

behandelt, und schliesslich die tertiären Basen fractionirt. Der bei 63–66° siedende Theil wurde zur Herstellung des Goldsalzes verwendet. Auch dieses Salz krystallisirt in kurzen starken Nadeln, und ist ziemlich löslich in Wasser. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_3NCH_3.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au 46.08	46.03 pCt.

Ich bin damit beschäftigt, weitere Identitätsnachweise für die beiden, auf verschiedenem Wege gewonnenen Basen beizubringen, und denke dies besonders durch die kristallographischen Eigenschaften der Platinsalze zu erreichen.

272. G. Wagner: Entgegnung auf Hrn. W. Markownikoff's Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In dem ersten Hefte der Berichte dieses Jahrganges, S. 67, ist ein gegen mich gerichteter Aufsatz von Hrn. W. Markownikoff erschienen. In diesem Aufsätze werden mir verschiedene Vorwürfe gemacht und wird mir jede Betheiligung an der Ausarbeitung der Anschauungen betreffs der Oxydation ungesättigter Verbindungen abgesprochen.

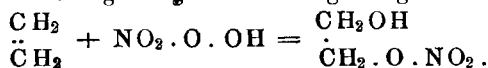
Vor Allem wird mir von Hrn. W. Markownikoff vorgeworfen, seine Publication, die im Journal der R. Phys. Chem. Gesellschaft erschienen ist, unrichtig aufgefasst zu haben. Zur Bestätigung dieses Vorwurfs führt er verschiedene Citate aus der betreffenden Publication an, welche die Unrichtigkeit meiner Aeusserung: »Hr. Markownikoff nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise«, beweisen sollen. Merkwürdiger Weise übergeht er aber mit Stillschweigen gerade diejenige Stelle, welche mich zu jener Aeusserung veranlasst hat. Dieselbe lautet in wörtlicher Uebersetzung wie folgt: »Indem Markownikoff in den genauer untersuchten Terpenen den Kern C_6 annimmt, hält er es für wissenschaftlich strenger, in denselben die Existenz von zwei Paaren doppelter Kohlenstoffbindungen anzuerkennen. Die Unfähigkeit einiger Terpene, mehr als zwei einatomige Gruppen oder Atome zu addiren, ist noch einer Prüfung für alle möglichen Fälle bedürftig. Aber selbst, wenn man diese Erscheinung für eine streng bewiesene Thatsache anerkennt, ist es nicht schwer, dieselbe zu erklären, da es unter den

Isologen der Paraffine Verbindungen giebt, welche Haloide in Mengenverhältnissen, die ihrer ungesättigten Natur entsprechen, nur schwer und, unter gewissen Bedingungen, gleichsam sogar garnicht addiren. Mit einem Wort: Die scheinbare Atomigkeit der Terpene ist nicht nur von der Anzahl der doppelten Bindungen, sondern auch von der Structur des Moleküls abhängig. Der Autor hält es nicht für möglich, das Gesetz von Brühl sich zur Richtschnur zu nehmen. So erscheinen die Terpene oder Camphene als die Repräsentanten der dritten isologen Reihe der Naphtene, in welche sie bei der Reduction leicht übergehen«.

Aus diesen Citaten ist zu ersehen, dass Markownikoff selbst in solchen Terpenen, von denen man für bewiesen hält, dass sie nur zwei einatomige Gruppen addiren können, und deren spezifisches Brechungsvermögen mit dem Vorhandensein nur einer Aethylenbindung übereinstimmt, zwei solche Bindungen annimmt. Zu den genauer untersuchten Terpenen dieser Art gehört aber vor Allem Camphen, folglich konnte es selbst dann, wenn Hr. Markownikoff den Namen »Camphene« nicht gebraucht hätte, keinem Zweifel unterliegen, dass er unter den von ihm besprochenen Terpenen auch das krystallinische Camphen gemeint hatte.

