

Succindialdehyd und 10 ccm Methanol versetzt, worauf das homogene Gemisch 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt wird. Die dunkelbraune Lösung wird dann im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende Krystallbrei, der ganz trocken sein muß, mit 30 ccm Aceton angerieben und damit gründlich ausgekocht. Nach dem Absaugen der Krystallmasse und Waschen mit kaltem Aceton wird sie in wenig Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung versetzt man mit viel festem Kaliumcarbonat und schüttelt 5 bis 6 mal mit Chloroform aus. Die Chloroform-Auszüge hinterlassen ein Öl, das ein aus absol. Alkohol gut krystallisierendes Hydrochlorid gibt. Schmp. 160°. Die Ausbeute kann 60% d. Th. erreichen; sie ist stark abhängig von der Beschaffenheit des Succindialdehyd-Präparates.

5.048 mg Sbst.: 9.180 mg CO<sub>2</sub>, 2.842 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1114 g Sbst.: 4.6 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>NCl (291.61). Ber. C 49.38, H 6.22, N 4.80.  
Gef. „ 49.6, „ 6.3, „ 4.8.

### 3.7-Dimethyl-6.8-äthylen-9-oxo-bispidin-1.5-dicarbon-säure-dimethylester (VI).

8 g des vorstehend beschriebenen salzsauren Salzes werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1.6 g einer 50-proz. Methylamin-Lösung und 5 g einer 35-proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Das homogene Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei etwas. Nach 2 Stdn. scheidet man mit Kaliumcarbonat die Base als dickes, bald krystallin erstarrendes Öl ab. Ausbeute 45—50% d. Th. Sie bildet große, flache Rhomben (aus Äther), die bei 113° schmelzen und im Gegensatz zum Ausgangsmaterial keine Rotfärbung mit Eisenchlorid geben. In Petroläther und Wasser ist die neue Base unlöslich. Sie bildet ein schönes Hydrobromid und Perchlorat.

4.259 mg Sbst.: 9.104 mg CO<sub>2</sub>, 2.816 mg H<sub>2</sub>O. — 2.981 mg Sbst.: 0.234 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (310.19). Ber. C 58.03, H 7.15, N 9.03.  
Gef. „ 58.3, „ 7.4, „ 9.1.

## 106. W. N. Krestinsky und M. K. Kelbowskaja: Untersuchungen in der Acetylen-Reihe, VI. Mitteil.: Über die Oxydation der Acetylen-Kohlenwasserstoffe mit Permanganat.

[Aus d. Chem. Laborat. an der Forsttechn. Akademie in Leningrad.]  
(Eingegangen am 26. Januar 1935.)

Das Studium der Umwandlungen der Acetylen-Glykole<sup>1)</sup>, mit welchem wir uns in unserem Laboratorium schon seit einer Reihe von Jahren beschäftigen, veranlaßte uns vielfach zu den Oxydations-Reaktionen zu greifen, um die Struktur der in Frage kommenden Körper zu klären. Indessen fehlen bisher systematische Angaben über die Oxydation der einfacheren Verbindungen — der Acetylen-Kohlenwasserstoffe — mit Permanganat.

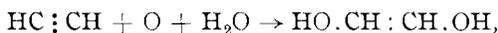
Bezüglich der Äthylen-Kohlenwasserstoffe liegt in dieser Hinsicht ein hinreichendes Material vor, und nach den grundlegenden Untersuchungen

<sup>1)</sup> Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. 58, 1068, 61, 1691 (C. 1930, 3170); B. 59, 1930 [1926], 66, 97 [1933].

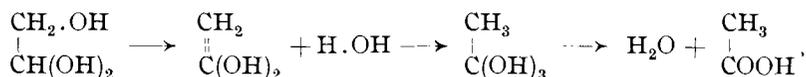
von G. Wagner<sup>2)</sup> kann als festgestellt gelten, daß als primäre Oxydationsprodukte der Olefine stets die Glykole und erst darauf die Produkte ihrer weiteren Umwandlung auftreten, d. h. es findet stets eine Addition von Hydroxylen an die Doppelbindung statt. Dieser Satz erstreckt sich auch auf andere Klassen von Verbindungen, die nur eine bzw. mehrere Äthylen-Bindungen aufweisen.

