

ziehen. Erhitzt man dagegen Nicotin mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150—170°, so tritt Veränderung ein. Die Natur der entstandenen Producte ist jedoch von uns noch nicht aufgeklärt.

Fügt man zu mit verdünnter Natronlauge versetztem Nicotin Benzoylchlorid, so scheidet sich ein bald erstarrender, bei 48° schmelzender Körper aus, der nichts anderes als Benzoësäureanhydrid ist, wie durch die Analyse bestätigt wurde. Uebrigens sei beiläufig erwähnt, dass auch das Oxynicotin $C_{10}H_{12}N_2O$ unter gleichen Bedingungen mit Benzoylchlorid keine Verbindung eingeht. Dagegen erhält man Reactionsproducte, wenn auch anscheinend keine Benzoylverbindungen des Nicotins selbst, wenn man Benzoylchlorid in der Kälte oder in der Wärme des Wasserbades auf Nicotin einwirken lässt. So weit unsere Erfahrungen reichen, sind die hierbei entstehenden Producte verschieden von dem Additionsproduct von 2 Mol. Benzoylchlorid und Nicotin, welches nach Will entsteht, wenn die beiden Substanzen in ätherischer Lösung mit einander vermischt werden. Wir hoffen, bald darüber berichten zu können.

7. W. Markownikoff: Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner.

(Eingegangen am 16. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem erschien eine Mittheilung von Hrn. G. Wagner¹⁾ über eine interessante Anwendung der Hydroxyilirungsmethode mittelst Permanganat auf zwei Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, auf das Camphen und das Limonen. Die Reaction zwischen Permanganat und ungesättigten Verbindungen ist schon in zahlreichen Fällen angewandt worden, und die Chamäleonlösung hat sich neben dem Brom einen Platz als qualitatives Reagens zum Nachweis von doppelten Bindungen errungen; allein über die bei dieser Reaction stattfindenden Prozesse, über den Chemismus der Reaction waren wir im Dunkeln, bis neulich Hr. Lwoff den Weg zur rationellen Erforschung dieser Frage zeigte.

Ich las mit grossem Interesse Hrn. Wagner's theoretische Auseinandersetzungen über diesen Punkt und sah zu meinem Erstaunen, dass mir dort Ansichten zugeschrieben werden, die ich nie geäussert

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2307.

habe, und dass überhaupt die ganze theoretische Seite der Frage in einer Weise beleuchtet wird, die keineswegs der Wirklichkeit entspricht.

Hr. Wagner schreibt: »Hr. Markownikoff nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise.« Da es den Anschein hat, als stütze sich dieses in so schroffer Form ausgesprochene Urtheil auf meine Aeusserungen in einer Publication¹⁾, die im Journal der russischen Phys. Chem. Gesellschaft erschienen ist und deshalb fast dem gesammten Leserkreise der Berichte nicht zugänglich ist, sehe ich mich veranlasst, auf die unrichtige Auffassung meiner Worte von Seiten Hrn. Wagner's hinzuweisen und zugleich einige andere Berichtigungen zu machen. Die erwähnte Publication ist in den Sitzungsberichten²⁾ der chemischen Section der Moskauer Naturforschergesellschaft erschienen und bildet ein kurzes Resumé einer ziemlich umfangreichen Mittheilung, die ich der Section am 4./16. Mai 1889 unter dem Titel »Die Naphtenabkömmlinge im allgemeinen System der organischen Verbindungen« machte. In den Sitzungsberichten heisst es in wörtlicher Uebersetzung: »so erscheinen die Terpene oder Camphene als die Repräsentanten der dritten isologen Reihe der Naphtene, in welche sie bei der Reduction leicht übergehen.« Offenbar handelt es sich hier nicht um das krystallinische Camphen, dessen Structur Wagner discutirt, sondern um die Camphene im weiteren Sinne des Wortes³⁾, wie Berthelot, wenn ich nicht irre, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ zu nennen vorgeschlagen hat, und zwar aus dem Grunde, weil die von ihm erhaltenen krystallinischen Isomeren, die er Camphene nannte, eine beständigere Form repräsentirten, in die, wie man damals annahm, sich alle übrigen Isomeren überführen liessen. Die allgemeinen chemischen Beziehungen der nunmehr ziemlich umfangreichen Klasse der Naphtene besprechend, konnte ich mich schon wegen des Umfanges des Materiales nicht in Einzelheiten einlassen und habe weder in der citirten Publication, noch im mündlichen Vortrage die Frage nach der Structur des krystallinischen Champhens berührt. In meiner Mittheilung wies ich nur auf den Umstand hin, dass unter den Naphtenen (oder Polymethylenen) diejenigen, die den Ring aus sechs Kohlenstoffatomen enthalten, die ersten Glieder der Reihen C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} sind, deren letztes Glied die Benzolreihe C_nH_{2n-6} ist. Der die Terpene berührende Passus lautet in den Sitzungsberichten folgendermassen:

1) Journ. d. russ. Phys. Chem. Ges. XXI, 1306.

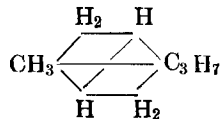
2) Diese Sitzungsberichte werden im Journal der russ. Phys. Chem. Ges. gedruckt.

3) Siehe Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie II, 464.

