch viel wahrscheinlicher, dass Mesityloxyd sich nach derselben Regel wie die Olefine oxydirt und folglich nicht Wasser, sondern die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixirt und dadurch in Dioxyketon²⁾ umgewandelt wird, als dessen Oxydationsproduct die Oxyisobuttersäure anzusehen ist.

Während es also hiernach kaum bezweifelt werden darf, dass Mesityloxyd und folglich die ungesättigten Ketone überhaupt sich nach der Regel der correspondirenden Kohlenwasserstoffe oxydiren, zeigen die ungesättigten Aldehyde das entgegengesetzte Verhalten: sie oxy-

¹⁾ Diese Berichte XV, 591.

²⁾ Versuche zur Isolirung dieses Dioxyketons, wie auch zur Erforschung der Oxydation des Allylacetons sind bereits im Gange.

diren sich nämlich nach dem Schema der gesättigten Aldehyde und liefern die zugehörigen ungesättigten Säuren. So giebt Acrolein — Acrylsäure, Crotonaldehyd — Crotonsäure u. s. f. Dieses abnorme Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen wird dadurch bedingt, dass die Aldehyde schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse solcher Oxydationsmittel (Luft, Silberoxyd) oxydirt werden, welche auf die mehrfachen Kohlenstoffbindungen in den meisten Fällen keinen Einfluss ausüben.

Fasst man nun alles bisher hinsichtlich der Oxydation ungesättigter Verbindungen Bekanntgewordene zusammen, so kann folgende allgemeine Regel aufgestellt werden:

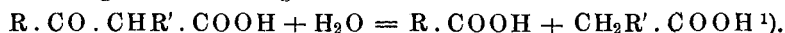
Ungesättigte Verbindungen, welche mehrfache Kohlenstoffbindungen enthalten, verhalten sich bei der Oxydation entweder wie die ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe indem sie direct Hydroxyle addiren (tertiäre Alkohole, Ketone, Säuren), oder oxydiren sich nach den Regeln der entsprechenden gesättigten Verbindungen (Aldehyde), oder endlich theils nach der einen Regel, theils nach der anderen (primäre und secundäre Alkohole).

Diese allgemeine Regel gilt, meiner Ansicht nach, nicht nur für Oxydationen mit Kaliumpermanganat, sondern auch für alle reinoxydierend wirkenden Mittel überhaupt mit der Begrenzung, dass die in allen Fällen gleichen primären Producte ¹⁾ unter den verschiedenen Bedingungen in verschiedener Weise weiter verändert werden. So werden die gebildeten Hydroxylverbindungen in sauren Medien, wenigstens zum Theil, dehydratisirt und liefern auf diese Weise Anhydride: so giebt z. B. Isobutylen, wie bekanntlich Butlerow gefunden, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isobuttersäure, welche, wie jetzt überaus wahrscheinlich ist, wohl aus dem zugehörigen Aldehyd entsteht, der seinerseits aus Isobutylenglycol gebildet wird. Isodibutylen giebt in derselben Weise eine Octylsäure u. s. f. Die so allgemein angenommene Spaltung ungesättigter Verbindungen an den Stellen der mehrfachen Bindungen findet also in keinem Falle statt und selbst nicht beim Schmelzen solcher Verbindungen mit Kaliumhydroxyd. Diese letztere Reaction scheint mir z. B. bei den Säuren der Acrylsäurereihe in folgender Weise vor sich zu gehen. Vor allem addirt die Säure, auch unter diesen Bedingungen, zwei Hydroxyle und giebt eine Dioxysäure, z. B.:

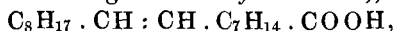
$R \cdot CH : CR' \cdot COOH$ giebt $R \cdot CH(OH) \cdot CR'(OH) \cdot COOH$,
welche dann einer von Reduction begleiteten Oxydation anheim fällt,

¹⁾ In einigen Fällen können übrigens statt der Hydroxylverbindungen die entsprechenden Säureester entstehen.

