

Herren meine, vor etwa einem Jahre gleichfalls in diesen Berichten¹⁾ erschienene Abhandlung unbekannt geblieben ist, denn in derselben wurde dargethan, dass das Diallyl keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus zwei Isomeren besteht, deren Structur wahrscheinlich durch die Formeln

I. $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2$ und II. $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ auszudrücken ist. Diese Schlussfolgerung stützt sich auf die Beobachtung, dass bei der Oxydation des Diallyls mit neutraler Permanganatlösung in beträchtlicher Menge Essigsäure gebildet wird, welche nicht gut möglich aus dem Kohlenwasserstoffe (Formel I), für welchen das Diallyl gewöhnlich gehalten wird, entstehen kann, da analog dem letzteren constituirte Verbindungen, wie Aethylen, Allylalkohol und Diallylcarbinol²⁾, unter denselben Bedingungen keine Spur von dieser Säure geben. Einen noch exacteren Beweis hoffe ich durch das weitere Studium der beiden aus dem Diallyl gewonnenen viersäurigen Alkohole zu geben.

Es ist mir ferner sehr wahrscheinlich, dass auch die Isomerieverhältnisse zwischen den Tetrabromiden des Pyrrolylens oder des Piperylens in anderem Lichte erscheinen werden, sobald man erst die Einwirkung der neutralen Permanganatlösung, dieses vortrefflichen Mittels zur Bestimmung der Structur organischer Verbindungen, auf die beiden Kohlenwasserstoffe studirt hat.

Warschau, $\frac{4}{16}$. November 1889.

545. Moritz Traube: Zur Lehre von der Autoxydation (langsame Verbrennung reducirender Körper).

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch meine Darstellung³⁾ des gegenwärtigen Standes der Lehre von der Autoxydation sieht sich Hoppe-Seyler zu einer Entgegnung⁴⁾ veranlasst, welche auf die Streitfragen zwischen uns näher einzugehen vermeidet, dagegen zahlreiche Behauptungen bringt, die den Sachverhält von Neuem zu verwirren drohen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3343.

²⁾ Journ. der russ. phys. chem. Gesellschaft 21, 467.

³⁾ Diese Berichte XXII, 1496. Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass sich in meinen Mittheilungen (diese Berichte XXII, 1496—1531) mehrere sinnentstellende Druckfehler vorfinden, die auf S. 2386 berichtigt sind.

⁴⁾ Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2215.

Vor allem handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob, wie Hoppe-Seyler immer noch behauptet, nascirender Wasserstoff und reducirende Körper überhaupt bei Gegenwart von Sauerstoffgas kräftig oxydirend wirken.

Ich hatte quantitative Versuche¹⁾ gebracht, nach welchen der aus verdünnter Schwefelsäure und Zinkamalgam nascirende Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff Oxalsäure und Kohlenoxyd nicht oxydirt. Die von Hoppe-Seyler ventilirte Frage²⁾, ob bei Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Sauerstoff —O— oder —OH oder HO—O— entstehe, ist somit überflüssig; denn Oxydationen finden überhaupt nicht statt.

Und was antwortet Hoppe-Seyler? »Bezüglich der von Hrn. Traube geschilderten Versuche über die Oxydation des Kohlenoxyds und der Oxalsäure behalte ich mir spätere Mittheilungen vor. Einen irgend wesentlichen Einfluss auf die Deutung der geschilderten Vorgänge kann das specielle Verhalten dieser Stoffe gar nicht haben«.

Was er gegen die Versuche einzuwenden hat, giebt er nicht an, sucht also die Entscheidung der Streitfrage von Neuem hinauszuschieben. Ja, er behauptet sogar, ich hielte jene kräftigen Oxydationen für richtig und schriebe sie dem Wasserstoffhyperoxyd zu, während ich gerade durch die oben erwähnten Experimente von Neuem erwiesen hatte, dass sich Wasserstoffhyperoxyd auch bei Anwesenheit bradoxydabler³⁾ Körper bildet, letztere aber unverändert bleiben. Ueber diese Umkehrung des Sachverhalts, enthalte ich mich jeder weiteren Bemerkung und begnüge mich, festgestellt zu haben, dass Hoppe-Seyler sachliche Einwendungen gegen meine Versuche nicht vorzubringen weiss, nach welchen nascirender Wasserstoff bei Gegenwart von O₂ kräftige Oxydationen nicht bewirkt.

