

Über „Ringverengung“ bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen (Oxidotetradekan aus 1, 14-Tetradekandiol)

Von

ADOLF FRANKE, ALFRED KROUPA und THEODORA PANZER

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Jänner 1932)

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf höhere di-primäre Glykole liegt bereits eine Reihe von Untersuchungen vor¹. In Fortsetzung dieser Arbeiten wurde nun das Verhalten von 1, 14-Tetradekandiol bei der Wasserabspaltung mit Schwefelsäure untersucht. Das Glykol wurde im wesentlichen nach den Angaben von CHUTT² dargestellt, nur bei der Reduktion des Dodekamethylen-dikarbonsäureesters erwies es sich als vorteilhaft, statt in Äthylalkohol in absolutem Amylalkohol zu reduzieren, worüber im experimentellen Teil dieser Arbeit ausführlich berichtet wird. Bei der Behandlung mit Schwefelsäure gab das 1, 14-Tetradekandiol einen Körper von der Bruttoformel $C_{14}H_{28}O$, dem entsprechend seinem Siedepunkt, seiner Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat und metallisches Natrium bzw. Kalium Oxydstruktur zukommen muß. Bei der Oxydation in Azetonlösung³ wurde in guter Ausbeute *n*-Kaprinsäure erhalten, die durch das Äquivalentgewicht, den Schmelzpunkt des Amids und den Mischschmelzpunkt mit *n*-Kaprinsäureamid nachgewiesen wurde. Bernsteinsäure und Oxalsäure konnten nicht aufgefunden werden, während beide Säuren bei der Oxydation von Oxyden mit wässriger Permanganatlösung bisher stets in reichlicher Menge gefunden wurden. Der Grund für das Fehlen der Bernsteinsäure liegt in der geringen Beständigkeit dieser Säure gegen Permanganat in Azetonlösung, während sie gegen wässrige Permanganatlösung weitgehend be-

¹ Vgl. FRANKE und KROUPA, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 331—346, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 567—582. Dasselbst ausführliche Literaturangaben.

² CHUTT, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 272.

³ Wässrige Kaliumpermanganatlösung reagiert mit höheren Oxyden wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nur äußerst langsam.

ist, eine Ringverengerung auch über den sechsgliedrigen Ring hinaus möglich scheint, so daß vom theoretischen Standpunkt aus auch mit der Möglichkeit des Auftretens von 1,4-Oxyden gerechnet werden muß. Wir sind derzeit mit der Aufklärung dieser Fragen beschäftigt, und es ist uns in einem Falle, nämlich beim Oxidohexan, bereits gelungen, den Nachweis für das Vorhandensein von Isomeren zu führen, worüber in nächster Zeit berichtet wird. Die Schwierigkeit des Nachweises von Isomeren liegt darin, daß die Oxyde indifferente Flüssigkeiten sind und Isomere (mit Ausnahme der ω , ω' -Oxyde) keine genügend große Siedepunktdifferenz erwarten lassen, um sie durch Destillation mit Sicherheit zu erkennen oder gar zu trennen. Es scheint uns daher nötig, die Oxyde in kristallisierte Derivate überzuführen, um durch Untersuchung dieser die Frage zu klären. Über einen derartigen Versuch ist bereits berichtet worden⁸. Durch Behandlung von Oxyden mit Bromwasserstoff wurden Dibromide erhalten, welche über die Nitrile in Dikarbonsäuren (wir haben sie vorläufig nach ihrer Entstehung als Alkylpimelinsäuren bezeichnet) übergeführt wurden. Eine Synthese von Alkylpimelinsäuren wird derzeit durchgeführt, um einen Vergleich mit den aus Oxyden erhaltenen Produkten zu ermöglichen. Geeigneter für die Untersuchung der Oxyde erscheinen uns aber die Ketonsäuren, welche man als Zwischenprodukte der Oxydation der Oxyde unter geeigneten Versuchsbedingungen fassen kann. Über die Darstellung dieser Körper sowie über den Vergleich mit Ketonsäuren, die wir durch eindeutige Synthesen darstellen, wollen wir erst berichten, sobald ein größeres Beobachtungsmaterial vorliegt.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1,10-Dekandiol⁹ wurde durch Reduktion von Sebazinsäurediäthylester dargestellt. Durch Anwendung von konstant siedendem Ester (innerhalb eines Grades) konnten unter den gleichen Versuchsbedingungen wie früher Ausbeuten bis 84% der Theorie erhalten werden. Das Glykol wurde mit trockenem Bromwasserstoff in 1,10-Dibromdekan⁹ übergeführt. Ausbeute 87% der Theorie.

