

zeigt¹⁾, daß durch geeignete Auswahl der mit dem Eisen verbundenen Radikale ein Kohlenoxyd-bindender Komplex um das Eisenatom sich aufbauen läßt, ähnlich wie das hier um das Quecksilberatom nach Schoeller und Schrauth geschieht, und ähnlich wie das Kupferchlorür nicht selber Kohlenoxyd und Äthylen bindet, sondern nur, wenn bei Gegenwart von Wasser, Ammoniak, Anilin und anderen Molekülen Gelegenheit zum Aufbau eines Gebildes vorhanden ist, in welches das Kohlenoxyd als Bestandteil eintritt²⁾. Meine eben gestreiften früheren Arbeiten über die Verbindungen von Metallsalzen mit Kohlenoxyd, Äthylen, Acetylen, Stickoxyd u. a. anlagerungsfähigen Molekülen haben mich auch veranlaßt und genötigt, zu der Deutung der Mercurierungsvorgänge durch andere Forscher Stellung zu nehmen.

Meinem Assistenten Hrn. Klüg danke ich für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen.

116. A. d. Grün: Die Oxydation von Paraffin.

(Experimentell bearbeitet mit E. Ulbrich und Th. Wirth.)

[Mitteil. a. d. Chem. Lab. I u. IV d. Firma Georg Schicht A.-G. in Außiga. d. E.]

(Eingegangen am 12. März 1920.)

Die im ersten Heft der diesjährigen »Berichte« enthaltene Mitteilung von C. Kelber über die Oxydation von Paraffin mit Sauerstoff³⁾ veranlaßt mich, schon jetzt einiges über einschlägige Untersuchungen zur Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe — nicht nur des Paraffins, sondern auch chemisch reiner Verbindungen — zu berichten, — systematische Untersuchungen, deren Ergebnisse zum guten Teil erheblich über die von Hrn. Kelber mitgeteilten Resultate hinausgehen.

¹⁾ B. 45, 2869 [1912]. 46, 3514 [1913].

²⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß für die Kohlenoxyd-Verbindung des Kupferchlorürs in den Lehrbüchern noch immer die von Berthelot herstammende unrichtige Formel Cu_2Cl_2 , $\text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}$ statt der richtigen $\text{CuCl}, \text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}$ gebraucht wird (Manchot und Friend, A. 359, 100 [1908]), deren Verdopplung zu $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2\text{CO}, 4\text{H}_2\text{O}$ nicht nötig ist, wenn man für das Molekulargewicht von CuCl mit Werner (B. 40, 24 [1907]) die einfache Formel annimmt.

³⁾ Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, B. 53, 66 [1920].

Hr. Kelber führt als letzte Anteriorität eine Veröffentlichung von Bergmann an¹⁾, derzufolge Paraffin bei 130—135° ohne Katalysatoren erst bei wochenlangem Durchleiten von Luft teilweise oxydiert wird und findet es daher überraschend, daß ihm die Oxydation mit Sauerstoff bei wenig höherer Temperatur schon in kürzester Zeit (d. h. in 4—5 Stdn.) gelang. Nach unseren Beobachtungen ist dies nicht überraschend, sondern ganz selbstverständlich; man kann nämlich dasselbe Resultat sogar ohne reinen Sauerstoff, nur mit Luft, erzielen. — Wir haben uns, unabhängig von den oben erwähnten Arbeiten, seit langem mit exakten und betriebsmäßigen Versuchen zur Oxydation reiner Kohlenwasserstoffe bezw. von Kohlenwasserstoff-Gemischen wie Paraffin, Vaseline, Petroleum usw. beschäftigt, doch wurden die betreffenden Patentanmeldungen — deren Prioritäten zum größeren Teil schon mehrere Jahre alt sind — noch nicht ausgelegt.