Was jedoch die Oxydation der Acetylen-Kohlenwasserstoffe anbelangt, so ist das Material hierüber äußerst dürftig. Hier stehen uns nur vereinzelte Beobachtungen zur Verfügung. So haben bereits Berthelot<sup>3)</sup> und später Baschieri<sup>4)</sup> das Acetylen durch Permanganat oxydiert, wobei sie Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure erhielten; sodann hat Berthelot<sup>5)</sup> unter den gleichen Bedingungen das Allylen oxydiert, wobei Ameisensäure, Oxalsäure (?) und Malonsäure (?) entstanden. Schließlich liegt noch die Arbeit von Thoms und Mannich<sup>6)</sup> vor, die das Methyl-*n*-octyl-acetylen durch Permanganat oxydierten und hierbei Pelargon- und Essigsäure gewannen. Es werden jedoch in den erwähnten Arbeiten keine Angaben über neutrale Zwischenprodukte der Oxydation angeführt, die den Gang der Reaktion selbst irgendwie erläutern könnten.

Bereits G. Wagner, der in seiner klassischen Untersuchung ein mögliches Oxydationsschema der Acetylen- und Allen-Kohlenwasserstoffe entworfen hatte, trug sich mit dem Gedanken, diese Frage einem Studium zu unterwerfen. Er nahm als durchaus wahrscheinlich an, daß die genannten Kohlenwasserstoffe sich ebenfalls nach dem Schema der Olefine oxydieren würden; nur meinte er, daß die Eigenschaften der in der ersten Phase entstandenen Produkte eine gewisse Abweichung von diesem Schema im weiteren Verlauf der Reaktion bedingten. So ist es z. B. recht wahrscheinlich, daß bei der Oxydation des Acetylens sich zunächst zwei Hydroxyle an dasselbe addieren:



da jedoch das sich bildende Glykol nicht selbständig bestehen kann, wird es sich sofort zu der Verbindung  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$  hydratisieren, aus welcher dann sowohl Oxalsäure (offenbar über den Glykonaldehyd) als auch Essigsäure entstehen können, wenn man annimmt, daß die genannte Verbindung fähig ist, nach dem folgenden Schema der Glykole Wasser abzugeben:



d. h. man wird gerade diejenigen Produkte erhalten, die schon Berthelot bei der Oxydation des Acetylens entweder durch den Luft-Sauerstoff in Anwesenheit von Alkalien oder mit Chromsäure ermittelt hatte.

Analog wird sich aus Allylen,  $\text{CH}_3\text{C}:\text{CH}$ , die Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}$  bilden, welche durch Hydratisierung in  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$  übergehen dürfte.

<sup>2)</sup> G. Wagner, Zur Frage über die Oxydations-Reaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Dissertat., Warschau 1888, S. 1—142.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. Phys. (4) **15**, 343 [1868].

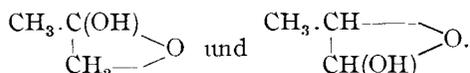
<sup>4)</sup> Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] **9**, I 392 [1900]; Gazz. chim. Ital. **32**, II 462 [1901].

<sup>5)</sup> Ann. Spl. **5**, 9 [1867].

<sup>6)</sup> B. **36**, 2551 [1903].

Bei der direkten Oxydation dieser Verbindungen müssen sich Essigsäure und Kohlensäure bilden, also Produkte, deren Entstehung man als Folge einer Spaltung des Kohlenwasserstoffes an der dreifachen Bindung auffassen kann; bei Dehydratierung jedoch — analog derjenigen, die beim Acetylen erwähnt wurde — ist aus der zweiten Verbindung auch die Bildung von Propionsäure möglich, welche Berthelot<sup>7)</sup> bei der Oxydation durch Chromsäure festgestellt hat:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH})_2 + \text{H} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{H} \cdot \text{OH} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Nun ist jedoch der obige Verlauf der Umwandlungen nicht der einzig mögliche, und die Reaktion verläuft wahrscheinlich auch in anderen Richtungen. So muß sich vor allem ein Keton-alkohol oder ein Aldehyd-alkohol bilden:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{H} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 - \text{H} \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ ; andererseits kann die Dehydratation auch in der Richtung der Alkoholoxyd-Bildung erfolgen:



Auf analoge Weise kann man sich auch die Oxydation der anderen Acetylen-Kohlenwasserstoffe vorstellen.