⁸ FRANKE und KROUPA, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 347—357, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 583—593.

⁹ Ausführliche Literaturangaben sowie Arbeitsvorschriften finden sich *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 341, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 139, 1930, S. 576.

1, 12-Dodekamethylendikarbonsäure¹⁰

Zur Darstellung der 1, 12-Dodekamethylendikarbonsäure wurden 9·5 g Natrium in 100 g über Bariumoxyd getrocknetem Alkohol gelöst. Das entstandene Natriumäthylat wurde in 66 g eisgekühlten, frisch destillierten Malonester gegossen. Das Gemisch erstarrte zu einer festen Masse, zu welcher allmählich in kleinen Portionen unter fortwährendem Umschütteln 52·5 g Dibromdekan zugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch, ein dickflüssiger Brei, wurde nun unter wiederholtem Umschütteln unter Rückflußkühlung einen Tag lang auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich die Flüssigkeit braun färbte. Nun wurde mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser versetzt und das Gemisch zur Verseifung des Dodekamethylentetrakarbonsäureesters drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach Zusatz von Salzsäure im Überschuß fiel die Tetrakarbonsäure in gelben Flocken aus, welche leicht in Äther gelöst werden konnten. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand, eine schmutziggraue Kristallmasse, zur Abspaltung von Kohlendioxyd im Ölbad langsam auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich die unreine Dikarbonsäure in Form einer graubraunen Kristallmasse ab.

Dimethylester der Dodekamethylendikarbonsäure.

Zur Darstellung des Esters wurde die ungereinigte Säure in 50 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, dazu langsam eine Mischung von 100 cm³ absolutem Methylalkohol und 30 cm³ konzentrierte Schwefelsäure gegeben und das Gemisch fünf Stunden am Wasserbad gekocht. Hierauf wurde auf Eis ausgegossen und der Ester mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung des Esters wurde mit Sodalösung bis zum Verschwinden der sauren Reaktion durchgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum ging der Ester zwischen 195 und 197° über, Hauptmenge bei 196° (9·5 mm Druck). Aus 52·5 g Dibromid wurden 35·3 g Ester erhalten, das sind 70% der Theorie.

¹⁰ BARROWCLIFF und POWER, Journ. Chem. Soc. London 91, 1907, S. 568; FRANKE und HANKAM, Monatsh. Chem. 31, 1910, S. 188, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 119, 1910, S. 188; CHUTT, Helv. chim. acta 9, 1926, S. 271; über eine andere Darstellungsweise vgl. Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1923.

Äquivalentgewicht des Esters:

Einwaage: 0·2277 g. Zugefügt wurden 50 cm³ n/10 alkoholische Natronlauge (f 0·9964) und 2 Stunden gekocht. Zum Zurücktitrieren wurden 34·00 cm³ n/10 Salzsäure verbraucht.

Äquivalentgewicht. Ber. 143.

Gef. 144.

1, 14-Tetradekandiol ¹¹.