Wie schon oben erwähnt, geht die Oxydation mit Luft bei richtiger Wahl der übrigen Versuchsbedingungen ebenso schnell von statten wie, nach den vorliegenden Angaben, die mit unverdünntem Sauerstoff. Man braucht aber nicht einmal Luft, geschweige denn reinen Sauerstoff, um die Oxydation ohne übermäßige Verlängerung der Einwirkungsdauer durchzuführen: Es genügt schon ein Abgas oder dergleichen, das nur wenige Prozente Sauerstoff enthält. Paraffin konnte sogar durch Erhitzen auf 160° in einem Gasstrom, der nicht mehr als 1 Gewichtsprozent Sauerstoff enthielt, ohne irgendwelchen Katalysator binnen 20 Stdn. zur Hälfte in hochmolekulare Fettsäuren übergeführt werden. Mit sauerstoff-reicheren Gasgemischen, wie z. B. mit Luft, kann dementsprechend schon in einem Bruchteil der Reaktionszeit — 4—5 Stdn. — eine noch viel größere Ausbeute erzielt werden.

Die von verschiedenen Autoren, auch in verschiedenen Patentschriften aufgestellte Behauptung, daß die Oxydation des Paraffins durch die sonst als Sauerstoff-Überträger verwendeten Substanzen beschleunigt oder in anderer Weise günstig beeinflusst würde, ist — zum mindesten in dieser allgemeinen Fassung — falsch. Unter den meisten Versuchsbedingungen sind die sonst katalytisch wirkenden Zusätze überflüssig, manche wirken direkt schädlich. Die unrichtigen Angaben dürften wenigstens zum Teil auf ungenügende analytische Kontrolle oder Mängel in der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

¹⁾ Z. Ang. 31, 69 [1918]; siehe jedoch auch Z. Ang. 31, 115, 252, sowie Schweiz. Patent der Pardubitzer Fanto-Werke Nr. 82057, Priorität vom 2. Sept. 1916, 17. Nov. 1917, 29. Jan. und 25. Sept. 1918; s. a. E. P. 19822/1919—131301, 19823/1919—131302 und 19824/1919—131303.

zurückzuführen sein; allerdings könnte es vielleicht auch Meinungsverschiedenheiten geben, was unter einem günstigen Reaktionsverlauf, einer weitestgehenden Oxydation der Paraffin-Kohlenwasserstoffe zu verstehen ist. Das muß man sich vor allem klarmachen, um die Versuchsergebnisse und weiter zurück die Versuchsbedingungen, darunter auch die etwaige Anwendung von Zusätzen, richtig auswerten zu können. Nun kann es sich doch nicht darum handeln, eine weitgehende Oxydation schlechthin zu erzielen, sondern die Oxydation möglichst aller Kohlenwasserstoff-Moleküle unter möglichster Einschränkung des oxydativen Abbaus. Dieser geht nun, wie ja nicht anders zu erwarten, sehr leicht zu weit. Aus diesen Gründen gibt die Wägung der bei der Oxydation erhalten gebliebenen Substanz (Rückstand und Destillat), sowie die Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl der Produkte keinen genügenden Aufschluß über den Verlauf der Reaktion bzw. über die Ausbeuten an Fettsäuren. Die Analysen können sogar, wenn sie nicht durch quantitative Abtrennung der Säuren und Bestimmung der unverseifbaren Substanzen (die ebenfalls analysiert werden müssen) ergänzt werden, ganz irreführen; z. B. kann ein Produkt, dessen Säurezahl zwischen 200 und 300 liegt, wenig Unverseifbares und viel höhere Fettsäuren enthalten, es kann aber auch ein Gemenge von viel unverseifbarer Substanz mit verhältnismäßig wenig, vorwiegend niedrigeren, Fettsäuren sein. Somit kann also auch ein ohne Katalysator dargestelltes Oxydationsprodukt mit der Säurezahl 200 weit besser sein, als das Produkt einer Oxydation mit Katalysator, das vielleicht die Säurezahl 300 aufweist.

Besonders schädlich wirken — wenigstens unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen — Metalloxyde, wie Kalk, Baryt, alkalisch reagierende Salze, merkwürdigerweise auch gewisse neutrale Substanzen, wie Kohle, Bleicherden (Tonsil) u. a. m. Dagegen wirken saure Zusätze, wie Stearinsäure, je nach der Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffs besonders günstig oder wenigstens nicht stark hemmend. Als Belege seien im Folgenden einige Ergebnisse aus zahlreichen Versuchsreihen ausgezogen und einander gegenübergestellt.

