

das rechtsweinsaure Salz behandelt wurde. Nachdem der Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren constant bei  $49-50^{\circ}$  erhalten worden war, wurde das Salz in die freie Base zerlegt und diese ebenfalls nach dem Trocknen und Destilliren auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie zeigte eine Linksdrehung von  $8.885^{\circ}$  im Mittel aus 4 Beobachtungen, woraus sich mit Hülfe des spec. Gewichtes das spec. Drehungsvermögen des linksdrehenden  $\alpha$ - $\gamma$ -Lupepidins zu  $[\alpha]_D = -21.0^{\circ}$  berechnen liess.

Ob die auf diese Weise erhaltenen, isomeren, optisch activen Componenten nun einheitliche Verbindungen oder Gemische von rechts- und links-drehenden Bestandtheilen sind, liess sich vor der Hand nicht feststellen, doch weisen die gleichen Schmelzpunkte der rechts- und links-weinsauren Salze mehr auf Ersteres hin.

#### 178. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs.

[4. Mittheilung: Die Autoxydation des Terpentinöls und einiger anderer ungesättigter Verbindungen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Dass bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs oder des reinen Sauerstoffgases auf Terpentinöl ein superoxydartiges Oxydationsproduct entsteht und dass der Sauerstoff desselben an Terpentinöl selbst oder an andere Stoffe leicht übertragen wird, dürfte nach früheren und neueren Untersuchungen<sup>1)</sup> ausser Zweifel stehen. Während es aber für andere Autoxydationen, wie z. B. für Triäthylphosphin, Benzaldehyd etc. leicht gelang, nachzuweisen, dass bei Sauerstoffübertragungen durch dieselben die eine Hälfte (1 Atom) an dem Autoxydator bleibt, die andere Hälfte (1 Atom) an einen zu oxydierenden Körper (Indigo, arsenige Säure etc.) abgegeben wird, konnte ein gleicher Nachweis für das Terpentinöl noch nicht erbracht werden. Gerade aber hier erscheint dieser Nachweis von principieller Bedeutung, weil für das Terpentinöl die Bildung eines superoxyartigen Oxydationsproductes erwiesen ist, und falls es gelänge, die hälftige Uebertragung des aufgenommenen Sauerstoffs auch für das Terpentinöl nachzuweisen, eine weitere experimentelle Stütze für die Ansicht gewonnen wäre, dass der Sauerstoff bei solchen Uebertragungen immer zuerst in ganzen Molekülen sich anlagert, superoxyartige Verbindungen bildet, dass dann aber wieder die Hälfte des Sauerstoffs an andere Körper abgegeben wird, wie ich dies in Gemeinschaft

<sup>1)</sup> Engler und Weissberg, diese Berichte 31, 3046.

mit W. Wild<sup>1)</sup> für Triäthylphosphin und Benzaldehyd nachzuweisen versucht habe.

Die Schwierigkeit, diesen Nachweis zu führen, liegt darin, dass das Terpentinöl nach Aufnahme des Sauerstoffs diesen nur langsam an andere Körper abgibt, dagegen relativ rasch zu eigener innerer Oxydationsarbeit in Anspruch nimmt, sodass nur kleine Bruchtheile desselben abgegeben werden. Hat doch auch Berthelot<sup>2)</sup> nur ganz minimale Mengen activen Sauerstoffs gegenüber dem aufgenommenen Gesamtsauerstoff des Terpentinöls nachweisen können, und wenn unsere Versuche in dieser Beziehung ein etwas günstigeres Resultat ergeben haben, so ist doch auch dabei noch ein so grosser Ueberschuss vom Gesamtsauerstoff gegenüber dem superoxydartig gebundenen activen Sauerstoff gefunden worden, dass daraus ein Schluss auf molekulare Anlagerung des Sauerstoffs und hälftige Weitergabe desselben nicht gezogen werden kann. Aus Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Weissberg schon früher veröffentlicht habe<sup>3)</sup>, berechnet sich nämlich die Menge des von 1 ccm Terpentinöl im Verlauf einer Stunde bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Gesamtsauerstoffs im Verhältniss zu dem aufgenommenen und durch Titration mit Zinnchlorür bestimmten activen Sauerstoff folgendermassen:

Temperatur	Gesamtsauerstoff in ccm	Activer Sauerstoff in ccm
0°	0.2	—
20°	1.6	0.084
40°	2.2	0.112
60°	5.6	0.168
80°	16.2	0.234
100°	39.8	0.559
120°	48.8	0.459
140°	56.4	0.157
160°	74.8	0

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Stoffen, insbesondere Zinnchlorür und arseniger Säure, zum Nachweis hälftiger Uebertragung kamen wir schliesslich wieder auf die Indigschwefelsäure. Dieselbe giebt in nicht zu hellem zerstreuten Tageslicht und wenn man sie mit etwas Essigsäure als Katalysator (siehe folgende Mittheilung) versetzt, Resultate, die zwar nicht absolut stimmen, doch aber den berechneten Werthen so nahe kommen, dass nun auch für das Terpentinöl die molekulare Aufnahme und alsdann hälftige Uebertragung des Sauerstoffs als erwiesen angesehen werden muss:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1669.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [3] 58, 435.

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 305].

Als Apparat diente zur Aufnahme des Terpentinöls und der Indigolösung ein Rundkolben zu 300 ccm, dessen Hals zu langer und enger Mündung ausgezogen und mittels dickwandigen Kautschukschlauchs von oben mit einer Quecksilberbürette und Niveaurohr verbunden war. Als Terpentinöl kam reines, über Natrium im Wasserstoffstrom destillirtes Pineu zur Anwendung, als Indigolösung  $\frac{1}{100}$ -normal-indigoschwefelsaures Natrium (1 ccm = 0.00008 g Sauerstoff). Bei Ausführung des Versuchs wurden jedes Mal 50 ccm Indigolösung, die mit je 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 50-procentiger Essigsäure versetzt waren, in den Kolben gegeben, mittels Pipette 1 ccm Pinen zugefügt, die Mündung des Kolbens mit der Bürette verbunden und nun, unter wiederholtem Schütteln und zeitweisem Ausgleichen des Quecksilbers mittels Niveaurohrs, so lange stehen gelassen, bis die blaue Farbe gerade verschwunden war.

Absorbirter Sauerstoff in ccm	Temp. in C <sup>0</sup>	Druck in mm	Sauerstoff bei 0 <sup>0</sup> u. 760 mm in ccm	Sauerstoff in g	An Indigo abgegebener Sauerstoff in g	pCt. des Gesamtsauerstoffs, der an Indigo abgegeben wurde
6.4	20	762	5.98	0.00855	0.0040	46.8
6.5	21	754	6.00	0.00858	0.0040	46.6
6.4	21	758	5.93	0.00848	0.0040	47.2
6.6	20	756.5	6.12	0.00875	0.0040	45.7
6.1	21	770	5.74	0.00821	0.0040	48.7
7.1	21.5	768	6.65	0.00951	0.0040	42.1
6.6	21.5	768	6.18	0.00884	0.0040	45.0
6.2	21	770	5.83	0.00834	0.0040	48.0

Unter Berücksichtigung nicht zu vermeidender Versuchsfehler kommen die gefundenen Werthe für den an Indigo abgegebenen Sauerstoff der Hälfte des absorbirten Gesamtsauerstoffs so nahe, dass nun auch für das Terpentinöl die Activirung des Sauerstoffs in dem Sinne als erwiesen angesehen werden kann, dass von der Gesamtmenge des zuerst aufgenommenen Sauerstoffs die Hälfte sich in activem Zustande befindet und an fremde Stoffe abgegeben werden kann. Wird aber die zuerst gebildete active Sauerstoffverbindung zu lange mit dem Terpentinöl unter gleichzeitiger Lichtwirkung stehen gelassen oder wird sie damit erwärmt, so gehen innere Oxydationsprocesse mit dem Terpentinöl selbst vor sich und der active Sauerstoff verschwindet. Nur im Dunkeln erhält sich, wie schon Berthelot gefunden hat, die active Eigenschaft jahrelang.