Diese von Wagner vorgeschlagenen Schemata wurden bisher experimentell nicht nachgeprüft. Natürlich sind sie nicht die einzig möglichen; es war jedoch angebracht zu versuchen, etwaige Zwischenprodukte der Oxydation zu isolieren und nach ihnen den ganzen Verlauf der Reaktion in seiner Aufeinanderfolge festzustellen. Um diese Lücke auszufüllen, wurde diese Untersuchung in Angriff genommen.

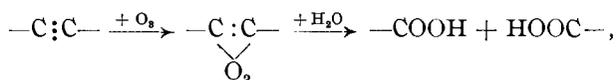
Wir haben bisher folgende Kohlenwasserstoffe einer Oxydation unterworfen: Acetylen, Phenyl-acetylen, Methyl-äthyl-acetylen und *tert.*-Butyl-acetylen. Obwohl der Isolierung von neutralen Zwischenprodukten der Reaktion besondere Aufmerksamkeit geschenkt und die Oxydation selbst unter solchen Bedingungen ausgeführt wurde, daß man das Oxydationsmittel in sehr großer Verdünnung bei etwa 0° zum überschüssigen Kohlenwasserstoff hinzufügte (und zwar in dem Verhältnis von je einem aktiven Sauerstoffatom auf ein Kohlenwasserstoff-Molekül), zeigte es sich, daß in keinem einzigen Falle neutrale Oxydationsprodukte festgestellt werden konnten. Es bildeten sich ausschließlich Säuren, wobei der Zerfall an der Stelle der dreifachen Bindung einsetzte. Bei der Oxydation des Acetylens wurden ermittelt: Ameisensäure und — vermutlich — Spuren von Oxalsäure; bei der Oxydation des Phenyl-acetylens entstanden Kohlensäure, Benzoesäure und Spuren von Ameisensäure; das Methyl-äthyl-acetylen lieferte Essigsäure und Propionsäure; das *tert.*-Butyl-acetylen ergab Trimethyl-essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist es somit leider nicht möglich, den Mechanismus der Reaktion zu erfassen und gleichzeitig festzustellen, ob die Oxydation der Acetylen-Kohlenwasserstoffe wirklich — wie Wagner annahm — nach dem Schema der Olefine über ungesättigte Glykole nebst darauffolgender Hydratisierung oder auf irgendeine andere Weise verläuft. Am wahrschein-

<sup>7)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] 19, 428 [1870]; Ann. Sppl. 8, 47 [1872].

lichsten wird wohl die Annahme sein, daß die primären Additionsprodukte, entstanden durch Anlagerung von Elementen des Sauerstoffs oder des Oxydationsmittels an die dreifache Bindung, sofort hydrolytisch gespalten werden unter Bildung von Säuren, die einem Zerfall an der Stelle der Acetylen-Bindung entsprechen.

Berücksichtigt man außerdem, daß die dreifache Bindung, im Gegensatz zur Äthylen-Bindung, sich durch Perbenzoesäure überhaupt nicht oxydieren läßt (nach den Beobachtungen von Prileshajeff beim Phenyl-acetylen und nach unseren Versuchen mit den Acetylen-alkoholen<sup>8)</sup>), aber durch Ozon in ein Monoozonid<sup>9)</sup> übergeführt wird, welches sich seinerseits durch Wasser direkt in zwei Säuren spaltet:



so gelangt man zum Schluß, daß die Acetylen-Bindung sich in bezug auf die Oxydationsmittel überhaupt anders verhält als die Äthylen-Bindung.