Bei diesen Versuchen wurden je 100 g Paraffin, Erstarrungspunkt 52°, 6 Stdn. in einem in allen Fällen gleichmäßigen Luftstrom auf 160° erhitzt. Das Reaktionsgefäß bestand einfach aus einer 60 cm langen und ungefähr 5 cm weiten, unten konischen Glasröhre, in die ein fast bis zum Boden reichendes Einleitungsrohr und ein kurzes Ableitungsrohr eingesetzt war. Zwischen Einleitungsrohr und Luftbombe war ein Rota-Messer und ein Spiralwäscher eingeschaltet, der bei verschiedenen (anderen) Versuchen mit kaltem oder warmem Wasser, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd usw. beschickt war oder leer blieb. Das Ableitungsrohr führte zu einer eisgekühlten Scherben-

Vorlage oder zu einem Sandfilter. — Diese Versuchsanordnung genügt, wie die Ergebnisse zeigen, bei Abwesenheit hemmender Zusatzstoffe durchaus, selbstverständlich ist man aber nicht auf dieselbe beschränkt. Bei anderen Versuchsreihen wurde der Kohlenwasserstoff in größeren Gefäßen, Kolben und Metallzylindern gerührt und zwar entweder in der üblichen Weise oder durch eine von der eingeleiteten Luft betriebene Turbine.

Zusatz	Fettsäuren		Unverseifbares	
	Menge %	Vers.- Zahl ¹⁾	Menge %	Hydroxyl- zahl
Kohle	0	0	100	—
Kohle, mit FeSO ₄ imprägniert . .	0	0		
Kohle, mit Fe(OH) ₃ imprägniert .	1	—	99	—
Tonsil	2	—	98	—
Ca(OH) ₂ im Überschuß	14.3	147.7	85.7	21.0
Ba(OH) ₂ im Überschuß	5.7	117.3	94.3	30.5
Ce ₂ O ₃ auf Guhr	28.7	135.1	71.3	50.4
AlCl ₃ 1%	52.3	167.4	47.7	114.0
Stearinsäure 2%	61.3	167.8	39.7	77.4
ohne Zusatz	67.7	158.9	32.3	32.7
nach 12 Stdn.	86.4	188.3	13.6	124.9

Werden die Bedingungen der Oxydation nicht sorgfältig gewählt, so wird von den intermediär entstehenden Produkten ein Kohlenstoffatom nach dem andern weg oxydiert, man kann die ganze Skala der Fettsäuren von den hochmolekularen bis zu den flüchtigen Säuren und bei diesen bis zur Ameisensäure nach Belieben abspielen, schließlich auch beträchtliche Mengen Kohlendioxyd erhalten. Bei der Verwendung reinen Sauerstoffs kann die Reaktion besonders leicht so tumultuarisch werden, daß sie zu unter Umständen geradezu fürchterlichen Explosionen führt. Die Ursache dieser Explosionen wurde festgestellt: es bilden sich intermediär Mol-Oxyde, d. h. superoxydische Verbindungen, die vermutlich molekular gebundenen Sauerstoff enthalten.

Je nach den Versuchsbedingungen findet man unter den Abbauprodukten, d. h. in den Destillaten, kaum Spuren oder aber nicht unbeträchtliche Mengen solcher Superoxyde. Zum Nachweis derselben erwärmt man eine kleine Probe ganz allmählich. Bei Anwesenheit von Superoxyd beginnt bei etwa 90° eine Gasentwicklung, die immer stärker und bei 120° am intensivsten wird. (Die üblichen Kataly-

¹⁾ Verseifungszahl der unlöslichen Säuren.

satoren, wie Mangansuperoxyd, beschleunigen die Zersetzung nicht.) Der Sauerstoff wird auch nur zum geringsten Teil in molekularer Form frei, es entweichen Oxydations- und Zersetzungsprodukte.

Zur Bestimmung derselben wägt man etwa 1 g in ein Lunge-Berl'sches Kölbchen, verbindet dessen Capillare mit einer Bunte-Bürette, evakuiert, erhitzt allmählich und bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 120°, worauf das Gas wie üblich gemessen und analysiert wird; z. B. gaben 0.9410 g Stbst. 8.02 ccm Gas (reduziertes Volumen) von folgender Zusammensetzung: 33.64% CO₂, 9.97% C_nH_{2n}, 38.64% C_nH_{2n+2}, 17.73% O₂.

