

Über die Oxydation von Ketonen mittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

I. Abhandlung.

Oxydation von Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

Gelegentlich einer Darstellung der Trimethyllessigsäure nach der Angabe von Friedel und Silva¹ durch Oxydation des Pinakolins mittelst Kaliumbichromat-Schwefelsäure fand ich, dass trotz fünfzigstündigen Kochens am Rückflusskühler und trotz der von mir angewendeten stärkeren Concentration dieses Oxydationsgemisches ein bedeutender Theil (circa 25%) des Pinakolins noch unzersetzt blieb, während die Hauptmenge wohl zu Trimethyllessigsäure, daneben aber auch zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wurde.

Vorzüglich die langsame Einwirkung von Chromsäure auf Pinakolin bewog mich, die Oxydation mit einem anderen Oxydationsagens zu versuchen. Das Kaliumpermanganat blieb in neutraler Lösung selbst in der Hitze so gut wie ohne Einwirkung. Ich versuchte daher in alkalischer Lösung den Versuch auszuführen.

Gegen Erwarten wurde das Pinakolin dadurch nur zum kleinen Theile zu Trimethyllessigsäure oxydirt, während das

¹ Compt. rend. 1873.

Hauptproduct der Reaction aus einer Säure $C_6H_{10}O_3$ bestand, die sich, wie hier gezeigt werden soll, unzweifelhaft als die bis jetzt unbekannte Trimethylbenztraubensäure erwies.

Darstellung der Trimethylbrenztraubensäure.

Zu je 20 Theilen im Wasser suspendirten Pinakolins wurde allmählich eine Lösung von 63 Gewichtstheilen $KMnO_4$ und 20 Theilen $NaOH$ in 2 Liter Wasser zufließen gelassen. Beide Flüssigkeiten hatten Zimmertemperatur und erwärmten sich während des Processes beiläufig auf die Blutwärme. Die Farbe der Kaliumpermanganatlösung schlug beim Vermischen sofort ins Grüne, es dauerte aber selbst unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden (4—6), bis sich der Braunstein vollständig abgeschieden und die darüber stehende Flüssigkeit farblos wurde. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, der Braunstein selbst einigemal mit Wasser extrahirt und die farblosen Filtrate vorerst mit der zur Neutralisation nöthigen Menge H_2SO_4 versetzt.

Dieses auf dem Wasserbade eingeeengte Filtrat wurde hierauf mit dem Reste der Schwefelsäuremenge, die dem KOH des Kaliumpermanganates und den 20 g $NaOH$ äquivalent ist, versetzt, wodurch die Gesamtmenge der organischen Säure in Freiheit gesetzt wurde. Letztere wurde der wässerigen Lösung mit alkoholfreiem Äther bis zur Erschöpfung entzogen. Der Äther hinterlies nach der Destillation aus dem Wasserbade eine stark saure Flüssigkeit, die nach längerem Stehen an einem kühlen und trockenen Orte krystallinisch erstarrte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge schied noch ein- bis zweimal neue Krystallmengen ab, die mit der ersteren Fraction vereinigt wurden. Das scharf ausgepresste und bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Äther umkrystallisirte Product schmolz bei $90—91^\circ C$.

Die Verbrennung desselben mit Bleichromat ergab folgendes Resultat:

I. 0·2473 g Substanz lieferten 0·5012 CO_2 und 0·1709 H_2O .

II. 0·2687 g Substanz gaben 0·5485 CO_2 und 0·1867 H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
	I	II	
Kohlenstoff	55·36	55·67	55·37
Wasserstoff	7·68	7·70	7·71
Sauerstoff	—	—	36·92
			<hr/> 100·00

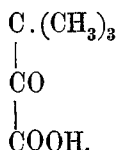
Die zu den beiden vorstehenden Analysen verwendete Substanz entstammte verschiedenen Bereitungen.

