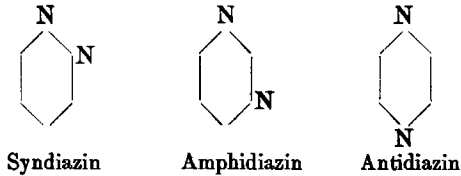


wird durch den Namen »Furazan« ebenso wenig ausgedrückt, als die nahe Beziehung zum »Osotriazol«; wohl aber erkennt man dieselbe sofort durch die Bezeichnungen Synazoxazol und Synazimidazol.

Während die stellungsisomeren Fünfringe durch »Syn« und »Amphi« unterschieden werden können, bestehen die stellungsisomeren Sechsringe in den drei Formen der Syn-, Amphi- und Anti-azine, was z. B. ohne weiteren Commentar durch folgende Formeln der drei Diazine verdeutlicht wird:



Zürich, im October 1891.

561. Georg Wagner: Zur Oxydation aromatischer Verbindungen mit der Seitenkette C_3H_5 .

Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die soeben erschienene Untersuchung von F. Tiemann¹⁾ »Ueber Oxydationsproducte des Safrols« giebt mir zu den folgenden Bemerkungen Anlass.

In einer²⁾ von meinen, vor etwa 3 Jahren erschienenen Abhandlungen, in denen gezeigt wurde, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole, welche Aethylenbindungen enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat mehrsaurige Alkohole liefern, habe ich hervorgehoben, dass letztere auch von anderen Forschern unter den Oxydationsproducten beobachtet, aber als solche nicht erkannt worden sind. So sprach ich unter Anderem die Vermuthung aus, die von Schiff³⁾ bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat erhaltene, bei 59° schmelzende, krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ sei das dem Safrol entsprechende Glycol.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2879.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3355.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1935.

Zugleich habe ich auch auf die Unvereinbarkeit der von Schiff bei dieser Oxydation beobachteten und später von Poleck¹⁾ bestätigten Bildung von Propionsäure mit der Structur des Safrols, $C_6H_3(O_2CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, hingewiesen. Dieser Hinweis hat Poleck²⁾ zu einer Wiederholung seiner Versuche bewogen, wobei er zu dem Schlusse kam, dass bei besagter Oxydation keine Propionsäure, sondern Essigsäure gebildet wird. Die Entstehung der letzteren auf Kosten der Seitenkette $CH_2 \cdot CH : CH_2$, war wohl denkbar, es musste aber dann angenommen werden, dass der Oxydation eine Anlagerung von Wasser, wodurch die Verbindung $\overset{1}{CH_2} \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ entstehen könnte, vorangeht. Es war nun interessant zu prüfen, ob diese Anlagerung von Wasser unter den von mir gewöhnlich eingehaltenen Oxydationsbedingungen, da dieselben in den bisher untersuchten Fällen nicht beobachtet wurde, stattfindet, und ob meine Vermuthung über die Natur der oben erwähnten, von Schiff gewonnenen Verbindung richtig wäre.

Aus diesen Gründen habe ich Fräulein Bouschmakin veranlasst, die Oxydation des Safrols in der Kälte mit einprocentiger Permanganatlösung durchzuführen. Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind bereits in dem Protocoll³⁾ der am 18./30. Mai dieses Jahres stattgehabten Sitzung der physico-chemischen Section der Naturforschergesellschaft an der Universität Warschau in der nachstehenden Fassung zum Drucke gekommen:

»Safrol giebt bei der Oxydation mit einprocentiger Permanganatlösung in der Kälte als Hauptproduct das ihm correspondirende Glycol (aus 100 g ca. 70 g), welches aus Aether in prismatischen Nadeln vom Schmp. 78^o,5 krystallisirt. Die Zusammensetzung dieses Glycols ergibt sich aus den folgenden analytischen Daten:

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	61.22	61.46	61.15	61.15	60.87 pCt.
H	6.12	6.18	—	6.24	6.28 »

und seine Glycolnatur aus der Fähigkeit mit Essigsäureanhydrid den unter 90 mm Druck bei 262^o ganz constant siedenden Ester von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_6$ zu geben:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	60.00	59.96	59.88 pCt.
H	5.74	5.64	5.71 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1094.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2861.