Im normalen Gange der Reaktion ist die Konzentration der superoxydischen Verbindungen gering; sie werden immer wieder schnell zerlegt, was man auch durch gewisse Maßnahmen sichern kann. Wenn sie sich aber vorübergehend anhäufen und dann ihre Zersetzung ausgelöst wird, so erfolgt diese mit solcher Heftigkeit, daß selbst offene, d. h. mit weiten Gasableitungsröhren versehene Reaktionsgefäße aus Glas zu Staub zermalmt werden können.

Bei den ersten, im Laboratoriumsmaßstabe angestellten Versuchsreihen wurde nicht ein beliebiges Paraffin verwendet, das als Mischung verschiedener, noch dazu nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe kein geeignetes Ausgangsmaterial ist, sondern ein einheitlicher Kohlenwasserstoff, in erster Linie Pentatriakontan, das durch eine Folge von zum Teil bekannten, zum Teil noch nicht veröffentlichten technischen Reaktionen in beliebigen Mengen zugänglich ist.

(Schema: Ölsäure oder Gemische von Öl-, Linol- und Linolensäure → Stearinsäure → Pentatriakontanon → Pentatriakontanol → Pentatriakontan; nach dem gleichen Schema lassen sich natürlich die Homologen darstellen.)

Wie schon oben erwähnt wurde, kann man je nach den Bedingungen der Oxydation Produkte erhalten, die nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Beziehung sehr verschieden voneinander sind. Um den Verlauf der Reaktion kennen zu lernen, wählt man zweckmäßig nicht die energischsten Versuchsbedingungen, unter welchen das Reaktionsgemisch nach einer gewissen Zeit nur mehr sehr wenig unverseifbare Substanzen enthält, sondern mildere Bedingungen, unter welchen einerseits die Zwischenprodukte eine Anreicherung erfahren und andererseits kein Substanzverlust erfolgt. Die Rohausbeute muß dann über 100% vom Gewicht des Ausgangsmaterials betragen; es wurden häufig 106–108% erhalten. (Hr. Kelber gibt a. a. O. 90–100% an.)

Man kann dann auch die Bildung flüchtiger Fettsäuren auf ein Minimum beschränken; z. B. enthielt das Produkt der Oxydation mit dem 1% Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch nur etwa 5% flüchtige (wasserlösliche) Fettsäuren gegenüber rund 50% hochmolekularer (unlöslicher) Säuren.

Das wesentlichste und die bisher mangelnde Erkenntnis bezüglich der Oxydation von Paraffinen mit molekularem Sauerstoff ist, daß sich — wenigstens bei nicht allzu stürmischem Verlauf der Reaktion — Wachse bilden, d. h. Mischungen von Estern aus hochmolekularen Säuren und hochmolekularen Alkoholen, denen mehr oder weniger freie Säuren, Alkohole und etwas unverseifbare Substanz beigemischt sind¹⁾ Die Produkte lassen sich durch Behandlung mit geeigneten Lösungsmitteln zerlegen in harte, aber doch geschmeidige Wachse von der typischen äußeren Beschaffenheit und in weiche oder flüssige Substanzen, Ester und Säuren.

Z. B. gab das Reaktionsprodukt aus 52°-Paraffin bei der Behandlung mit Alkohol, wodurch die leichter löslichen Bestandteile entfernt wurden, einen Rückstand, der nach der Entfernung eingeschlossenen Alkohols folgende Kennzahlen aufwies:

Säurezahl	21.0
Verseifungszahl	75.6
Verhältniszahl	3.6
Jodzahl	4.7

Diese Zahlen stimmen zufällig mit denen von Bienenwachs geradezu verblüffend überein.

Für die planmäßige Untersuchung kommt natürlich nicht diese Zerlegung in Betracht, sondern die Trennung in Säuren und unverseifbare Bestandteile, die durch Verseifung, Extrahieren des Verseiften, Abscheidung der Säuren aus den Salzen usw. in an sich bekannter Weise durchgeführt wird.

Die Zusammensetzung der Fettsäure-Gemische hängt ganz von den Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Einwirkungsdauer usw., ab. Man kann solche erhalten, deren Neutralisationszahlen zwischen 150—200 liegen und größtenteils aus den Säuren der Reihe C₁₆ bis C₂₂ oder noch höheren Säuren bestehen, wie auch Säuregemische mit Neutralisationszahlen über 200—300, in denen Säuren C₁₀ bis C₁₄ oder C₁₅ vorwalten.