Die Säure besteht aus kleinen, nicht messbaren, zugespitzten, farblosen Prismen von eigenthümlich sauerem Geruch. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Äther löslich, etwas schwieriger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlormethan. Zum Umkrystallisiren erwies sich der Äther am vortheilhaftesten. Die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 90—91° C.; einmal jedoch geschmolzen und wieder erstarrt weist sie einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt auf. (87—89° C.)

Unterwirft man die Trimethylbrenztraubensäure der Destillation, sei es bei gewöhnlichem, sei es bei vermindertem Druck, so erhält man ein flüssiges Destillat, welches nur durch Abkühlung und Einwerfen von Krystallen zum Erstarren zu bringen ist. Das erstarrte Destillat hatte den Schmelzpunkt der einmal geschmolzenen Säure. Wiewohl darauf geachtet wurde, konnte während der Destillation eine Abspaltung der Kohlensäure nicht nachgewiesen werden. Sie siedet daher auch bei gewöhnlichem Druck wesentlich unzersetzt. Der Siedepunkt wurde bei 185°—185·5° C beobachtet (corr. Fadenreduction bei einem Drucke von 747·4 mm beträgt 3·7°). Mit Silberoxyd gekocht findet eine Reduction des Silberoxyds unter Spiegelbildung statt.

Erwägt man, dass die Verbindung aus Pinakolin, das ist Trimethylcarbinmethylketon, durch Oxydation entstanden ist, dass sie sich, wie weiterhin gezeigt werden soll, wie eine einbasische Säure erweist, welche ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin zufolge ausser der Carboxylgruppe ein Carbonyl enthält und endlich, dass durch ihre noch zu besprechende Überführung in Trimethyllessigsäure die Gegenwart der Trimethyl-

carbingruppe festgestellt erscheint, so kann man diesen Körper nicht anders denn als Trimethylbrenztraubensäure aussprechen und ihm die Structurformel zugestehen:



Neben der Trimethylbrenztraubensäure wurde bei der Oxydation des Pinakolins auch die Trimethyllessigsäure nachgewiesen. Wenn man nämlich nach Entfernung der abgeschiedenen Ketonsäure, deren Ausbente im günstigsten Falle 60% betrug, die saueren Mutterlaugen der fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man eine bei 163—165° C. siedende Hauptfraction, die sowohl durch diesen Siedepunkt als auch die Analyse des Calciumsalzes als Trimethyllessigsäure zu identifizieren ist.

Die Analyse des Kalksalzes ergab das Resultat:

0·3848 g des wiederholt ausgepressten Salzes gaben 0·1568 g Ca SO₄, entsprechend 0·0461 g Ca.

In 100 Theilen:

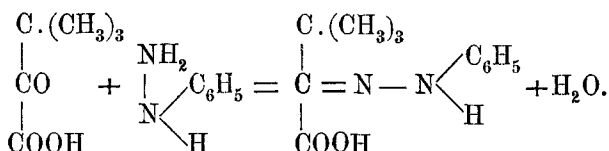
Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₂) ₂ Ca+5H ₂ O
Ca 11·98	12·04

Phenylhydrazon-Trimethylbrenztraubensäure.

Zum Nachweise der Ketonnatur der Trimethylbrenztraubensäure bediente ich mich des für ähnliche Zwecke so oft angewendeten Phenylhydrazinacetats. Zu diesem Zwecke wurde die Trimethylbrenztraubensäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung des Phenylhydrazinacetates im Überschusse versetzt. Es trat vorerst eine milchige Trübung, bald aber eine krystallinische Abscheidung von gelben Kryställchen ein, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so die Verbindung in Form von schwach gelblich gefärbten langen Nadeln, die bei 157—158° C. unter Aufbrausen und Entwicklung eines

Gases, das höchst wahrscheinlich Kohlensäure sein dürfte, zu einer nicht wieder erstarrenden Flüssigkeit, die sowohl durch den Geruch als auch durch ihr Verhalten zu NaOCl als Anilin erkannt wurde, schmolzen.

Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



Die Analyse dieses Condensationsproductes ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2542 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6103 *g* Kohlensäure und 0·1614 *g* Wasser.
- II. 0·1813 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4345 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Wasser.
- III. 0·3275 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0418 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
	I	II	III	
Kohlenstoff . . .	65·46	65·36	—	65·41
Wasserstoff . . .	7·04	7·44	—	7·28
Stickstoff	—	—	13·03	12·72

Behufs Zurückgewinnung der Trimethylbrenztraubensäure aus diesem Condensationsproducte, wurde letzteres mit 20-procentiger HCl — eine schwächere Säure schien ohne Einwirkung zu sein — bis zur vollständigen Lösung unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach etwa zwei Stunden war die Einwirkung vollendet und die Lösung erstarrte beim Erkalten. Letztere wurde mit der doppelten Menge Wassers versetzt und der Destillation unterworfen. Im Destillate war neben einer Säure ein intensiv riechendes Öl wahrzunehmen, das, nach der Neutralisation der ersteren mit Baryumcarbonat und abermaliger Destillation isolirt, durch Reduction einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen aldehydartigen Charakter verrieth. Höchstwahrscheinlich dürfte

das Aldehyd der Trimethyllessigsäure vorgelegen haben. Die Säure, aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure isolirt und mit Äther extrahirt, gab eine Phenylhydrazinverbindung, die durch ihren Schmelzpunkt als das Condensationsproduct der Trimethylbrenztraubensäure charakterisirt wurde. Während E. Fischer und O. Hess¹ durch eine ähnliche Behandlung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure die Brenztraubensäure nicht zurückgewinnen konnten und zu Indolderivaten gelangten, war im vorliegenden Falle wenigstens eine theilweise Zurückgewinnung möglich.

Einige Salze der Trimethylbrenztraubensäure.

Das Calciumsalz wurde dargestellt, indem die wässrige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, das durch Glühen des Calciumoxalates erhalten wurde, in der Wärme digerirt wurde. Das Filtrat schied beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure das Salz als eine asbestartige, weisse Krystallmasse, die in Wasser leicht löslich ist, ab. In diesem Zustande besitzt das Salz die Zusammensetzung $(C_6H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$, von welchem Krystallwasser $1\frac{1}{2}$ Moleküle bei $120^\circ C.$, der Rest nicht einmal bei $160^\circ C.$ abgegeben wird.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·2466 vacuumtrockener Substanz verloren bis $120^\circ C.$ erhitzt
0·0182 *g* vom ursprünglichen Gewichte und hinterliessen
beim Glühen 0·0447 CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\{(C_6H_9O_3)_2Ca + 3H_2O\} - 1\frac{1}{2}H_2O$
Gewichtsverlust	7·37	7·66
	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca + 3H_2O$
Calcium	11·31%	11·37

Bei der Elementaranalyse erhielt ich:

I. 0·3868 *g* der bei $120^\circ C.$ bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0·6220 *g* Kohlensäure und 0·2105 *g* Wasser.

¹ B. 17. 559.

II. 0·3544 g ebenderselben Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0681 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_6H_9O_3)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.
Kohlenstoff	43·89	—	44·30
Wasserstoff	6·05	—	6·46
Calcium	—	12·02	12·47

Das Natriumsalz wurde durch genaues Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit reinem Natriumcarbonat erhalten. An der Luft einer langsamen Verdunstung ausgesetzt schieden sich mehrere Centimeter lange, farblose, durchsichtige Platten ab, die in Wasser leicht löslich sind. Die wiederholt abgepressten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 100° C. nur wenige Milligramme, so dass auf Grund der nachstehenden Analyse das Salz als krystallwasserfrei anzusprechen ist.