1. Darstellung in äthylalkoholischer Lösung.

Eine Lösung von 72 g des reinen Dimethylesters der Dodekamethylendikarbonsäure in 690 g über Bariumoxyd getrocknetem Äthylalkohol wurde auf 62 g blankes Natrium fließen gelassen. Dabei blieb das Reaktionsprodukt anfangs klar, wurde aber, sobald ungefähr die Hälfte der Lösung zugefügt war, trüb und erstarrte schließlich zu einer Gallerte, die sich auch auf Zusatz von Alkohol nicht löste. Nun wurde so lange erhitzt, bis keine Wasserstoffentwicklung zu bemerken war. Das Reaktionsprodukt wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf so lange destilliert, bis der Alkohol abdestilliert war und das Destillat anfang, trüb überzugehen. Im Kolben verblieb eine weiße, dickbreiige Masse, die nicht filtrierbar war. Sie wurde mit kochendem Benzol erschöpfend extrahiert. Beim Erkalten der Benzollösung kristallisierte der größte Teil des Glykols in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute war — offenbar infolge des bei der Reduktion entstandenen Niederschlages, der den nichtreduzierten Ester einschloß — schlecht. Aus 72 g Dimethylester wurden 10 g Glykol erhalten, d. s. 22·5% der Theorie.

Die Anteile von Dodekamethylendikarbonsäure, welche der Reduktion entgangen waren, ließen sich aus den Extraktionsrückständen zum größten Teil unverändert zurückgewinnen und wieder weiter verarbeiten. Viel glatter verlief die Reduktion

2. in amylalkoholischer Lösung.

10 g Dodekamethylendikarbonsäuremethylester wurden in 183 g trockenem Amylalkohol gelöst. Diese Lösung wurde in dickem Strahl auf 8·6 g blankes Natrium fließen gelassen und, da die Reaktion wenig heftig vor sich ging, im Ölbad erwärmt. Die Lösung blieb völlig klar. Sobald die Umsetzung vollständig war, wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei sich zwei Schichten abschieden. Nach dem Abtrennen der amylalko-

¹¹ CHUTT, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 272.

holischen Schicht wurde diese mit Wasser gewaschen und zur Vertreibung des Amylalkohols einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Eindampfen und Trocknen über Chlorkalzium mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten kristallisierte das Glykol in schönen Nadeln aus. Nach nochmaligem Umkristallisieren konnte es schmelzpunktrein erhalten werden (Schmelzpunkt 84.5°). Aus 10 g Dimethylester wurden 4.3 g Glykol erhalten, das sind 53% der Theorie.

B. Darstellung und Strukturbeweis des Oxidotetradekans.

1. Darstellung des Oxyds $C_{14}H_{28}O$.

10 g reinstes 1, 14-Tetradekandiol wurden in 500 g 50%ige Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch wurde allmählich durch vorsichtiges Erhitzen unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf konzentriert. Bei einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration löste sich das Glykol, und sehr bald waren im Kühler Öltröpfchen zu bemerken. Nun wurde unter möglichster Beibehaltung der Konzentration im Wasserdampfstrom erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, daß das Oxyd langsam und gleichmäßig übergehe und kein Geruch nach Schwefeldioxyd auftrete. Gegen Ende der Reaktion mußte immer stärker erhitzt werden, um noch Öl auszutreiben. Sobald Verkohlung und ein deutlicher Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat, wurde unterbrochen.

Das Destillat wurde ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Chlorkalzium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Das Sieden begann bei einem Druck von 12 mm bei 135° und die Hauptmenge ging bis 160° über. Dabei wurden an Rohprodukt aus je 10 g Glykol 2.6 g Oxyd erhalten. 5 g des Rohproduktes wurden unter gewöhnlichem Druck über metallischem Natrium destilliert, um sie von hydroxylhaltigen Produkten zu befreien. Dabei gingen über:

von $250-257^{\circ}$	1.13 g
„ $257-264^{\circ}$	2.55 g
„ $264-268^{\circ}$	0.92 g

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck konnten keinerlei Zersetzungserscheinungen wahrgenommen werden. Die Substanz wurde nun nochmals einer Destillation unter gewöhn-

lichem Druck, diesmal ohne Natrium, unterworfen. Dabei gingen über:

von 250—257°	1·2 g
„ 257—265°	2·3 g
„ 265—269°	0·7 g

Die Substanz war nach der Destillation vollkommen wasserhell und etwas dickflüssig.