### Beschreibung der Versuche.

Es wurde in allen Fällen folgende Untersuchungs-Methode angewandt: In ein genügend umfangreiches Gefäß wurden der Kohlenwasserstoff und 150—200 ccm Wasser mit Eis gebracht. Sodann wurde in gleichen Mengen, jedesmal bis zur völligen Entfärbung, eine 2-proz. Kaliumpermanganat-Lösung unter beständigem Schütteln hinzugefügt; die Gesamtmenge des  $\text{KMnO}_4$  entsprach somit dem Verhältnis von 1 aktiven Sauerstoffatom zu 1 Kohlenwasserstoff-Molekül. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Lösung zwecks Bindung des freien KOH mit Kohlendioxyd gesättigt, von den Manganoxiden getrennt und nebenbei einer Vorprobe auf Aldehyde unterworfen. Sodann wurde mit Äther extrahiert, wobei man die Extraktion entweder unmittelbar ausführte, oder es wurde ein Teil der Lösung vorher abdestilliert, um im Destillat eine hohe Konzentration von neutralen, flüchtigen Oxydationsprodukten — sowohl wasser-löslichen, als auch wasser-unlöslichen — zu erhalten, wonach die Proben nochmals wiederholt wurden; hierbei ging auch der nicht an der Reaktion beteiligte Kohlenwasserstoff über. Die nicht flüchtigen, neutralen Produkte blieben in dem nicht überdestillierten Teil der wäßrigen Lösung zurück; dieser wurde sodann in einen Extraktor gebracht und während einer längeren Zeit mit Äther extrahiert. Letzterer wurde hernach abgedampft und der Rest untersucht.

Nachdem der nicht an der Reaktion beteiligte Kohlenwasserstoff, sowie auch die flüchtigen und in Äther löslichen neutralen Produkte auf diese Weise entfernt wurden, enthielt die Mutterlauge noch Salze von organischen Säuren und — möglicherweise — auch nicht-flüchtige, in Äther unlösliche, neutrale Produkte. Man verfuhr hier in zweierlei Weise: 1) entweder wurde die ganze Lösung im Wasserbade bis zur möglichst vollkommenen Entfernung des Wassers eingedampft, wonach man die Salze der organischen Säuren, sowie auch die neutralen Produkte mit Alkohol extrahierte; der Alkohol wurde hierauf abdestilliert, der Rest vorsichtig mit verd. Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion angesäuert, worauf man die Säuren mit Äther

<sup>8)</sup> Nicht veröffentlichte Beobachtungen.

<sup>9)</sup> Harries, B. 40, 4905 [1907].

extrahierte, die Lösung abermals neutralisierte, eindampfte und die zurückgebliebenen neutralen Produkte mit Alkohol extrahierte; 2) oder die Mutterlauge wurde sofort angesäuert, die flüchtigen Säuren wurden dann abdestilliert und im Destillat bestimmt, während man die nicht-flüchtigen Säuren mit Äther extrahierte, den Rest neutralisierte, eindampfte und die neutralen Produkte schließlich mit Äther auszog.

Bei einer derartigen Arbeitsmethode war kein einziges Reaktionsprodukt zu übersehen. Beim Ansäuern konnten allerdings einige neutrale Produkte weitere Veränderungen erfahren und sekundäre Produkte bilden; dann hätte man aber letztere entdecken müssen.

### Oxydation des Acetylens.

Auf obige Weise wurden 6 l Acetylen oxydiert. Die qualitativen Proben (mit ammoniakalischer Silberoxydlösung, Fehlingscher Lösung, fuchsin-schwefeliger Säure und salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin) auf Acetaldehyd, wie überhaupt auf Verbindungen, in denen Aldehydgruppen enthalten sind, fielen negativ aus. Ebenso resultatlos verlief auch die Probe auf Glykolaldehyd (Erwärmen mit  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure). Auch Kondensationsprodukte desselben konnten nicht nachgewiesen werden; ebensowenig waren nicht-flüchtige, neutrale Produkte nach der Extraktion mit Äther und später — nach dem Eindampfen der Lösung — mit Alkohol vorhanden. Im Destillat der flüchtigen Säuren wurde nur Ameisensäure festgestellt: 1) beim Erwärmen eines Teiles der Lösung mit  $\text{HgCl}_2$  schieden sich reichliche Mengen Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) aus; 2) beim Sättigen der Lösung mit Bleicarbonat erhielt man weiße, in Alkohol unlösliche, nadelförmige Krystalle von Bleiformiat (Bleiacetat würde dagegen in Alkohol löslich gewesen sein).

0.2504 g Salz: 0.2550 g  $\text{PbSO}_4$ . — 0.4360 g Salz: 0.4446 g  $\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{HCOO})_2$ .  
Ber. Pb 69.69. Gef. Pb 69.57, 69.70.