0·4990 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·2285 g Na_2SO_4 . Das Gewicht der abgepressten Substanz hatte betragen 0·5031 g.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_9O_3Na$
Natrium	14·81	15·12

Das Silbersalz. Die mit Ammoniak genau neutralisirte wässerige Lösung der Säure wurde mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt. Sofort beginnt die Abscheidung des Silbersalzes in Form von glänzenden Schuppen, die unter dem Mikroskop betrachtet, als kleine Rhomben erscheinen.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·2096 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0949 g metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_6H_9O_3Ag$
Silber	45·27	45·57

Eine neutrale Lösung von trimethylbrenztraubensäurem Ammon gab mit Zinknitrat einen weissen, nicht eben deutlich krystallinischen, mit Kupfernitrat einen blauen deutlich krystallinischen Niederschlag.

Oxydation der Trimethylbrenztraubensäure.

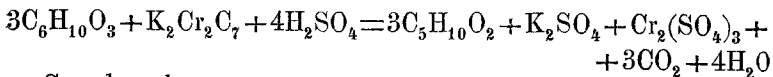
- a) Oxydation mit Silberoxyd. 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde mit mehr als der dreifachen Menge Silberoxyds am Rückflusskühler, der mit einem mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat (der wieder seinerseits gegen die Kohlensäure der Atmosphäre durch einen Kalipparat geschützt war) in Verbindung stand, unter stetem Durchleiten von kohlensäurefreiem Luftstrom durch sechs Stunden erhitzt. Ein bedeutender Niederschlag von Baryumcarbonat bewies die Bildung von Kohlensäure.

Das gewonnene Silbersalz wurde analysirt.

0·2038 g des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·1043 g metallischen Silbers, entsprechend 51·17% Ag.

Für die Bildung der Trimethylelessigsäure berechnet sich 51·67% Ag. Diese Zahl beweist die glatte Oxydation der Trimethylbrenztraubensäure zu Trimethylelessigsäure.

- b) Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure Die wässerige Lösung der Trimethylbrenztraubensäure wird bereits durch verdünnte Chromsäurelösungen schon beim gelinden Erhitzen ziemlich rasch oxydirt. Nach Verlauf einiger Minuten war bereits eine rein grüne Färbung des Reaktionsgemisches aufgetreten. Ich liess auf je 3 Moleküle der Säure je ein Molekül Kaliumbichromat und 4 Moleküle Schwefelsäure, letzteres Oxydationsgemisch in 1%iger Lösung, einwirken. Den Mengenverhältnissen der Ingredienzen war die Gleichung:



zu Grunde gelegt.

Die Kohlensäure wurde wie beim vorangehenden Versuche nachgewiesen. Der Rückstand wurde aus dem Ölbad abdestillirt und die Menge der übergegangenen Säure durch Titration bestimmt.

Die aus 0·5 *g* der Trimethylbrenztraubensäure entstandene, mit Wasserdampf flüchtige Säure verlangte 0·1959 *g* Natriumhydrat zur Neutralisation, während vorstehende Gleichung 0·1961 *g* erwarten lässt.

Das so gebildete Natriumsalz gab mit essigsauerm Phenylhydrazin gar keine Trübung, wodurch die vollständige Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure erwiesen ist. Das Natriumsalz wurde durch Hinzufügung einer zur völligen Zerlegung ungenügenden Menge Schwefelsäure in zwei Fractionen zerlegt und die so isolirten Säurefractionen mit Silberoxyd gekocht. Die Untersuchung der Silbersalze bewies, dass reines trimethylessigsauerer Silber vorlag:

- I. Fraction: 0·2528 *g* Silbersalz gaben beim Glühen 0·1304 *g* Silber, entsprechend 51·58 % metallischen Silbers.
- II. Fraction: 0·2523 *g* des Salzes hinterliessen 0·1295 *g* Silber, entsprechend 51·33 % metallischen Silbers.

Die Theorie verlangt für das trimethylessigsaurer Salz 51·67% metallischen Silbers.