Zur Reinigung der Substanz von Beimengungen ungesättigter Verbindungen wurde an die einzelnen Fraktionen Brom addiert. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in Chloroform gelöst und gut gekühlt. Dabei verbrauchten:

Fraktion 250—257° (1·2 g)	0·4 g Br
„ 257—265° (2·3 g)	0·45 g Br
„ 265—269° (0·7 g)	0·15 g Br

Die drei Fraktionen¹² wurden vereinigt, mit Wasser gut gewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde im Vakuum fraktioniert, um das Oxyd von den ungesättigten Verbindungen, die nunmehr in Form von Bromadditionsprodukten vorlagen, zu trennen.

Bei einem Druck von 11 *mm* begann das Sieden bei 127°. Die Hauptmenge ging zwischen 134 und 142° über. Beim Öffnen des Kolbens war kaum Bromwasserstoff zu bemerken, ein Zeichen, daß keine sehr starke Zersetzung eingetreten war. Im Kolben blieb ein brauner, sehr dickflüssiger Körper zurück.

Nun wurde das Produkt einer Vakuumdestillation über metallischem Natrium unterworfen, um das noch vorhandene Brom zu binden. Bei 12 *mm* gingen über:

von 127—134°	0·53 g
„ 134—139°	1·7 g
„ 139—141°	1·0 g

Das Produkt war ein gelb gefärbtes Öl.

Bei nochmaliger Destillation der Hauptfraktion unter gewöhnlichem Druck wurden zwei Fraktionen, die erste von 250 bis 260°, die zweite von 263—267° aufgefangen. Auch dieses Produkt war noch gelb gefärbt.

Die Hauptfraktion wurde nun auf Halogen geprüft. Dabei konnte ein äußerst geringer Niederschlag von Silberbromid er-

¹² Das Produkt wurde durch Stehen an der Luft braun und schließlich fast schwarz.

halten werden. Schließlich wurde das Oxyd, um es von den letzten Bromresten zu befreien, über metallisches Kalium destilliert. Dabei wurde ein Vorlauf bis zu 259° abgetrennt. Die Hauptfraktion (1·3 g) ging zwischen 259 und 262° über. Dieses Produkt addierte kein Brom mehr.

Elementaranalyse:

- I. 0·1275 g Substanz gaben 0·3759 g CO₂ und 0·1543 g H₂O
 II. 0·1521 g „ „ 0·4483 g CO₂ „ 0·183 g H₂O.
 Gef.: I. C 80·41, H 13·54; II. C 80·38, H 13·51.
 Ber. für C₁₄H₂₈O: C 79·16, H 13·3.

Erst nach nochmaliger Destillation konnte endlich ein reines Produkt isoliert werden. Das Oxyd ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von schwachem, eigenartigem Geruch, das bei Atmosphärendruck unzersetzt zwischen 259 und 262° (unkorr.) siedet.

Elementaranalyse:

- I. 0·0744 g Substanz gaben 0·2166 g CO₂ und 0·0864 g H₂O
 II. 0·0879 g „ „ 0·2557 g CO₂ „ 0·1030 g H₂O.
 Gef.: II. C 79·4, H 13·00; II. C 79·34, H 13·11.
 Ber. für C₁₄H₂₈O: C 79·16, H 13·30.

Molekulargewichtsbestimmung nach BLEYER-KOHN¹³:

- I. 0·0226 g Substanz gaben, in Anilindampf (Konstante 1060) bei 12 mm ver-
 gast, eine Druckerhöhung von 112 mm Paraffinöl.
 II. 0·0238 g Substanz gaben ebenso eine Druckerhöhung von 118 mm.
 Gef.: I. M 213·9, II. M 213·8.
 Ber. für C₁₄H₂₈O: M 212·2.