Wie kann auch eine Hypothese richtig sein, welche die den alltäglichen Erfahrungen Hohn sprechende Annahme macht, dass active Sauerstoffatome durch nascirenden Wasserstoff freigemacht werden könnten, ohne von diesem kräftig reducirenden Körper selbst sofort in Beschlag genommen und unwirksam gemacht zu werden!!

Die vom Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von O₂ bewirkten kräftigen Oxydationen schreibt Hoppe-Seyler immer noch dem nascirenden Wasserstoff zu, obgleich sie unter Mitwirkung des Palladiums geschehen. Ich führe hier nur die Versuche mit Kohlenoxyd an. Dieses wird durch Palladiumwasserstoff⁴⁾ und O₂

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1507.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2215.

³⁾ Diese Berichte XVI, 463.

⁴⁾ Baumann, Zeitschr. für physiolog. Chem. V, 244.

oxydirt, während es durch Zink¹⁾ und Wasser oder durch Zink-amalgam²⁾ und verdünnte Schwefelsäure, oder durch Kupfer³⁾ und verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von O₂ nicht oxydirt wird. In allen 4 Fällen entsteht Wasserstoffhyperoxyd, welches jedoch nur im ersten Falle, wo Palladium zugegen ist, oxydirend wirkt. Und wie verhält sich Hoppe-Seyler diesen und zahlreichen andern Versuchen⁴⁾ gegenüber? Er sagt⁵⁾: »Da man die chemischen Verhältnisse dieser Uebertragung nicht kennt, heisst dies so viel, als die Sache selbst in ein tiefes Dunkel versinken zu lassen«. Für ihn sind also Thatsachen, so lange sie nicht erklärt sind, nicht vorhanden, und indem ich feststelle, dass er auch hier sachliche Einwendungen gegen meine Versuche nicht zu erheben weiss, halte ich auch die Streitfrage betreffs des Palladiumwasserstoffs für erledigt. Die Oxydationswirkungen dieses Körpers können nicht dem nascirenden Wasserstoff zugeschrieben werden, da das Palladium mitwirkt.

Auch in Bezug auf die dritte wesentliche Streitfrage, in welcher Weise das von Schoenbein in zahlreichen Autoxydationsprocessen aufgefundenene Wasserstoffhyperoxyd entsteht, giebt Hoppe-Seyler jetzt eine bestimmte Erklärung nicht ab. Seine Ansicht⁶⁾ hatte er in zwei Sätzen ausgesprochen. Satz I lautet: »Sowie das freiwerdende Wasserstoffatom, wird auch das (durch dasselbe freigemachte) Sauerstoffatom nicht frei bleiben können, sondern wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfindet entweder Wasserstoffhyperoxyd oder O₃ mit Wasser oder indifferenten Sauerstoff bilden.«

Satz II lautet: »Das von Schoenbein entdeckte Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln von Zink- oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann gleichfalls kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs«. Diese beiden Sätze (ein Experiment dazu hat er nicht gemacht) sind die einzigen Leistungen Hoppe-Seyler's in diesem Gebiete⁷⁾. Beide Sätze sind falsch, weil reducirende Körper nicht oxydirend wirken, und weil

1) Traube, diese Berichte XVI, 128.

2) Diese Berichte XXII, 1504.

3) Diese Berichte XVIII, 1889.

4) Diese Berichte XXII, 1503—1506.

5) Diese Berichte XXII, 2218.

6) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chem. II, 24 und 25.

7) Hoppe-Seyler hielt überhaupt das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in den Autoxydationsprocessen für ganz nebensächlich. (Diese Berichte XVI, 118.)