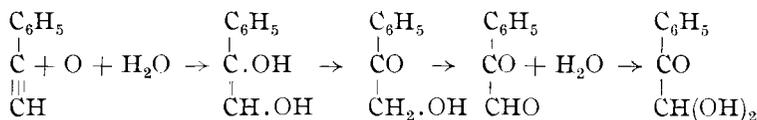
Die von diesem Salze abgeschiedene Mutterlauge wurde nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Entfernen des Bleisulfids mit Silbercarbonat neutralisiert. Nach Eindampfen dieser Lösung ließ sich jedoch überhaupt kein Silberacetat nachweisen.

Der nach dem Abdampfen der flüchtigen Säuren zurückgebliebene Rest wurde mit Äther extrahiert; nach Entfernung des letzteren hinterblieb in außerordentlich geringer Menge ein krystallinischer Stoff, dessen nicht scharf ausgeprägter Schmelzpunkt etwas über  $100^\circ$  lag. Mit Kalkwasser versetzt, lieferte er zwar einen deutlichen, analytisch jedoch nicht nachweisbaren Niederschlag. Möglicherweise waren es Spuren von Oxalsäure.

### Oxydation von Phenyl-acetylen.

21 g Phenyl-acetylen, hergestellt aus Zimtsäure über Dibrom-zimtsäure und Brom-styrol, wurden unter denselben Bedingungen oxydiert. Der erste Permanganat-Zusatz bedurfte zur vollen Entfärbung 3—5 Min., die darauf folgenden wurden unter reichlicher  $\text{CO}_2$ -Entwicklung sofort reduziert. Der ätherische Auszug der neutralen Produkte lieferte 9 g Phenyl-acetylen zurück. Nach Abdestillieren des letzteren erhielt man geringe Mengen weißer Krystalle in Form langgestreckter Prismen, deren Schmelzpunkt bei  $121.5^\circ$  lag, und die sich als Benzoesäure erwiesen. Dieses durch Mischprobe bestätigte Vorhandensein von Benzoesäure in der Lösung muß offenbar der hydrolytischen Spaltung ihres Kaliumsalzes zugeschrieben werden. Zwischen-

produkte der Oxydation, wie etwa Benzoyl-carbinol oder Benzoyl-formaldehyd in Form seines Hydrats, deren Entstehung man im Sinne des Schemas:



erwarten durfte, konnten nicht nachgewiesen werden. Desgleichen waren auch weder Mandelsäure, die sich bei der Oxydation aus Benzoyl-formaldehyd in Gegenwart von Alkalien nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH(OH)}. \text{COOH}$  bilden konnte, noch ihr Oxydationsprodukt, die Phenyl-glyoxylsäure (Benzoyl-ameisensäure),  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{COOH}$ , vorhanden. Die eingedampfte wäßrige Lösung ergab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen reichlichen, weißen Niederschlag (Schmp. 121—122°), dessen Gewicht nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen auf einem Tonteller 11 g betrug, und der sich bei der Analyse als Benzoesäure erwies.

0.1130 g Sbst.: 0.2843 g  $\text{CO}_2$ , 0.0499 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{COOH}$ . Ber. C 68.82, H 4.95. Gef. C 68.62, H 4.93.

Das Filtrat wurde einer teilweisen Destillation unterworfen; im Destillat wurden Spuren von Ameisensäure gefunden: Beim Erwärmen mit einer  $\text{HgCl}_2$ -Lösung entstand ein sehr geringer Kalomel-Niederschlag, während mit  $\text{PbCO}_3$  keine Bleiformiat-Krystalle erhalten werden konnten. Das nach der Destillation zurückgebliebene Konzentrat des Filtrats, in welchem man die Anwesenheit von Mandelsäure und Glyoxylsäure vermuten dürfte, wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des letzteren konnten jedoch die erwähnten Säuren nicht nachgewiesen werden; es wurden vielmehr noch 2 g Benzoesäure erhalten (Schmp. 121,5° durch Mischprobe identifiziert). Schließlich wurde das Filtrat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, der beim Abdampfen nur einen geringfügigen mineralischen Rückstand zurückließ.