Der Constatirung dieser Thatsache für das Terpentinöl lege ich deshalb eine grössere Bedeutung bei, weil wir damit in dem Terpentinöl einen Körper haben, welcher bei nicht zu hoher Temperatur zweifellos mit Sauerstoff eine superoxydartige, sauerstoffübertragende Verbindung bildet; mit steigender Temperatur nimmt die Menge des

absorbirten Gesamtsauerstoffs rapid zu, ebenso steigt die Menge der dabei gebildeten superoxydartigen Verbindung, jedoch nur bis etwa  $100^{\circ}$ , und darüber geht sie rasch zurück, um über  $140^{\circ}$  auf Null zu sinken. Dagegen wird auch bei dieser Temperatur der Sauerstoff von dem heissen Terpentinöl noch sehr stark an andere Körper übertragen, sodass angenommen werden muss, dass die bei höherer Temperatur primär gebildete superoxydartige Verbindung in Abwesenheit oxydabler Stoffe für die Selbstoxydation des Terpentinöls verwendet wird. Genau so dürften viele activirende Substanzen, wie z. B. Triäthylphosphin, für welche das intermediäre Superoxyd nicht ohne Weiteres nachweisbar ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur wirken.

Versuche mit Zinnchlorür an Stelle von Indigo führten zwar wiederholt ebenfalls zu einer hälftigen Uebertragung des Sauerstoffs mittels Terpentinöl, es wurden aber auch so viele abweichende Resultate erhalten, dass die Versuchsbedingungen noch nicht als genügend festgestellt betrachtet werden können. Am besten gelangen diese Versuche bei rascher Arbeit im Sonnenlicht.

Weitere Versuche, die superoxydartige Verbindung, die das Pinen mit Sauerstoff giebt, zu isoliren, hatten immer noch nicht den gewünschten Erfolg. Auch Versuche, durch volumetrische Feststellung der Maximalmenge des von kleinen Mengen Pinen absorbirten Sauerstoffs sichere Anhaltspunkte für die Feststellung der Zusammensetzung jener Verbindung zu erlangen, führten zu keinen glatten Resultaten. In einer grösseren Versuchsreihe wurde Pinen in kleinen Glaskügelchen in sorgfältig gereinigte, theils mit Sauerstoff (Versuche 1, 2, 4, 5), theils mit Luft (3, 6, 7) gefüllte Rundkolben von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  L Inhalt gebracht, der Hals der Kolben fast bis zur Capillare ausgezogen und in gleicher Weise wie oben beschrieben, mit der Quecksilbermessbürette verbunden, das Glaskügelchen zertrümmert und bis zum Aufhören merkbarer Absorption bei gewöhnlicher Temperatur dem directen Sonnenlichte (Versuche 1, 2, 3) oder dem zerstreuten Tageslichte (4, 5, 6) ausgesetzt. In einem Fall (7) wurde auf ca.  $80^{\circ}$  erwärmt. Unter Reduction der gefundenen Werthe auf  $0^{\circ}$  und 760 mm beziehungsweise auf Gewicht, ergaben sich dabei die folgenden Resultate:

Angewandte Menge Pinen in g	Dauer des Versuchs	Absorbirter Sauerstoff in ccm	Sauerstoff in g	$C_{10}H_{16}O_4$ verlangt Sauerstoff in g
1. 0.0600	20 Std.	24.70	0.0330	0.0282
2. 0.0510	11 »	20.56	0.0275	0.0240
3. 0.0555	8 »	21.25	0.0284	0.0261
4. 0.0505	7 Tage	17.27	0.0230	0.0238
5. 0.0510	9 »	21.30	0.0285	0.0240
6. 0.0505	8 »	20.36	0.0272	0.0238
7. 0.0540	2 »	20.47	0.0274	0.0254.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass zwischen 4 und 5 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Pinen absorbiert wurden, ein Resultat, welches mit demjenigen übereinstimmt, welches früher schon Berthelot unter anderen Versuchsbedingungen für das Terpentingöl fand. Berücksichtigt man, dass Spaltstücke des Terpentingöls wegoxydirt werden, dass schon geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure, Wasser etc. unter den Oxydationsproducten des Terpentingöls nachgewiesen wurden<sup>1)</sup>, so ist es immer noch das wahrscheinlichste, dass sich zunächst 2 Mol. Sauerstoff mit dem Pinen verbinden, eine Annahme, die zwar nach der derzeitig geltenden Formel des Pinen mit nur einer Doppelbindung nicht so leicht in Uebereinstimmung zu bringen ist, indessen unter Berücksichtigung der Thatsachen, von denen in der folgenden Mittheilung die Rede ist, sich sehr wohl erklären lässt.