Natürlich sind auch andere Umstände, wie Anfeuchten oder Trocknen der Luft, Erhitzen des Reaktionsgefäßes (das nur beim Arbeiten mit kleinen Mengen nötig ist) oder Erhitzen bezw. Vorwärmen der Luft, sowie die Durchmischung von mehr oder minder bedeutendem Einfluß. Von der Isolierung und Beschreibung der einzelnen Säuren sei vorläufig abgesehen. Es ist auch bereits bekannt, daß

¹⁾ Inzwischen wurde durch das V. St. A. Patent 1158205 bekannt, daß Th. T. Gray bei der Oxydation von Paraffin durch Einwirkung eines Oxydationsmittels oder Sauerstoffs mit Hilfe ultravioletter Strahlen ebenfalls — und ganz unabhängig — die Bildung von Estern feststellte.

u. a. auch Oxy-fettsäuren entstehen; daß dieselben im Reaktionsprodukt zum Teil in Form von Estern oder Estoliden vorliegen, ist nicht überraschend. Interessanter ist dagegen, daß sich auch nicht unbeträchtliche Mengen ungesättigter Säuren bilden. Sie entstehen wohl durch Wasserabspaltung aus Oxy-fettsäuren. Wenigstens lassen sich die bei der Reaktion gebildeten Oxy-fettsäuren beim Erhitzen mit geeigneten Katalysatoren vollkommen in ungesättigte Säuren verwandeln.

Nur ein Beispiel: Ein Fettsäuren-Gemisch, das nach der Jodzahl und der Hydroxylzahl (Acetylzahl) sowohl Oxy-fettsäure als auch ungesättigte Säure enthielt, wurde mit Äthylalkohol verestert und das Äthylester-Gemisch mehrere Stunden mit 1% Katalysator (β -Naphthalinsulfonsäure) auf 200° erhitzt. Die Analysen (Atomgruppenbestimmungen) des ursprünglichen und des anhydrierten Esters ergaben:

	urspr. Ester	anhydr. Ester
Verseifungszahl . . .	152.7	150.0
Jodzahl	18.58	36.61
Hydroxylzahl	33.4	0.0

Der Rückgang der Hydroxylzahl auf 0 zeigt, daß die Abspaltung der Hydroxylgruppen quantitativ verlief; damit stimmt das Ansteigen der Jodzahl. Nach der Theorie entsprechen 33.4 Einheiten Hydroxylzahl rund 15 Einheiten Jodzahl, nachdem aber durch die Anhydrierung das Molekulargewicht geringer, also die Jodzahl schon an sich höher wird und beim Erhitzen wahrscheinlich auch ein wenig niedriger siedende, gesättigte Ester verloren gingen (worauf auch das Sinken der Verseifungszahl um 2.7 Einheiten hinweist) stimmt das Anwachsen der Jodzahl um 18 Einheiten mit dem Verschwinden der 33.4 Einheiten Hydroxylzahl sehr gut überein.

Der unverseifbare Anteil des Reaktionsproduktes besteht, wie schon erwähnt wurde, zum geringeren Teil aus unverändertem Kohlenwasserstoff. Hauptbestandteile sind höhere Alkohole, nach diesen Carbonylverbindungen. Ist das Ausgangsmaterial Pentatriakontan, Nonatriakontan (aus StearinsäureBehensäureketon) oder dergl., so kann der — bei richtiger Oxydation sehr kleine — unveränderte Rest infolge seiner Schwerlöslichkeit von den Alkoholen bzw. ihren Essigsäure-estern getrennt werden. Schwieriger ist die Trennung von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Carbonylverbindungen. Man kann sich aber in der Weise helfen, daß man die Carbonylverbindungen mit Natrium und Amylalkohol zu Alkoholen reduziert, dann acetyliert, worauf die leichtlöslichen Ester von den