#### Oxydation von Methyl-äthyl-acetylen.

Dieser doppelt substituierte Acetylen-Kohlenwasserstoff wurde nach Faworsky<sup>10)</sup> aus dem Methyl-propyl-ke-ton durch Überführung in das Chlorid und Behandlung des letzteren mit alkohol. Ätzkali unter Druck bei 185—200° dargestellt. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff siedete bei 55—57°, gab mit einer ammoniakalischen Kupferoxyd-Lösung fast gar keinen Niederschlag und verhielt sich vollständig indifferent gegen die Beilstein-Probe auf Chlor. 16 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden unter Beobachtung der oben erwähnten Bedingungen oxydiert; auch in diesem Falle wurde eine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wahrgenommen. Im ätherischen Auszug, in dem sich das Vorhandensein neutraler Produkte vermuten ließ, konnten solche nicht festgestellt werden. Nach Abdunsten des Äthers blieben nur einige Tropfen einer Flüssigkeit von deutlich ausgeprägtem, saurem Charakter zurück, die wohl ein Gemisch von Säuren darstellten, das sich infolge hydrolytischer Spaltung ihrer Kaliumsalze gebildet hatte. Beim Abstumpfen mit Pottasche entwickelte sich  $\text{CO}_2$ ; auch fielen die entsprechenden Proben auf Oxime und Semicarbazone negativ aus. Nach Ansäuern des Filtrats mit Schwefel-

<sup>10)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 417 [1887].

säure und Extraktion mit Äther erhielt man 20 ccm einer Flüssigkeit — ebenfalls ein Säuregemisch —, die bei der Destillation folgende Fraktionen ergab: I) bis 100° siedend; II) Sdp. 110—120°; III) Sdp. 120—130°; IV) Sdp. 130 bis 140°; V) Sdp. 140—142°; die dritte und vierte Fraktion stellten die Hauptmenge dar. Beim Erwärmen mit Sublimat in einem zugeschmolzenen Röhrchen ergab die erste Fraktion einen geringen Kalomel-Niederschlag, jedoch gelang es nicht, Bleiformiat in einer für die Analyse genügenden Menge zu erhalten — offenbar waren nur Spuren davon vorhanden. Von den übrigen vier Fraktionen wurden die Silbersalze hergestellt, deren Analysen in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Fraktion	II	III	IV	V	Rückstand
	110—120°	120—130°	130—140°	140—150°	
Salz in g ...	0.0612	0.0348	0.0522	0.0874	0.1211
Gewicht des Metalls in g ..	0.0401	0.0224	0.0326	0.0532	0.0698
% .....	65.36	64.37	62.45	60.87	57.64

Ber. für H.COOAg 70.56, für CH<sub>3</sub>.COOAg 64.64, für CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.COOAg 59.64, für CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOAg 55.35% Ag.

Da dem oxydierten Methyl-äthyl-acetylen zweifellos auch monosubstituiertes Propyl-acetylen beigemischt war, so müßte man nach Aufhebung der dreifachen Bindung bei ersterem vorherrschend die Bildung von Essigsäure und Propionsäure, bei letzterem die Bildung von Ameisensäure und Buttersäure erwarten. Bei so geringfügigen Mengen läßt sich aber durch Destillation keine Zerlegung dieses Säure-Gemisches in die völlig reinen Komponenten vornehmen, was auch aus der Zusammensetzung der erhaltenen Silbersalze hervorgeht. Es ist jedoch einleuchtend, daß als Hauptbestandteile Essigsäure und Propionsäure auftreten, wobei der Silber-Gehalt des der zweiten Fraktion entsprechenden Salzes durch Spuren von Ameisensäure höher, des dem Rückstande entsprechenden Salzes dagegen infolge der Beimengung von Buttersäure niedriger ausgefallen ist.

#### Oxydation des *tert.*-Butyl-acetylens.

Der Kohlenwasserstoff wurde uns für die Untersuchung in lebenswürdiger Weise von P. W. Iwitsky zur Verfügung gestellt. Das Präparat war durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pinakolin und darauffolgende Behandlung des Chlorid-Gemisches mit gepulvertem und mit Alkohol angefeuchtetem Ätzkali<sup>11)</sup> hergestellt worden; es wies folgende Konstanten auf:

Sdp. 37.8°;  $d_4^{20} = 0.6683$ ;  $n_D^{20} = 1.37257$ ;  $n_D^{20} = 1.38485$ ,  $n_D^{20} = 1.37493$ ;  $n_D^{20} = 1.38020$ .