In neuester Zeit ist es uns gelungen, für eine Reihe von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein vollständig analoges Verhalten gegen Sauerstoff, wie es beim Terpentingöl schon lange bekannt ist, zu constatiren.

Amylen, von Kahlbaum bezogen, zeigt, nachdem es kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Licht in Berührung mit Luft gestanden hat, starke Superoxydreaction mit Titansäure und mit Vanadinsäure; auch Indigo wird entfärbt. Schüttelt man ein mehrere Monate gestandenes Amylen kräftig mit Wasser, so tritt, gerade wie beim Terpentingöl, mit Chromsäure und Aether starke Bläuung des Letzteren in Folge von gebildetem Wasserstoffsuperoxyd ein. Destillirt man das Amylen ab und entfernt die letzten Reste desselben durch längeres Evacuiren, so hinterbleibt eine syrupartige Masse von stechendem, ätherisch-campherartigem Geruch, deren Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet auf $C_5H_{10}O_2$
Kohlenstoff . . . .	58.63	58.23	58.82 pCt.
Wasserstoff . . . .	9.44	10.08	9.81 »
Sauerstoff . . . .	31.93	31.69	31.37 »

Hiernach hat das Amylen 1 Mol. Sauerstoff aufgenommen. Ob sich andere Präparate des Handels ebenso verhalten, wird zur Zeit geprüft. Jedenfalls aber ist der Sauerstoff nicht ausschliesslich in superoxyd-artiger Bindung, etwa als  $(CH_3)_2.C.CH.CH_3$ , anzunehmen, er muss



vielmehr zum Theil schon in Form von weiteren Umsetzungsproducten vorhanden sein, denn eine Titration mit Zinnchlorür ergab nur 7.15 pCt. activen bezw. 14.30 pCt. Superoxyd-Sauerstoff, was einem

<sup>1)</sup> Kingzett, Journ. Chem. Soc. (2), 13, 216. Houzeau weist auch etwas brennbares Gas nach: Compt. rend. 50, 829. Chem. Centr. 1860, 591. Jahresh. f. Chem. 1860, 54.

Gehalt von 45.6 pCt. des Superoxydes,  $C_3H_{10}O_2$ , entspricht. Es ist dies immerhin ein so erhebliches Quantum, dass ich hoffe, es werde die Isolirung desselben, ebenso die Feststellung der weiter gebildeten Producte gelingen.

Reines Trimethylenäthylen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie das obige Amylen, es giebt nach längerem Contact mit Luft starke Superoxydreaction, nur scheint der Umsatz mit Wasser etwas rascher zu verlaufen, wenigstens zeigt das mit dem Einwirkungsproduct geschüttelte Wasser sofort starke Wasserstoffsuperoxydreaction mit Aether und Chromsäure. Die Analyse eines längere Zeit in der Sammlung gestandenen Präparates, ohne vorherige Entfernung des noch restirenden Trimethyläthylens, ergab:

Kohlenstoff . . . . .	59.68	59.54 pCt.
Wasserstoff . . . . .	9.78	10.59 »
Sauerstoff . . . . .	30.59	29.87 »

Auch dieses Präparat hat hiernach schon nahezu 1 Molekül Sauerstoff aufgenommen ( $C_3H_{10}O_2$  entspricht 31.37 pCt. Sauerstoff). Titration mit Zinnchlorür ergab allerdings nur 3.54 pCt. activen Sauerstoff, entsprechend einem Gehalt von 22.58 pCt. Peroxyd.

Hexylen verhält sich ebenso wie Amylen, nur scheint sich das gebildete Peroxyd mit Wasser langsamer unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umzusetzen. Auch die Acylsuperoxyde zeigen bekanntlich in dieser Beziehung Verschiedenheiten.