Eine Spiegelbildung wurde während des Kochens mit Silberoxyd nicht beobachtet. Um eine etwaige pulverige Abscheidung des Silbers nachzuweisen, wurde das auf dem Filter gesammelte überschüssige Silberoxyd der beiden Fractionen in verdünnter Essigsäure aufgelöst. Die vollständig klare Lösung desselben schliesst jede Reduction des Silberoxyds aus. Hiedurch ist die Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure und der Ameisensäure nachgewiesen und die quantitative Überführung der Trimethylbrenztraubensäure durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Trimethylessigsäure bestätigt.

Reduction der Trimethylbrenztraubensäure.

Ähnlich wie man von Brenztraubensäure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zur Milchsäure gelangt, hoffte ich durch Reduction der Trimethylbrenztraubensäure zu einer trimethylirten Äthylidenmilchsäure zu gelangen. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte diese Vermuthung vollauf. Die Darstellung

erfolgte in folgender Weise: 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde in Wasser gelöst und mit der achtfachen Menge Natriumamalgam (vierprocentig) versetzt. Nach eintägigem Stehenbleiben wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und die organische Säure mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Der vom Äther aus dem Wasserbade befreite Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gestellt. Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische.

Dass eine Veränderung stattgefunden, folgt aus dem veränderten Habitus der Krystalle, und aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem auch nicht eine Spur einer Trübung entsteht.

Die Krystalle schmelzen bei 87—88° C. und sind in Wasser und Äther leicht löslich.

Die Analyse dieses Reductionsproductes führte zur Formel: $C_6H_{12}O_3$. Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich nämlich folgendes Resultat:

I. 0·2327 g Substanz gaben 0·1885 H_2O und 0·4648 CO_2 .

II. 0·2835 g Substanz lieferten 0·2304 H_2O und 0·5654 CO_2 .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I	II	$C_6H_{12}O_3$	$C_6H_{10}O_3$
Kohlenstoff.	54·49	54·39	54·54	55·37
Wasserstoff.	8·98	9·02	9·09	7·71

Die krystallographische Untersuchung hatte Herr Dr. J. Hockauf, Assistent des Herrn Prof. A. Schrauf, die Güte auszuführen. Er theilt mir darüber Folgendes mit: „Krystalle ziemlich gross, farblos, durchsichtig, glasglänzend, schlecht entwickelt. Wahrscheinlich monosymmetrisch. Auftretende Formen a (100) m (110) d (011). Die Flächen an dem zur Bestimmung gewählten Krystalle waren matt, corrodirt, gekrümmt, und gaben undeutliche, verschwommene, kaum sichtbare Signale. Die vorläufigen Messungen ergaben nachstehende Werthe:

$$a m (100) (110) = 55^\circ 23'$$

$$a m_1 (100) (\bar{1}\bar{1}0) = 55^\circ 21'$$

$a_1 m_2$	$(\bar{1}00)$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 55^\circ 41'$
$a_1 m_3$	$(\bar{1}00)$	$(\bar{1}10)$	$= \text{circa } 55^\circ$
$m_1 m_2$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$= 69^\circ 8'$
$m m_3$	(110)	$(\bar{1}10)$	$= 68^\circ 44'$
$a d$	(100)	(011)	$= 82^\circ 1'$
$a d_1$	(100)	$(0\bar{1}1)$	$= 81^\circ 12'$
$a_1 d$	$(\bar{1}00)$	(011)	$= 97^\circ 55'$
$a_1 d_1$	$(\bar{1}00)$	$(0\bar{1}1)$	$= 98^\circ 50'$
$d d_1$	(011)	$(0\bar{1}1)$	$= 84^\circ 38'$
$m d$	(110)	(011)	$= \text{circa } 52^\circ$
$m_3 d$	$(\bar{1}\bar{1}0)$	(011)	$= 63^\circ 15' (\text{circa}).$

Annäherndes Axenverhältniss $a : b : c = 1.45 : 1 : 1.10$

$\eta = 80^\circ$ ungefähr.

