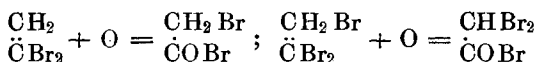


617. Georg Wagner: Zur Frage über die Beteiligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

In den vorhergehenden Abhandlungen wurde gezeigt, dass bei Oxydationen ungesättigter Verbindungen in allen Fällen hydroxylierte Derivate derselben entstehen, während Producte einer directen Anlagerung von Sauerstoffatomen an solche Verbindungen nicht constatirt werden konnten. Diese Beobachtung ermächtigt zu der Annahme, dass die erwähnten Hydroxylverbindungen direct aus den ungesättigten entstehen und dass folglich bei der Oxydation der letzteren Wasser sich unmittelbar beteiligt. Der soeben gefolgerte Schluss findet eine weitere Bestätigung in dem Verhalten ungesättigter Verbindungen bei Oxydationen in wasserfreien Medien, denn sollte die Oxydation derselben in zwei Phasen verlaufen, so dass in der ersteren bloss eine directe Anlagerung von Sauerstoffatomen stattfände und erst in der zweiten die Hydratation der primär entstandenen Oxyde erfolgen würde, so müsste man bei der Oxydation in Abwesenheit von Wasser die Entstehung des letzteren erwarten, in Wirklichkeit aber scheinen sie auch unter solchen Bedingungen nicht zu entstehen. Hierher gehörende Versuche sind von Demole ausgeführt worden, welcher gezeigt hat, dass unsymmetrisches Dibromäthylen zu Bromacetylbromid und Tribromäthylen zu Dibromacetylbromid durch trocknen Sauerstoff oxydirt werden¹⁾:

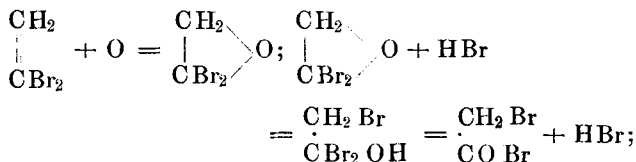


Ausserdem hat dieser Forscher beobachtet, dass in analoger Weise sich auch andere nicht vollständig substituirte Derivate des Aethylens verhalten, während Tetrabromäthylen ebenso wie Tetrachloräthylen die Fähigkeit, durch trocknen Sauerstoff oxydirt zu werden, gänzlich abgeht, so dass dieselben selbst in Gegenwart von Platinmohr und bei hohen Temperaturen unangegriffen bleiben.

Aus obigen Gleichungen ist zu ersehen, dass auch hier eine directe Anlagerung von Sauerstoffatomen nicht Platz hat, denn andernfalls müssten nicht Säureanhydride, sondern Oxyde gebromter Aethylene entstehen. Man könnte wohl annehmen, dass letztere auch wirklich als intermediäre Reactionsproducte entstehen, durch Addition von Bromwasserstoff aber, dessen Auftreten bei der Reaction von Demole

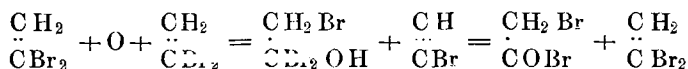
¹⁾ Diese Berichte XI, 316 und 1307. Demole glaubte mit sym. Dibromäthylen operirt zu haben; Anschütz hat aber (diese Berichte XII, 2075) die Unrichtigkeit der Ansicht nachgewiesen.

beobachtet wurde und darauffolgende Wiederabspaltung desselben sich in die Säureanhydride umwandeln:



bei einer solchen Annahme wäre es jedoch schwer zu erklären, warum neben den Säureanhydriden keine unveränderten Substitutionsproducte des Aethylenoxyds sich vorfinden und warum das durchgreifend gechlorte oder gebromte Aethylen bei der Oxydation intact bleibt. Der wirkliche Reactionsvorgang muss also ein anderer sein, und es drängt sich die Vermuthung auf, dass bei demselben, wie auch Demole hervorgehoben, eine wichtige Rolle dem Wasserstoff zukommt, denn oxydationsfähig erweisen sich, wie gesagt, nur diejenigen Derivate des Aethylens, in denen nicht alle Wasserstoffatome substituirt sind. Diese Rolle scheint mir in Folgendem zu bestehen: Unsymmetrisches Dibromäthylen z. B. ist, wie mir scheint, unfähig ein Sauerstoffatom zu addiren, strebt aber, sich mit OH und Br zu verbinden. Deshalb entzieht in Folge dieses Bestrebens und in Folge der Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff ein Molekül Dibromäthylen in Gemeinschaft mit dem Sauerstoff einem anderen Moleküle ein Atom Brom und ein Atom Wasserstoff und addirt auf diese Weise die Elemente der unterbromigen Säure.