schwerlöslichen Kohlenwasserstoffen leicht zu scheiden sind. Mit Hilfe der Reduktion des Carbonyls zum acetylierbaren Hydroxyl kann man auch eine indirekte Bestimmung der Carbonylverbindungen durchführen. Man bestimmt die Hydroxylzahl des ursprünglichen Gemisches unverseifbarer Substanzen und hat damit das übliche Maß für den Gehalt an Alkoholen. Wird dann die Substanz mit Natrium-Amylalkohol reduziert und vom Reaktionsprodukt neuerlich die Hydroxylzahl bestimmt, so findet man dieselbe natürlich höher. Die Differenz entspricht dem Zuwachs an Alkoholen, den ursprünglichen Carbonylverbindungen. (Die üblichen qualitativen und quantitativen Carbonyl-Reaktionen lassen bei den hochmolekularen Verbindungen ziemlich im Stich.) Auf diese Weise wurde festgestellt, daß der Gehalt der Reaktionsgemische an Carbonylverbindungen in den Anfangsstadien der Reaktion nicht sehr bedeutend ist, ungefähr ein Viertel des Gehaltes an Alkoholen, aber mit der Zeit beträchtlicher, bis etwa zur Hälfte des Alkohol-Gehaltes ansteigen kann.

Z. B. waren die entsprechenden Zahlen einer Versuchsreihe von Stunde zu Stunde:

urspr. Unverseifbares	nach der Reduktion
...
...
88	108
82	135
99	138
91	146
94	144

Zur Entfernung der Alkohole wurde ein Gemenge unverseifbarer Substanzen erst aus viel Alkohol fraktioniert krystallisieren gelassen, wobei schon, wie die Hydroxylzahlen der Fraktionen (34.0 bzw. 88.5 bzw. 139.0) und die Konsistenzen zeigten, eine ziemlich weitgehende Trennung eintrat; hierauf wurde die Fraktion mit der kleinsten Hydroxylzahl, die auch am härtesten war, mit Essigsäureanhydrid behandelt und nach der üblichen Aufarbeitung aus Benzol und dann aus Alkohol krystallisiert. Aus Alkohol krystallisierten schöne glänzende Blättchen, welche bei 77° schmolzen und die Hydroxylzahl 0 zeigten, also keine Wachsalkohole enthielten. Die Ausbeute betrug im Einklang mit der indirekten Bestimmung etwa 20% der gesamten unverseifbaren Substanz.

Die Carbonylverbindung ließ sich vom Kohlenwasserstoff weder durch Fraktionieren trennen, noch durch die sonst üblichen Methoden der Bildung schwerlöslicher Phenylhydrazone usw., die bei den hochmolekularen Verbindungen meistens versagen. Sie konnte aber, unbeschadet der Anwesenheit von Kohlenwasserstoff, vorläufig indirekt nachgewiesen werden: die Re-

duktion der Fraktion mittelst Natrium und Amylalkohol ergab ein Produkt mit der Hydroxylzahl 95. Bei der Oxydation der Substanz mit Permanganat — in Eisessig, auf dem Wasserbad — wurde rund $\frac{1}{3}$ (34.5%) in Stearinsäure übergeführt. Das stimmt wenigstens in der Größenordnung annähernd mit dem Ergebnis der Reduktion. Wenn die Fraktion nämlich eine der Ausbeute an Stearinsäure entsprechende Menge Stearinaldehyd enthielt, so mußte bei der Reduktion soviel Stearinalkohol (Hydroxylzahl: 209) entstehen, daß die Hydroxylzahl des Reduktionsprodukts über 70 liegen sollte; tatsächlich ist sie 95, die ursprüngliche Fraktion enthielt somit entweder mehr Stearinaldehyd (bzw. homologe Aldehyde), als der gefundenen Stearinsäure-Menge entspricht (so daß also die Oxydation nicht quantitativ verlief), oder sie enthielt auch eine kleine Menge gegen Permanganat beständige Ketone. Das letztere ist wahrscheinlicher. Daß die oxydierbare Carbonylverbindung kein Keton (Heptadecyl- oder Octadecyl alkyl-keton) sein kann, ist einstweilen nicht einwandfrei bewiesen, aber doch sehr wahrscheinlich. — Die weitere Untersuchung der Carbonylverbindungen und der Alkohole wird ergeben, ob Pentatriakontan fast in der Mitte der Kohlenstoffkette angegriffen werden kann. Natürlich lassen sich auch aus der Isolierung bestimmter Fettsäuren Schlüsse ziehen, die aber weniger beweiskräftig sind, weil die isolierten Säuren vielleicht Produkte eines weitergehenden Abbaus sind.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse — im wesentlichen solche weiter zurückliegender Orientierungsversuche. — klären den Verlauf der Oxydation selbstverständlich noch nicht genügend auf. Sie geben aber bereits einige m. E. nicht unwichtige Anhaltspunkte für die weitere Aufklärung. So ergibt sich, daß der molekulare Sauerstoff die Kohlenstoffkette in weiterer Entfernung von einer Methylgruppe angreift, als nach gewissen Analogien vielleicht zu erwarten gewesen wäre. Vielleicht besteht in dieser Beziehung eine Analogie mit der Wasserstoff-Abspaltung bei der »Krackung«. (Versuche über die Krackung reiner, d. h. einheitlicher Kohlenwasserstoffe und gesättigter Säuren — wobei reichlich ungesättigte entstehen — sind im Gange.) Es scheint übrigens a priori nicht unmöglich, daß überhaupt eine nähere Beziehung zwischen der Oxydationsreaktion und dem Krackprozeß besteht, insofern, als man sich schwer vorstellen kann, daß der molekulare Sauerstoff intakte Methylengruppen angreift, während die Anlagerung von Sauerstoff an — wenn der Ausdruck möglich ist — nascierende Lückenbindungen selbstverständlich erscheint. Freilich würde man bei solchem Erklärungsversuch die eine Schwierigkeit für eine andere eintauschen, wie nämlich die Herabsetzung der zur Abspaltung von niedrigeren Kohlenwasserstoffen (Methan, Äthan, Olefine), die bei der Krackung eintritt, nötigen Temperatur ohne primäre Aktion des Sauerstoffs zu erklären ist. — Eine wichtige Frage ist ferner die nach der Entstehung der Alkohole, ob sie primär bezw.