Was die Auffassung des Reactionsanges der Oxydation ungesättigter Verbindungen anbeht, so sollen sich nach Markownikoff an der Ausarbeitung derselben bloss die HH. Saytzeff und Lwoff theilhaft haben, während der wirkliche Entwicklungsgang derselben der folgende war. Hr. Saytzeff nahm bekanntlich an, der Entstehung der Dioxystearinsäuren bei der Oxydation der Oel- und Elaidinsäure gehe die Bildung der entsprechenden Glycidsäuren voran. In meinen Abhandlungen wurde aber als wahrscheinlich hingestellt, dass bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen eine directe Anlagerung von Sauerstoff nicht stattfindet, und dass als erste Oxydationsproducte die Hydroxylverbindungen selbst oder deren Ester zu betrachten sind¹⁾.

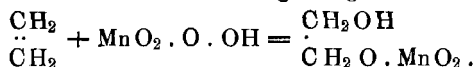
Die Entstehung der bei Oxydationen mit Salpetersäure beobachteten Ester, welche vor mir, ebenso wie diejenige der Hydroxylverbindungen für einen secundären Process gehalten wurde²⁾, interpretirte ich durch die Voraussetzung, dass aus der Salpetersäure die Elemente der Ubersalpetersäure $\text{NO}_2 \cdot \text{O}$ und OH entstehen, welche sich sodann an die ungesättigte Verbindung anlagern:



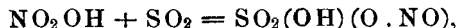
¹⁾ Diese Berichte XXI, 3358—3360.

²⁾ Balitsch, Journ. für prakt. Chem., N. F., 39, 87.

Hr. Lwoff hat dann in einer kurzen Notiz sich dafür ausgesprochen¹⁾, dass auch bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat direct Ester gebildet werden. Die Bildung der letzteren erklärt er in der Weise, dass aus dem Permanganat unter dem Einflusse des Wassers Permangansäure, welche nach ihm die Constitution $\text{MnO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ haben soll, entsteht und sich dann an die ungesättigte Verbindung anlagert:



Die Gründe, welche meiner Ansicht nach gegen diese Auffassung, deren nahe Verwandtschaft mit der meinigen, die Oxydation mit Salpetersäure betreffenden wohl jedem unbefangenen Leser unverkennbar erscheint, sprechen, habe ich in diesen Berichten XXIII, 2307, bereits dargelegt. Ebendasselbst sind auch kurz die Motive angeführt, welche mich zu der jetzigen Annahme, die Oxydation werde nicht durch Untersalpetersäure, sondern durch die Salpetersäure selbst bewirkt, veranlasst haben. Es würde unnöthig sein, auf dieselben zurückzugehen, wenn Hr. Markownikoff aus ihnen nicht den folgenden Schluss gezogen hätte: »Wagner nimmt für Salpetersäure allem Anschein nach $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ an«. Diese Aeusserung Markownikoff's klingt sehr sonderbar, denn, wenn ich der von Lwoff aufgestellten Formel der Permangansäure entgegentrat, konnte ich doch wohl nicht eine gleiche Formel der Salpetersäure beilegen. Ich nahm ganz im Gegentheil an, dass der Salpetersäure die normale Structur $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ zukommt, dass aber der Rest NO_2 im Entstehungsmoment sich entweder als $\text{N}:\text{O} \cdot \text{O}$ oder NO_2 verhalten kann. Zu Gunsten der Möglichkeit dieses zweifachen Verhaltens können verschiedene Thatsachen angeführt werden: so entstehen bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodüre Nitroverbindungen und Salpetersäureester; die Salpetersäure liefert gleichfalls nicht nur Nitroverbindungen, sondern auch solche Körper, in denen die Gruppe $\text{NO} \cdot \text{O}$ enthalten ist, es wird nämlich bei dem Bleikammerprocesse nach Lunge Nitrosylschwefelsäure gebildet



und ebenso nach Kekulé²⁾ aus Aethylen - Aethylnitritnitrat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO})(\text{ONO}_2)$; Stickstoffperoxyd NO_2 geht leicht in die Verbindung N_2O_4 , welcher, da sie mit Wasser (in der Kälte) salpetrige Säure und Salpetersäure liefert, bekanntlich die Constitution $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ beigelegt wird, über und wird ebenso leicht aus derselben regenerirt.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys. Chem. Gesellsch. 21, 350. Experimentaluntersuchungen zur Stütze von Lwoff's Hypothese, von denen Hr. Markownikoff spricht, sind bis jetzt, obwohl seit der Publication bereits 2 Jahre verstrichen sind, noch nicht erschienen.

²⁾ Diese Berichte II, 329.