Das Additionsproduct spaltet sich im Entstehungszustande in Bromacetyl bromid und Bromwasserstoff, von denen der letztere sich mit C_2HBr wieder zu Dibromäthylen verbindet ¹⁾:



¹⁾ Es ist leicht möglich, dass bei der Oxydation des Dibromäthylens in erster Linie eine moleculare Verbindung des letzteren mit Sauerstoffmolekülen entsteht, welche dann weiter in der angegebenen Richtung zersetzt wird. Auf die Möglichkeit der Entstehung solcher Verbindungen weisen die allbekanntesten Beobachtungen von Schönbein hin, z. B. dass Bittermandelöl aus der Luft erst Sauerstoff absorbirt und dann langsam zu Benzoesäure oxydirt wird, oder die gleiche von Fudakowski (diese Berichte VI, 106) constatirte Eigenschaft des Petroleumbenzins erst sich mit passivem Sauerstoff zu beladen und dann oxydirt zu werden.

Die besprochenen, von Demole entdeckten Reactionen sind überhaupt so interessant, dass sie zur weiteren Forschung einladen. Wahrscheinlich werden ebenso in complicirter Weise die Oxydationen der Olefine und der ungesättigten Alkohole in wasserfreien Medien verlaufen. Diesbezügliche Experimente sind bereits im Gange, zur Zeit kann ich aber nur mittheilen, dass z. B. Hexylen

In ähnlicher Weise kann die Oxydation des Tribromäthylens zu Dibromacetyl bromid erklärt werden, und es ist von dem entwickelten Standpunkte aus verständlich, warum nur die wasserstoffhaltigen Halogensubstitutionsproducte des Aethylens vom trockenen Sauerstoff oxydirt werden, während die durchgreifend halogenisirten, ganz in ähnlicher Weise wie Zink nach den Versuchen von Traube¹⁾ und Kohlenoxyd nach den Untersuchungen von Dixon²⁾ in Abwesenheit von Wasser unverändert bleiben.

Nach all dem Mitgetheilten ist es sehr wahrscheinlich, dass die ungesättigten Verbindungen weder in Gegenwart von Wasser, noch in wasserfreien Medien sich direct mit Sauerstoff zu Oxyden mehrwerthiger Radicale vereinigen, weshalb die directe Entstehung von Hydroxylverbindungen in meinen Versuchen kaum bezweifelt werden kann³⁾. Vom thermochemischen Standpunkte aus kann sogar die

oder Allylalkohol trocknes Kaliumpermanganat nicht auflösen und von demselben, sogar in der Siedehitze nicht verändert werden, dass die Oxydation aber sofort erfolgt, wenn man die genannten Verbindungen zu Lösungen von Permanganat in Aceton oder Essigsäureanhydrid hinzugeibt. Ob sich bei diesen Reactionen die Lösungsmittel betheiligen, welche Producte dabei entstehen und dergleichen bleibt noch zu erforschen.

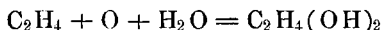
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1877.

²⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 310 und XIX, Ref. 157.

³⁾ Gegen diese Auffassung des Oxydationsprocesses sind bereits Einwendungen von zwei Seiten erhoben worden. Zunächst hat Hazura (Monatshefte für Chem. 1888, 471) die Unrichtigkeit derselben bewiesen zu haben geglaubt und zwar durch folgende Gründe. Er hat beobachtet, was übrigens A. Saytzeff viel früher gethan hat, dass bei der Oxydation ungesättigter Säuren mittelst Kaliumpermanganat in stärker alkalischen Lösungen bessere Ausbeuten an Oxysäuren erzielt werden, als in schwächer alkalischen. Von diesem günstigen Einflusse des Alkalis könne nun, wie er glaubt, meine Auffassungsweise keine Rechenschaft geben und sie sei deshalb unrichtig; die von A. Saytzeff aufgestellte Gleichung (Journ. für prakt. Chem. 1886, 300) erkläre dagegen den Vorgang richtig, denn gemäss derselben soll die Oxydation in zwei Phasen verlaufen, von denen die erste zur Bildung einer Glycidsäure führt, welche dann in der zweiten Phase, unter dem Einflusse des freien Alkali, Wasser addirt und in die correspondirende Polyoxysäure übergeht.

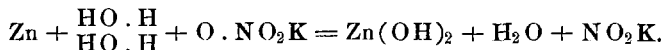
Wie unbegründet diese Speculationen sind, ist leicht einzusehen. Es ist klar, dass sie nur dann einen Werth hätten, wenn es sich constatiren liesse, dass in schwach alkalischen Lösungen, statt der Polyoxysäure, vorzüglich Glycidsäuren gebildet werden. Dies hat aber Hazura nicht nachgewiesen, und in Wirklichkeit entstehen, bei der Einwirkung des Permanganats auf ungesättigte Säuren, nur Oxysäuren und die Oxydationsproducte der letzteren, woraus gefolgert werden kann, dass der günstige Einfluss des Alkalis darin besteht, dass in seiner Gegenwart die primär entstehenden Oxysäuren, wahr-