»Der Autor hält es jedoch für angezeigt, dem Namen »Terpene« eine allgemeine Geltung zu geben, und schlägt vor, unter diesem Namen alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} , die einen beliebigen geschlossenen Ring besitzen, zu begreifen. Die heutigen Terpene stellen bloß einen speciellen Fall der Isomerie eines Gliedes $C_{10}H_{16}$, als eines Homologen in den isologen Reihen, die sich von den Naphtenen par excellence ableiten, dar.«

Ich halte es noch für möglich, in den genauer untersuchten Terpenen die Existenz zweier doppelter Bindungen anzunehmen, da die Versuche über die Unfähigkeit der Pinene, mehr als zwei einatomige Gruppen aufzunehmen, erst einer eingehenden Prüfung unter möglichst verschiedenen Bedingungen unterzogen werden müssen, weil »die scheinbare Atomigkeit der Terpene nicht nur von der Anzahl der doppelten Bindungen, sondern auch von der Structur des Moleküls abhängig ist.« Die Untersuchungen von Tilden und Stobukazeff zeigen, dass unter gewissen Bedingungen die zweiatomigen Pinene vier Atome Brom addiren können. Man muss auch im Auge behalten, dass die Pinene ebenso wie die Limonene vier Atome Wasserstoff mittelst Jodwasserstoff aufnehmen.

In der von mir vorgeschlagenen Klassifikation, die nur die genetischen Beziehungen im Auge behält, würde auch ein Terpen, das gar keine doppelten Bindungen enthält, z. B.



sich leicht einreihen lassen.

Ueber den Uebergang von den Kohlenwasserstoffen, die heutzutage als Terpene bezeichnet werden, zur Benzolreihe heisst es in den Sitzungsberichten: »Es ist schwierig, jetzt zu entscheiden, ob hier ein einfacher Uebergang aus einer isologen Reihe in die andere, wie es die Benzolformel Kekulé's ausdrückt, stattfindet, oder dieser Uebergang von einer tieferen Veränderung der inneren Bindungen der Kernkohlenstoffatome begleitet wird.« Hierzu bemerke ich heute: dasselbe lässt sich auch von der Ueberführung der Naphtilene in Terpene sagen. Unter gewissen Versuchsbedingungen und bei einer gewissen Structur des Naphtilens C_nH_{2n-2} , kann sich ein Terpen bilden, das sich gegenüber den sogenannten Additionsreagentien verhältnissmässig beständig zeigt; z. B. wäre es denkbar, so ein Terpen zu erhalten, das bloß ein Molekül HCl addirt.

Ebensowenig berechtigt sind die Aeusserungen Wagner's gegen Lwoff. Die ersten eingehenden Untersuchungen, die auf die Möglichkeit hinweisen, zwei Hydroxylgruppen an ungesättigte Körper zu

addiren, rühren bekanntlich von A. Saitzeff und seinen Schülern her. Derselbe macht auch den ersten Versuch einer rationellen Erklärung dieser Reaction. Darauf benutzen andere Chemiker, darunter hauptsächlich Herr Wagner, diese Reaction, bis eine Auffassung ihres Ganges von Herru Lwoff gegeben wurde.

Die Notiz Lwoff's und die ersten Experimentaluntersuchungen zur Stütze seiner Hypothese erschienen sofort nach der Publication (in russischer Sprache) der interessanten Untersuchungen Wagner's über die Bildung der mehratomigem Alkohole und sind offenbar durch den Umstand hervorgerufen worden, dass Hr. Lwoff Wagner's theoretische Erklärung der Reaction für unzureichend hielt, eine Ansicht, deren Berechtigung man nicht leugnen kann. Obgleich Hr. Wagner von der Auffassung Lwoffs erklärt, sie stütze sich auf unbewiesene Hypothesen, und man überhaupt aus der Darstellung Wagner's schliessen kann, Lwoff habe eine ursprünglich von Wagner ausgesprochene Idee ungeschickt angewandt, so kann doch jeder unbefangene Beobachter nicht im Zweifel darüber bleiben, dass Lwoff seine Ansichten selbstständig formulirt hat¹⁾, dass dagegen der von Wagner angegebene Gang der Oxydation des Aethylens mit Salpetersäure zu Aethylenglycol nichts anderes ist als die Anwendung der Ideen Lwoff's auf die Reaction mit Salpetersäure. Lwoff nimmt an, die freie Uebermangansäure wirke wie $MnO_2 \cdot O \cdot OH$ und Wagner nimmt für Salpetersäure allem Anschein nach $NO \cdot O \cdot OH$ an, obgleich er übrigens diese Formel nicht schreibt. So giebt Wagner jetzt auch zu, dass der Rest MnO_3 im Entstehungsmomente als MnO_2O reagiren kann. Diesen Rest sehen wir aber bei Lwoff für Mangansäure bei der Reaction angeführt. Es scheint mir, dass die Erklärung Lwoff's mehr Analogiefälle für sich hat als alle anderen und der Wahrheit am nächsten kommt.

Was die Meinung Wagner's anbetrifft, die Chamäleonlösung sei dem Brom zum Nachweis der doppelten Bindungen vorzuziehen, so meine ich, dass man zur Entscheidung einer solchen Frage für jeden einzelnen Fall möglichst viele Reactionen in Betracht ziehen muss, begnügt man sich jedoch blos mit der Wahl einer einzigen, so kann man zu irrthümlichen Schlüssen gelangen.

Moskau, 29. November 1890.
11. December

¹⁾ Allerdings wird der deutsche Leser, dem Lwoff's Originalmittheilung nicht zugänglich ist, nach Durchlesen von Wagner's Abhandlung wohl zur entgegengesetzten Ansicht gelangen.