Oxydiert wurden 5 g des Kohlenwasserstoffes; hierbei trat reichliche CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Neutrale Produkte ließen sich nicht nachweisen. Von sauren Produkten ist die Trimethyl-essigsäure isoliert und identifiziert worden. Sie schmolz bei 34° und siedete bei 164°, außerdem wurden nach Butleroff<sup>12)</sup> ihr Barium- und Silbersalz dargestellt und analysiert.

<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 357 [1934].

<sup>12)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **5**, 238 [1873].

0.1547 g Ba-Salz. Nach Trocknen im Wasserbade und Exsiccator Gewichtsverlust 0.0325 g.

$(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$ . Ber.  $H_2O$  20.96. Gef.  $H_2O$  21.01.

$(C_5H_9O_2)_2Ba$ . 0.1204 g wasser-freies Salz: 0.0831 g  $BaSO_4$ .  
Ber. Ba 40.41. Gef. Ba 40.62.

0.0733 g Ag-Salz: 0.0377 g Ag.

$C_5H_9O_2Ag$ . Ber. Ag 51.64. Gef. Ag 51.43.

In der die flüchtigen Säuren enthaltenden Fraktion konnte man das Vorhandensein von Ameisensäure nur auf qualitativem Wege — durch Behandlung mit  $HgCl_2$  im zugeschmolzenen Röhrchen — nachweisen. Das Bleisalz ließ sich nicht herstellen. Somit wurden bei der Oxydation Kohlensäure, Trimethyl-essigsäure und Spuren von Ameisensäure festgestellt.

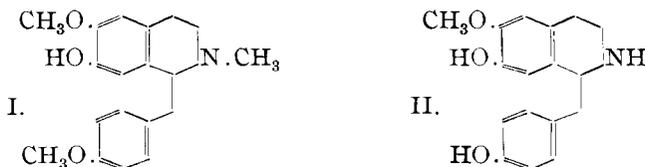
Die Arbeit wurde unter materieller Unterstützung der Wissenschaftlichen Kommission des Chimisierungskomitees der U.d.S.S.R. ausgeführt, der wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

### 107. Heisaburo Kondo, Zoichi Narita und Shojiro Uyeo: Die Konstitution des Dauricins, IV. Mitteil. (XXXIX. Mitteil. über die Alkaloide von Sinomenium- und Cocculus-arten von H. Kondo).

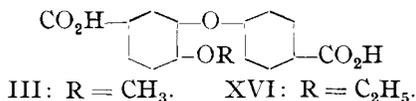
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]

(Eingegangen am 6. Februar 1935.)

Dem Dauricin, einem Alkaloid aus *Menispermum dauricum*, haben wir früher<sup>1)</sup> auf Grund von Abbauprodukten die untenstehende Strukturformel  $C_{19}H_{23}O_3N$  (I) zuerteilt, wonach sein Monomethyläther mit dem Trimethyl-coclaurin<sup>2)</sup> identisch sein müßte.



Auffällig war aber, wie wir bemerkt haben, die mangelnde Übereinstimmung der beiden Jodmethylate und der Hofmannschen Abbauprodukte, sowie das verschiedene Verhalten der Des-*N*-methyl-Verbindungen bei der Oxydation: hierbei gab Coclaurin (II) Anissäure, während Dauricin neben der *m*-Hemipinsäure die 6-Methoxy-diphenyläther-3,4'-dicarbonsäure (III), die typischen Spaltstücke des Tetrandrins<sup>3)</sup> und des Trilobins<sup>4)</sup>, lieferte.



<sup>1)</sup> H. Kondo u. Narita, B. **63**, 2420 [1930]; vergl. auch C. **1927**, II, 264; **1929**, II, 1926.    <sup>2)</sup> H. Kondo u. T. Kondo, Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 24 [1930].

<sup>3)</sup> H. Kondo u. Yano, A. **497**, 90 [1932].

<sup>4)</sup> H. Kondo u. Tomita, A. **497**, 104 [1932].