Um die Geschwindigkeit, mit welcher freier Sauerstoff durch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe gebunden wird, ungefähr beurtheilen zu können, wurde reines, über Natrium im Wasserstoffstrom destillirtes Hexylen in Mengen von 2 g in Glaskugeln eingeschmolzen, in Glaskolben von ca.  $\frac{2}{4}$ —1 L Inhalt gebracht, alsdann der mit Sauerstoffgas gefüllte und zugeschmolzene Kolben nach Zerschmettern des Glaskügelchens 48 Stunden auf der Schüttelmaschine bei zeitweiliger Einwirkung directen Sonnenlichtes geschüttelt. Das Product ergab bei der Analyse:

Kohlenstoff . . . . .	79.50	79.78 pCt.
Wasserstoff . . . . .	13.30	12.95 »
Sauerstoff . . . . .	7.20	7.27 »

Verdampft man das Einwirkungsproduct im Vacuumexsiccator, so hinterbleibt ein Syrup von stark saurer Reaction, der in Natronlauge aber nur zum weitaus geringsten Theil löslich ist. Er enthält:

Kohlenstoff . . . . .	59.40	61.00	60.87	61.14.
Wasserstoff . . . . .	9.33	8.95	9.18	8.92.
Sauerstoff . . . . .	31.27	30.05	29.95	29.94.

Da das oxydirte Hexylen unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff und Bildung von  $C_6H_{12}O_2$  nur 27.57 pCt. Sauerstoff enthalten würde, so weist also der Rückstand einen Sauerstoffüberschuss auf. Es ist

dies nicht auffallend, denn da auch im vorliegenden Fall das primäre Superoxyd theilweise schon weiter zersetzt war und seinen Sauerstoff auf Weiteroxydation verwendet hatte, so können unter diesen secundären Oxydationsproducten sehr wohl sauerstoffreichere Verbindungen sich finden. Gleiches haben wir bereits beim Triäthylphosphin nachgewiesen. Auch die stark saure Reaction des Oxydationsrückstandes deutet auf sauerstoffreichere Producte.

Wie es scheint, addiren die meisten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen mehr oder weniger leicht Sauerstoff unter primärer Bildung von Peroxyden und alsdann weiterer Oxydationsproducte. Ausser bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Styrol, Cyclopentadien u. a., habe ich starke Peroxydbildung insbesondere auch bei Allylverbindungen (Diallyläther, Benzylallyläther) constatiren können.

Von grossem Interesse dürfte auch das nähere Studium der Oxydationsvorgänge sein, welche Thiele<sup>1)</sup> neuerdings bei der von ihm entdeckten neuen Klasse der Fulven-Kohlenwasserstoffe wahrgenommen hat; sie enthalten drei ungesättigte Kohlenstoffgruppen und absorbiren theilweise rapid Sauerstoff.

Mit den von uns bisher untersuchten Verbindungen, mit Terpentinöl, Triäthylphosphin etc., theilen die oben erwähnten ungesättigten Kohlenwasserstoffe auch die Eigenschaft, Indigoschwefelsäure in Berührung mit Luft zu entfärben. Bei zweistündigem Schütteln von 2 ccm Amylen und 10 ccm Indigoschwefelsäure ( $\frac{1}{100}$  n-Lösung) unter Zusatz von etwas Essigsäure mit Luft trat vollständige Entfärbung ein. Hexylen wirkt ebenso. Auch auf andere Körper lässt sich der an diese ungesättigten Kohlenstoffverbindungen addirte Sauerstoff theilweise übertragen. Die Uebertragung kann sofort nach Aufnahme des Sauerstoffs oder erst kürzere oder längere Zeit nachher bewirkt werden, auch zweifle ich nicht, dass die Uebertragung, wie beim Terpentinöl und Triäthylphosphin, eine hälftige ist. Hierüber, sowie über die Reindarstellung eines aus solchen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen primär gebildeten Superoxydes mit Sauerstoff und Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd und Uberschwefelsäure, sind Versuche im Gange, und ich bitte deshalb, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 666.