Spaltbar nach dem Prisma (110); wahrscheinlich auch nach (100). Substanz stark doppelbrechend. Spaltblättchen nach dem Prisma zeigt den Austritt einer Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes. Das Bild der Axe zeigt zahlreiche Ringe. Charakter der Doppelbrechung am vorhandenen Materiale nicht bestimmbar.“

Die Trimethyläthylidenmilchsäure gibt ein nicht krystallisirendes Calciumsalz, das im Wasser leicht löslich ist.

Beim Kochen der Säure mit Silberoxyd fand eine unbedeutende Reduction statt. Das Silbersalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2132 g Salz hinterliessen 0.0966 g metallischen Silbers.

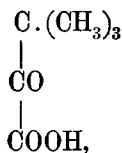
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Silber	45.30	45.31

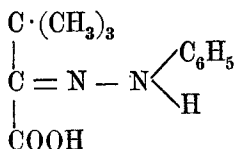
Das Zink- und Kupfersalz werden als krystallinische schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die β -Trimethyläthylidenmilchsäure anscheinend in ein Acetylderivat übergeführt, welches jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

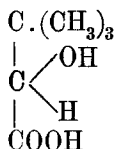
Aus den vorgeführten Versuchen folgt, dass die durch alkalisches Kaliumpermanganat aus dem Pinakolin gewonnene Säure durch die Formel:



ihre Phenylhydrazinverbindung:



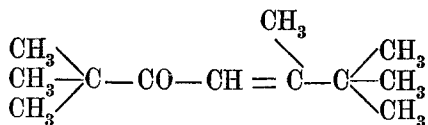
und das Reductionsproduct:



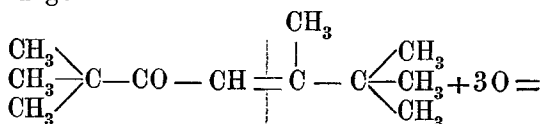
charakterisirt sind.

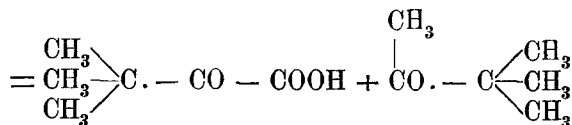
Die Oxydation von Ketonen zu Ketonsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl wurde meines Wissens bisher nicht beobachtet. Der Vorgang widerspricht der bekannten Popow'schen Oxydationsregel.

Um den von mir striete nachgewiesenen, scheinbar abnormalen Verlauf der Oxydation des Pinakolins zu erklären, muss man wohl annehmen, dass sich intermediär das Condensationsproduct:



bildet, welches durch Oxydation in ein Molekül Pinakolin und ein Molekül Trimethylbrenztraubensäure zerfällt, entsprechend der Gleichung:





Das durch Zerfall entstandene Pinakolin müsste einer neuerlichen Oxydation unterliegen und so fort, bis schliesslich kein unersetztes Pinakolin vorhanden ist.

Ist diese Auffassung richtig, dann müsste man erwarten, dass sowohl alle condensirbaren Ketone durch alkalisches Kaliumpermanganat zu den ihnen entsprechenden Ketonsäuren oxydirt würden und weiterhin, dass diese Ketonsäuren auch aus den fertigen Condensationsproducten durch Oxydation erhalten werden könnten. In der That konnte ich durch Oxydation des Acetons mit alkalischem Permanganat eine kleine Menge Brenztraubensäure gewinnen, die in Form ihrer Phenylhydrazinverbindung nachgewiesen wurde. Ich habe somit allen Anlass, eine Verallgemeinerung dieser Reaction zu versuchen und werde in einer zweiten Abhandlung über die Oxydation anderer Ketone zu Ketoncarbonsäuren berichten.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer dem Herrn Prof. A. Lieben und Herrn Dr. S. Zeisel für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit den tiefsten Dank auszusprechen.