Wasserstoffhyperoxyd, das durch Sauerstoffatome sofort zerstört wird, nicht durch deren Einwirkung entstehen kann.

Meine aus Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen lauten¹⁾: »Durch reducirende Körper werden bei ihrer Autoxydation nicht die Moleküle des Sauerstoffs, sondern des Wassers zerlegt und Wasserstoffhyperoxyd entsteht, indem sich Wasserstoff aus dem zerlegten Wasser dem Sauerstoffmolekül zuaddirt. Sämmtlicher Sauerstoff geht in Wasserstoffhyperoxyd über, das in einem zweiten Process durch den reducirenden Körper fast gänzlich wieder zerstört wird. Wasserstoffhyperoxyd ist kein Neben- sondern ein nothwendiges Zwischenproduct«, das, entgegen dem Satz I Hoppe-Seyler's, auch bei Gegenwart oxydabler Körper auftritt.

Hoppe-Seyler hat schon vor Jahren dieser Erklärung im wesentlichen zugestimmt²⁾ mit den Worten: »Traube hat darin wohl recht, dass Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung von Wasserstoff in stat. nasc. auf den Sauerstoff der Luft zuerst gebildet wird«, so dass auch die Streitfrage über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds als erledigt anzusehen ist³⁾.

Hoppe-Seyler behauptet⁴⁾, er habe (s. seinen Satz II) die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs bereits vor mir ausgesprochen. Ich habe schon früher entgegnet⁵⁾, dass er unter Reduction Entziehung von Sauerstoff, ich dagegen Addition von Wasserstoff verstanden habe und füge mit Uebergang seiner auch hier ausweichenden Antwort⁶⁾ noch folgendes hinzu:

Der Satz II, auf welchen allein er sich berufen kann, ist nicht nur, wie bereits erwiesen, dem Inhalt nach falsch, sondern auch in seiner Fassung. Durch Reduction nämlich, wie sie von Hoppe-Seyler verstanden wird, d. h. durch Entziehung von Sauer-

1) Diese Berichte XXII, 1499, 1502.

2) Diese Berichte XVI, 1924.

3) Im Widerspruch mit dieser Zustimmung sagt Hoppe-Seyler jetzt (diese Berichte XXII, 2216): »die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds aus Wasserstoff in stat. nasc. kann man auffassen als $H_2O + -O-$ oder als $H-O-O- + -H$. Beides kommt auf dasselbe hinaus, ich habe beide Fälle als möglich hingestellt«. Wann und wo, ob vor oder nach Erscheinen meiner Arbeiten, die letztere Gleichung von ihm aufgestellt wurde, giebt er nicht an. Jedenfalls sind beide Gleichungen falsch. Reducirende Körper erzeugen, wie erwiesen, mit O_2 weder $-O-$ noch $H-O-O-$.

4) Diese Berichte XVI, 1924.

5) Diese Berichte XXII, 1516.

6) Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2219.

stoff kann aus O_2 selbstverständlich nur ein Sauerstoffatom entstehen. In der That bezeichnet Hoppe-Seyler das Sauerstoffatom wiederholt¹⁾ als reducirten Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist bei ihm oxydirtes Wasser. Und man kann doch wahrlich nicht einen Namen gleichzeitig zwei Körpern: Wasserstoffhyperoxyd und Sauerstoff geben. Es entsteht also nach Hoppe-Seyler Wasserstoffhyperoxyd nicht durch »eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs« — diesen unzutreffenden Ausdruck hatte er nur der Kürze wegen gebraucht — sondern durch Oxydation von Wasser mittelst reducirten Sauerstoffs. Da nun einerseits reducirende Körper den indifferenten Sauerstoff nicht zu $-O-$ reduciren, andererseits Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser entsteht, so kann Hoppe-Seyler höchstens den Anspruch erheben, eine gänzlich falsche Ansicht ausgesprochen zu haben, nicht aber, dass ich mich seiner Ansicht angeschlossen hätte.