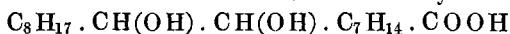
so dass β -Ketonsäuren entstehen, die unter dem Einflusse des Kalis nach folgender Gleichung zersetzt werden:



Der von der Reduction begleiteten Oxydation unterliegt, wie aus allen bekannten Thatsachen zu ersehen ist, stets die zum Carboxyl in β -Stellung befindliche Atomgruppe ²⁾, wenn in derselben kein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt ist, (CH_2 oder $CH(OH)$), und zwar selbst dann, wenn die doppelgebundenen Kohlenstoffatome weit von derselben entfernt sind. So muss man z. B. der Oleinsäure, gemäss der Structur der aus derselben entstehenden Stearolsäure, welche von Salpetersäure zu Azelainsäure und Pelargonsäure oxydirt wird ³⁾, die Formel:



welche auch den neuesten Untersuchungen von A. Saytzeff nicht widerspricht, beilegen. Die Oleinsäure wird aber bei der Kalischmelze in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, woraus zu schliessen ist, dass die in der ersten Phase entstehende Dioxysäure



bei der von Reduction begleiteten Oxydation in die zugehörige β -Ketonsäure



übergeführt wird, welche die obengenannten Fettsäuren liefert. Hiernach kann die Kalischmelze zur Feststellung der Structur ungesättigter Säuren selbstverständlich nicht dienen, denn alle isomeren ungesättigten Säuren normaler Structur müssen die gleichen Spaltungsproducte geben und thun dies bekanntlich auch in der That. Eine zuverlässige Methode zur Feststellung der Structur ungesättigter Verbindungen haben wir aber in der Oxydation derselben mittelst Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, man muss aber nicht nur die primären Oxydationsproducte (Oxysäuren u. s. f.), sondern auch diejenigen Verbindungen, welche bei der Oxydation der letzteren entstehen und bis jetzt wenig berücksichtigt worden sind, beachten.

¹⁾ In diesen Formeln ist $R = C_nH_{2n} + 1$ und $R' = H$, oder ebenfalls $= C_nH_{2n} + 1$. Bei $R = H$ wird statt der Ketonsäure die entsprechende Aldehydsäure gebildet. So ist aus der Acrylsäure die Bildung der Säure $CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu erwarten, welche sich in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) spaltet. Es ist möglich, dass die erste Reactionsphase in einer einfachen Hydratation besteht, so dass, statt der Dioxysäuren, Mono-oxysäuren gebildet werden, hierdurch kann aber der weitere Verlauf der Reaction wesentlich nicht verändert werden.

²⁾ Es erscheint von Interesse, in dieser Hinsicht Dimethylacrylsäure zu studiren, welche vielleicht thatsächliche Belege für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht geben wird.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 62 und 190, 294.

Bisher wurde bloss von Verbindungen der Fettreihe gesprochen, demnächst wird aber gezeigt werden, dass auch die aromatischen Verbindungen, welche ungesättigte, der Fettreihe angehörige Seitenketten enthalten, sich in derselben Weise, wie die ersteren verhalten. So haben wir aus Aceteugenol das zugehörige Glycol und aus Zimmtalkohol Stycerin erhalten, welche später beschrieben werden. Es sind übrigens schon mehrere hierhergehörige Thatsachen auch von anderen Forschern beobachtet, aber nicht als solche erkannt worden. So ist die Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$, welche Ciamician und Silber¹⁾ bei der Oxydation von Apiol ($C_{12}H_{14}O_4$) mit Kaliumpermanganat erhalten haben, wohl nichts anderes, als das dem Apiol correspondirende Glycol, ebenso wie die von Schiff²⁾ aus Safrol ($C_{10}H_{10}O_2$) auf dieselbe Weise dargestellte Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ das dem Safrol entsprechende Glycol vorstellt³⁾. Desgleichen kommt wohl der von Latschinoff⁴⁾ aus Cholesterin ($C_{25}H_{42}O$) erhaltenen und von ihm als Trioxycholesterin bezeichneten Verbindung $C_{25}H_{42}O_3$ die Formel $C_{25}H_{42}O(OH)_2$ zu, nach welcher dieselbe also Dioxycholesterin ist. Cholesterin, mag beiläufig bemerkt werden, scheint sich bei der Oxydation wie ein ungesättigtes Benzolderivat, in welchem die eine Seitenkette aus C_nH_{2n-1} oder $C_nH_{2n-2}OH$ besteht, zu verhalten. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass, wie neulich auch Reinitzer⁵⁾ ausgesprochen hat, es mehrere Cholesterine giebt.

1) Diese Berichte XXI, 1623.

2) Diese Berichte XVII, 1935.

3) Ich erlaube mir auch darauf aufmerksam zu machen, dass die von Poleck (diese Berichte XIX, 1094) beobachtete Bildung von Propionsäure bei der Oxydation des Safrols mit Kaliumpermanganat mit der für letztere Verbindung vorgeschlagenen Strukturformel $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_5$ nicht vereinbar ist und deshalb angenommen werden muss, dass Safrol, weil es bei der Oxydation Propionsäure und Piperonylsäure liefert, keine einheitliche Verbindung vorstellt.

4) Diese Berichte X, 1942.

5) Monatshefte für Chemie 1888, 421.