Frage, warum eben Hydroxylderivate und keine Oxyde entstehen, beantwortet werden: es entstehen die ersteren, weil bei ihrer Bildung mehr Wärme frei wird, denn z. B. bei der Entstehung von Acetaldehyd aus Aethylen und Sauerstoff werden 33 Cal. entbunden, während bei der Umwandlung desselben Kohlenwasserstoffes gemäss der Gleichung



58.4 Cal. frei werden müssten.

Was nun die Weise, in welcher die Betheiligung des Wassers stattfindet, anbelangt, so können über dieselbe selbstverständlich verschiedene Ansichten geäussert werden. Früher, in meiner vorläufigen Mittheilung, stimmte ich der Voraussetzung von Traube zu, nach welcher bei autoxydativen Processen und bei der Oxydation von Zink in Gegenwart von Salpeter und Wasser letzteres dem oxydablen Körper seine Hydroxyle abtritt, während der Wasserstoff den passiven Sauerstoff resp. Salpeter reducirt:

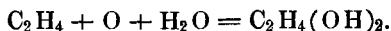


Diese Auffassung erscheint aber wenig begründet und kann durch eine viel einfachere ersetzt werden, welche ich bereits in der am 7. Januar stattgehabten Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft niedergelegt habe und welche derjenigen analog ist, welche zur Erklärung der von Demole entdeckten Reactionen gegeben ist. Es

scheinlich wegen Bildung basischer Salze, weniger leicht weiter oxydirt werden. Ebenso wenig beweisend ist auch das von Hazura angestellte Experiment mit Wasserstoffperoxyd.

Die andere Einwendung rührt von A. Einhorn (diese Berichte XXI, 3038) her. Dieser Forscher war bestrebt, die von ihm aufgestellte Structurformel für das Anhydroecgonin, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N})\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$, durch Oxydation vormittelst Kaliumpermanganat zu beweisen, erhielt aber dabei nicht die erwartete Dioxysäure, sondern Egonin. Statt aus diesen fehlgegriffenen Experimenten den Schluss zu ziehen, dass entweder dem Anhydroecgonin obige Formel nicht zukommt, oder dass diese Verbindung wegen des Einflusses der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$ bei der Oxydation sich anders verhält, als andere ungesättigte Verbindungen, erklärt Einhorn meine Auffassung des Oxydationsvorgangs der letzteren für unwahrscheinlich und stellt die Ansicht auf, dass bei der Oxydation anfangs Anlagerung von Wasser und dann erst Oxydation stattfindet, ohne in Betracht zu ziehen, dass von diesem Standpunkte aus z. B. das bei der Oxydation des Aethylens entstehende Aethylenglycol auf Kosten der Oxydation des Aethylalkohols sich bilden müsste! Es mag noch bemerkt werden, dass die Oxydation des Egonins zu Cocayloxyessigsäure in gleicher Weise mit der Regel, nach welcher sich Oxy Säuren oxydiren, im Widerspruche steht, weshalb diese Reaction nicht als ein Beweis für die Richtigkeit der von Einhorn vermutheten Structur des Egonins angesehen werden kann.

scheint mir nämlich, dass z. B. die Olefine unfähig sind, sich direct mit Sauerstoffatomen zu den Oxyden zweiwerthiger Radicale zu verbinden, ebenso wie ihnen die Fähigkeit abgeht, Wasser zu addiren, dass sie aber bestrebt sind, sich mit Hydroxylen zu verbinden. In Folge dieses Bestrebens und der Verwandtschaft von Sauerstoff zu Wasserstoff wird ein Molekül Wasser zersetzt und die hierbei entstehenden zwei Hydroxyle lagern sich an das Olefin an. Mit anderen Worten: die Olefine addiren gleichzeitig ein Atom Sauerstoff und ein Molekül Wasser:



In ähnlicher Weise, wie bei Oxydationen mit Permanganat von den ungesättigten Verbindungen die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixirt werden, addiren dieselben bei der Oxydation mit Salpetersäure Hydroxyle und Salpetersäurereste. So entsteht z. B. bei der Einwirkung des letzteren Oxydationsmittels auf Diallyloxyessigsäure, wie Boulitsch ¹⁾ gefunden, nicht die entsprechende Hydroxylverbindung, sondern der zugehörige Ester.

Warschau, den ^{15.}_{27.} November 1888.

618. Ludwig Wolff: Ueber einige Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Bromlävulinsäure entsteht, wie ich kürzlich mitgetheilt habe ²⁾, in guter Ausbeute Dimethylindol, und weitere Orientirungsversuche erlaubten damals schon den Schluss, dass das Diphenyldiisindol als Phenylindol aufzufassen sei, eine Vermuthung, die bald darauf durch E. Fischer und Schmitt ³⁾ ihre Bestätigung fand.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass gleich dem Anilin auch sonstige primäre aromatische Aminbasen sowie Monoäthylanilin auf Bromlävulinsäure unter Bildung von Indolen einwirken, die so in einfachster Weise und meistens in guter Ausbeute erhalten werden können. Da nun, wie erwähnt, das Einwirkungsproduct von Anilin und Brom-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 19, 37.

²⁾ Diese Berichte XXI, 123.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1071.