In meinen elektrolytischen Versuchen²⁾ über den an der Kathode nascirenden Wasserstoff hatte ich nachgewiesen, dass derselbe in der That mit Sauerstoff zunächst quantitativ in Wasserstoffhyperoxyd übergeht, das erst in einem zweiten Process zu Wasser reducirt wird. Wasserstoffhyperoxyd ist also zweifellos ein Zwischenproduct. Diese Beobachtungen erklärt Hoppe-Seyler³⁾ lediglich als »nothwendige Folge« seines — (falschen) Satzes I, dem er selbst⁴⁾ früher keine Bedeutung beigelegt hatte!!

Mit der Bemerkung⁵⁾ »in dem Umstande, dass der elektrolytisch nascirende Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bildet, glaubt Hr. Traube einen Beweis zu finden, dass derselbe nicht ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als das Wasser sei. Da jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom aus dem Wasserstoffhyperoxyd indifferenten Sauerstoff bilden muss, ebenso wie Permanganat oder andere stark oxydirende Substanz, ist das Fehlen des Wasserstoffhyperoxyds hier nicht wunderbar« widerlegt Hoppe-Seyler seinen eigenen Satz I, indem er nachweist, dass durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Wasser Wasserstoffhyperoxyd nicht entstehen kann.

1) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chem. II, 22 und 24 und Physiol. Chemie (Lehrbuch) 1881, 127, »... so bleibt vom Molekül O_2 ein Atom übrig. Der Sauerstoff ist also reducirt«.

2) Sitzungsber. d. Berl. Acad. d. Wissensch. (1887), 1041.

3) Diese Berichte XXII, 2217.

4) Diese Berichte XVI, 118.

5) Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2217.

Er widerlegt damit aber auch seine Hypothese über Sauerstoff-Activirung überhaupt; denn da, wie er richtig bemerkt, Wasserstoffhyperoxyd durch jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom zerstört wird, so schliesst die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd die Anwesenheit von Sauerstoffatomen aus¹⁾, und es kann in den Autoxydationsprocessen, wo Wasserstoffhyperoxyd thatsächlich auftritt, eine Abspaltung von Sauerstoffatomen aus O₂ nicht stattfinden²⁾. Ich glaube die Discussion mit Hoppe-Seyler über Autoxydationen nunmehr schliessen zu dürfen.

Breslau, im November 1889.

546. K. Bieler und B. Tollens: Ueber das Fucosol.

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem uns leider erst eben zugegangenen Hefte der »Comptes rendus« vom 7. October 1889 (Bd. 109, S. 571) findet sich eine Mittheilung von Hrn. Maquenne über das Fucosol, welche uns veranlasst, darauf hinzuweisen, dass wir eine ähnliche seit längerer Zeit vorbereitete³⁾ Untersuchung ausführen, und dass wir die im Sommer 1889 erhaltenen Resultate in der Sitzung der Göttinger chemischen Gesellschaft vom 16. Juli mitgetheilt haben, worüber in der Chemiker-Zeitung⁴⁾ vom 20. Juli 1889, also mehr als 2 Monate vor Maquenne's Mittheilung⁵⁾ folgendermassen referirt worden ist:

¹⁾ Traube, diese Berichte XVIII, 1887.

²⁾ Auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxydes, die Hoppe-Seyler als neues Streitobject aufwirft, komme ich, wie bereits (diese Berichte XXII, 1528) erwähnt, in besonderer Mittheilung zurück. Einstweilen nur die Bemerkung, dass ich die mir von ihm zugeschriebene Formel H—O = O—H nirgend aufgestellt habe und von Andern auch richtig verstanden worden bin. Andere nebensächliche, meist ebenfalls nicht zutreffende Bemerkungen Hoppe-Seyler's glaube ich unberücksichtigt lassen zu dürfen.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 232.

⁴⁾ Chemiker-Zeitung 13. (1889) No. 58, 956.

⁵⁾ Nach dem Hefte 10 des »Bulletin de la Soc. chim.« vom 20. November hat Maquenne am 26. Juli der Soc. chim. eine vorläufige Mittheilung über »Furfurol« und »Methylfurfurol« gemacht.