2. Oxydation des Oxidotetradekans in Azetonlösung¹⁴.

1·012 g reinstes Oxyd wurden mit 320 cm³ einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat in absolutem Azeton (auf 1 Mol C₁₄H₂₈O 6 Ö) versetzt und bis zur Entfärbung stehen gelassen. Nach 60 Stunden war die Lösung entfärbt.

Nun wurde so lange eine wässrige Lösung von schwefeliger Säure zugesetzt, bis der bei der Oxydation gebildete Braunstein reduziert war. Hierauf wurde die Lösung mit 20%iger Natronlauge deutlich alkalisch gemacht und das Azeton im Wasserdampfstrom abdestilliert. Nach einiger Zeit wurde die übergehende Flüssigkeit trüb und etwas Öl (wahrscheinlich unverändertes

¹³ BLEYER und KOHN, Monatsh. Chem. 20, 1899, S. 505 und 909, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 108, 1899, S. 505 u. 909.

¹⁴ Zur Oxydation in Azetonlösung vgl. SACHS, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 497; GINSBERG, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 2708, Anm. 1.

Oxyd) ging über. Diese Fraktion wurde besonders aufgefangen. Sobald kein Öl mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen. Nun wurden zum Destillationsrückstand 2 *n*-Schwefelsäure im Überschuß zugegeben und so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dabei ging ein Öl über, welches in der Vorlage erstarrte und einen deutlich ranzigen Geruch zeigte.

a) Destillat.

Das gesamte wässrige Destillat wurde mit 75 cm³ 2 *n*-Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, zur Entfernung des unverbrauchten Oxyds ausgeäthert (es wurden 0.43 g Oxyd zurück-erhalten) und am Wasserbad eingengt. Hierauf wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert. Nach dem vorsichtigen Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Nun wurde wieder angesäuert, im Apparat von Schacherl mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des Äthers und Trocknen zur Gewichtskonstanz mit *n*/10-Natronlauge titriert.

Dabei verbrauchten 0.2269 g Säure 13.25 cm³ *n*/10 Natronlauge (*f* 1.0025).
Äquivalentgewicht gef.: 170.8.
Ber. für C₁₀H₂₀O₂: 172.2.

Die Säure wurde nun mit Thionylchlorid über das Säurechlorid nach der von H. MEYER¹⁵ angegebenen Methode in das Säureamid übergeführt. Das Amid wurde mehrmals aus Äther umkristallisiert. Bei einer Schmelzpunktsbestimmung begann es bei 96.5° zu sintern und schmolz klar bei 98°. Ein aus käuflichem Kaprinsäureäthylester auf die gleiche Weise (Verseifung des Esters, Überführen über das Säurechlorid in das Amid) gewonnenes Amid der Kaprinsäure zeigte dasselbe Verhalten. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Substanzen zeigte keine Depression.

b) Destillationsrückstand.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbleibende Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingengt und im Apparat nach Schacherl mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge einer öligen Substanz zurück (0.0221 g). Sie wurde im Wasser gelöst

¹⁵ H. MEYER, Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 417, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 110, 1901, S. 417.

und mit Kalkwasser titriert. Dazu wurde 1 cm^3 Kalkwasser verbraucht (10 cm^3 Kalkwasser entsprechen $4\cdot4\text{ cm}^3$ $n/10$ -Salzsäure), dabei fiel kein Niederschlag aus, also keine Oxalsäure. Die angewandte Menge Kalkwasser entspräche etwa 2 mg Bernsteinsäure.

3. Oxydation des 1,5-Oxidodekans.

1,5-Oxidodekan, auf die von A. FRANKE¹⁶ angegebene Weise aus 1,10-Dekandiol gewonnen, wurde nun zum Vergleich des Oxydationsverlaufes in wässriger Lösung auch in azetonischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert. Zu diesem Zwecke wurden $1\cdot56\text{ g}$ Oxyd mit 630 cm^3 einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat in absolutem Azeton bei einer Temperatur von zirka 30° bis zur Entfärbung stehen gelassen (zirka $2\frac{1}{2}$ Tage). Das Azeton wurde abdestilliert und der Braunstein mit saurer Ferrosulfatlösung in Lösung gebracht. Die saure Lösung wurde nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen und so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte.

a) Destillat.