³⁾ *Compte rendu de la séance de la section de physique et de chimie de la Société des naturalistes à l'Université Imperiale de Varsovie 1891, No. 2.*

Ausser dem Glycol entstehen bei der Oxydation des Safrols: Piperonal, Piperonylsäure, Ameisensäure und andere Säuren, deren Untersuchung noch bevorsteht.*

Diesem Referate ist jetzt noch beizufügen, dass unter den Oxydationsproducten Essigsäure sich nicht constatiren liess, dafür aber eine Säure von denselben Eigenschaften, wie die von Tiemann als α -Homopiperonylsäure bezeichnete, aufgefunden wurde, und dass die Beobachtungen von Fräulein Bouschmakin über die Löslichkeitsverhältnisse des Glycols von den Angaben Tiemann's abweichen. Nach Tiemann soll nämlich das Glycol leicht in siedendem Wasser und Aether, schwerer in Alkohol und Benzol löslich sein, während Fr. Bouschmakin gefunden hat, dass das Glycol von siedendem Aether ca. 4—5 Mal schwerer als von kaltem Alkohol (96 pCt.) aufgenommen wird.

Aus dem Angeführten ist zu ersehen, dass Fr. Bouschmakin die Priorität in der Aufklärung des Oxydationsverlaufs des Safrols zukommt.

Alsdann erlaube ich mir über die folgenden, noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen mitzuthemen.

1. Fräulein Bouschmakin hat bei der Oxydation des Iso-safrols ein bei 101—102° schmelzendes, aus Aether in derben schönen Prismen krystallisirendes, mit dem soeben beschriebenen isomeres Glycol erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	61.22	61.22 pCt.
H	6.12	6.10 »

2. Woitossewitsch hat gefunden, dass Methyleugenol bei der Oxydation in fast theoretischer Menge das Glycol $C_8H_8(OCH_3)_2 \cdot CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$ liefert. Dasselbe krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln vom Schmp. 68—69°:

	Berechnet		Gefunden	
C	62.26	62.09	61.89	62.23 pCt.
H	7.55	7.63	7.69	— »

und giebt den Essigsäureester von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_6$, welcher unter 111 mm Druck bei 248° unter 35 mm Druck bei 248° siedet und eine schwerbewegliche Flüssigkeit vorstellt:

	Berechnet	Gefunden	
C	60.81	60.21	60.22 pCt.
H	6.76	7.03	6.72 »

3. Kolokoloff ist in dem Studium des mit dem vorhergehenden isomeren Glycol aus dem Methylisoeugenol, welches in schönen, rhombischen Tafeln krystallisirt und bei 88° schmilzt, beschäftigt.

4. Wollossowitsch studirt das aus Zimmtalkohol gewonnene Stycerin vom Sdp. 243—245° (38 mm) und das bei der Oxydation aus Anethol entstehende, aus Wasser in schönen, wasserhaltigen Krystallen anschliessende Glycol. —

Ich gebe mich der Hoffnung hin, dass es diesen meinen Mitarbeitern vergönnt wird, ihre Untersuchungen ungestört zu Ende zu führen, und dies um so mehr, weil die Entstehung der mehrsäurigen Alkohole bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Aethylenbindungen in meinem Laboratorium etwa 10 Jahre später nach der Publication von Tiemann¹⁾, in welcher er zur Erklärung der Entstehung von Veratroylcarbonsäure bei der Oxydation des Methyl-eugenols, dem er damals die Structur $R \cdot CH : CH \cdot CH_3$ beilegte, die intermediäre Bildung des Glycols $R \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ angenommen hatte, entdeckt worden ist.

Warschau, $\frac{26. \text{Oktober}}{7. \text{November}}$ 1891.

Laboratorium für organische Chemie.

562. Ferd. Tiemann: Bemerkung.

Zu der vorstehenden Mittheilung bemerke ich, dass die Protocolle der physico-chemischen Section der Naturforschergesellschaft an der Universität Warschau mir nicht zugänglich sind. Ob und in wie weit der Oxydationsverlauf des Saftrols durch die darin abgedruckten Versuchsergebnisse aufgeklärt worden ist, werden die Fachgenossen beurtheilen.

563. G. Lunge: Anwendung der Bezeichnung »Gravivolumeter«.

(Eingegangen am 9. November.)

Schon früher (diese Berichte XXIV, 1656) habe ich Verwahrung dagegen eingelegt, dass J a p p dem »Gasvolumeter« den Namen »Gravivolumeter« beilegt, wenn er dem von mir angegebenen Apparat einfach eine etwas abgeänderte Art der Benutzung giebt. Ich

¹⁾ Diese Berichte XI, 665.