direkt aus Superoxyden — vielleicht unter Mitwirkung des bei der Reaktion gebildeten Wassers — entstehen, oder ob sie bezw. die Ester durch die Cannizzarosche Reaktion aus Aldehyden gebildet werden. Schließlich ist auch die Frage, ob ein gewisser Teil der Kohlenwasserstoff-Moleküle zu Dicarbonsäuren oxydiert wird, noch aufzuklären; die Entstehung der Oxysäuren zeigt, daß wenigstens ein Teil der Kohlenwasserstoff-Moleküle an zwei verschiedenen, vermutlich nicht benachbarten Stellen angegriffen werden kann.

Außig a. d. E., Februar 1920.

117. Géza Zemplén:

Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin.

[Aus dem Organisch-chem. Institut der Technischen Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 15. April 1920.)

Das Amygdalin enthält, wie bekannt, eine Biose, die aber bisher noch nicht näher untersucht werden konnte. Tatsache ist nur, daß diese Biose bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, sowie mit Emulsin in 2 Glykose-Moleküle gespalten wird; dagegen konnte die Biose selbst weder in Substanz noch in Form irgend eines wohl definierten Derivates charakterisiert werden.

Um dieser Biose näher zu treten, folgte ich folgendem Gedankengang: Die achtfach acylierten Derivate der reduzierenden Disaccharide, z. B. Maltose, Milchzucker, Cellobiose, lassen sich, wie bekannt, mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung in gut krystallisierende, siebenfach acylierte Bromverbindungen¹⁾ überführen. Dabei bleibt die Verbindungsstelle zwischen den beiden Monosaccharid-Resten intakt. Es war zu erwarten, daß bei der Behandlung der Glykoside aus den oben erwähnten Biosen mit Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung eine Spaltung der Glykosid-Bindung eintreten wird, ohne daß die beiden Monose-Reste voneinander getrennt werden.

Um die Richtigkeit dieses Gedankenganges experimentell zu prüfen, habe ich einige neue acylierte Cellobioside: Heptaacetylbenzylcellobiosid, Heptaacetyl-methylcellobiosid, Heptaacetyl-isobutylcellobiosid und Heptaacetyl-phenylcellobiosid dargestellt und dieselben der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure in Eisessiglösung unterworfen. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich in sämtlichen Fällen ohne besondere Mühe die Aceto-bromcello-

¹⁾ Emil Fischer und Géza Zemplén, B. 43, 2537 [1910]; Emil Fischer und Hans Fischer, B. 43, 2530 [1910].