Das Destillat wurde mit $n/2$ -Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, zur Entfernung des nicht angegriffenen Oxyds mit Äther ausgeschüttelt ($0\cdot8\text{ g}$) und am Wasserbad etwas eingengt. Nach dem Ansäuern wurde im Apparat nach Schacherl mit Äther erschöpfend extrahiert und der Äther entfernt. Die Säure wurde nun auf die oben angegebene Weise in das Amid übergeführt. Das Amid ließ sich aus Wasser umkristallisieren und zeigte den Schmelzpunkt $98\cdot5^\circ$ ($0\cdot13\text{ g}$)¹⁷.

b) Destillationsrückstand.

Die im Kolben nach der Wasserdampfdestillation verbleibende Flüssigkeit wurde zur Gewinnung der fixen Säuren im Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine nur wenig braune ölige Masse zurück ($0\cdot1834\text{ g}$). Bei der Titration mit Kalkwasser (10 cm^3 Kalkwasser entsprechen $4\cdot4\text{ cm}^3$ $n/10$ -Salzsäure) wurden zirka 35 cm^3 (entsprechend $1\cdot54\text{ cm}^3$ n -Lauge) verbraucht. Dabei fiel ein brauner, flockiger Niederschlag aus (Eisenhydroxyd). Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat angesäuert und mit Äther erschöp-

¹⁶ A. FRANKE, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 580, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 580.

¹⁷ Schmelzpunkt des Kapronamids 98 bis 100° .

fend extrahiert. Dabei blieb nach dem Verdampfen des Äthers eine ganz geringe Menge eines gelben, öligen Rückstandes (0·0162 g), von dessen weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

4. Oxydation von Bernsteinsäure.

a) In azetonischer Lösung.

Eine Lösung von 0·737 g Kaliumpermanganat in 73 g absolutem Azeton wurde mit 0·118 g reiner Bernsteinsäure bei 30 bis 40° stehen gelassen. Sobald die Lösung völlig entfärbt war (nach drei Tagen), wurde das Azeton abdestilliert, der Braunstein durch eine wässrige Lösung von schwefeliger Säure zerstört und die Flüssigkeit eingeeengt. Hierauf wurde im Apparat nach Schacherl erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 0·0684 g Bernsteinsäure (Oxalsäure ist keine vorhanden, weil Kalkwasser keine Trübung erzeugt), d. s. 57·9% der angewandten Menge, zurück. Dieser Teil der Bernsteinsäure war der Oxydation entgangen, weil das Permanganat vom Azeton selbst teilweise verbraucht wurde. Ein Kontrollversuch ergab, daß eine gleichprozentige azetonige Permanganatlösung bei 40° nach fünftägigem Stehen entfärbt war.

b) In wässriger Lösung.

Eine Lösung von 0·737 g Kaliumpermanganat in 73 cm³ Wasser wurde mit 0·118 g Bernsteinsäure bei gleicher Temperatur gleich lang wie oben stehen gelassen. Dabei schied sich nur ganz wenig Braunstein ab. Der Braunstein und das noch vorhandene Kaliumpermanganat wurden mit einer wässrigen Lösung von schwefeliger Säure zersetzt und die Lösung eingeeengt. Hierauf wurde im Apparat nach Schacherl mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0·1166 g Bernsteinsäure zurück, d. s. 98·7% der angewandten Menge. Beim Versetzen mit Kalkwasser zeigte sich auch hier keine Trübung. Die Bernsteinsäure wurde also in wässriger Lösung unter den gleichen Umständen wie in einer Lösung von absolutem Azeton gar nicht oder nur ganz wenig angegriffen.