

Ueber das Verhalten einiger Ketone zu Oxydationsmitteln;

von Dr. *M. Hercz* *).

(Aus dem chem. Laboratorium des Prof. Lieben).

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, zu untersuchen, in welcher Weise Ketone von verschiedenen Oxydationsmitteln angegriffen werden, ob durch Variation der Oxydationsmethoden bei demselben Keton verschiedene Oxydationsproducte zu erzielen sind und ob die sogenannte Popoff'sche Regel allgemein zutreffend ist, oder nicht.

Aufser Kaliumdichromat und freier Chromsäure, die bisher zur Oxydation von Ketonen angewandt wurden, brachte ich noch Kaliumpermanganat in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, Silberoxyd bei Gegenwart von Brom, endlich Bleisuperoxyd und Salpetersäure zur Anwendung.

Ich verwandte zu meinen Versuchen: Dimethylketon, Methylpropylketon, Butyron, Capron und Palmiton, die ich mir mit größter Sorgfalt und in möglichster Reinheit darstellte, und liefs bei den niedrigeren Gliedern der Reihe nur so viel des Oxydationsmittels einwirken, dafs 2 Atome Sauerstoff auf 1 Molecul des Ketons zur Wirkung gelangten. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs gewogene Mengen des Ketons mit der entsprechenden Menge des Oxydationsmittels und abgemessenen Mengen Wasser in Glasröhren eingeschlossen und erwärmt wurden. In jede Glasröhre wurde meist 1 Grm. Keton gebracht. Beim Oeffnen der Röhre wurde auf die eventuelle Gegenwart von Kohlensäure Rücksicht genom-

*) Auszug aus einer der k. Acad. der Wiss. in Wien am 20. Juli 1876 vorgelegten Abhandlung.

men, die gebildeten flüchtigen Säuren durch Destillation des Röhreninhalts mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, dann in Silbersalze verwandelt und ihre Natur durch Analyse der successive auskrystallisirenden Silbersalzfraktionen festgestellt. Die Prüfung der Destillationsrückstände auf nichtflüchtige Säuren ergab ein negatives Resultat.

I. Oxydation des Dimethylketons.

Das verwendete Keton war aus einem sehr reinen Fabrikpräparate von Kahlbaum in Berlin durch mehrmalige Fractionirung gewonnen, besaß den Siedepunkt 56°, sowie alle übrigen Eigenschaften des Acetons und lieferte bei der Elementaranalyse die von der Theorie geforderten Zahlen.

Bei Verwend- ung von	erfolgt die Oxydation	es bleibt Ke- ton unverän- dert	dabei bildet sich CO ₂	die Ag-Salze enthalten Ag
K ₂ Cr ₂ O ₇ + 4 SO ₄ H ₂ in 8-procenti- ger Lösung	in 24 Stunden bei 80°C	wenig	in merklichen Mengen	64,55 pC.
CrO ₃	schon in der Kälte, bei 80° fortgesetzt	wenig	"	Fractionen I. 65,11 pC. II. 65,01 " III. 64,50 "
KMnO ₄ in neutraler Lö- sung	beim Erwär- men leicht	wenig	"	Fractionen I. 65,03 pC. II. 64,26 "
KMnO ₄ in saurer Lösung	in 36 Stunden im Wasser- bade	wenig	"	65,77 "
KMnO ₄ in alkalischer Lösung	in 36 Stunden im Wasser- bade	bei mehr als 2 Atomen O kein unverän- dertes Keton	"	Fractionen I. 65,00 pC. II. 64,67 "
Ag ₂ O + Br	in 36 Stunden im Wasser- bade	wenig	keine	in 5 Fraction- en 64,08 bis 65,54 pC.

Sämmtliche Versuche haben demnach Essigsäure (essig-
saures Silber verlangt 64,67 pC. Ag und Kohlensäure als con-
stante Oxydationsproducte ergeben. Bei den Versuchen mit

Kaliumhyper-manganat sowie mit Silberoxyd und Brom war außerdem Ameisensäure wenigstens in Spuren nachweisbar.

Schon früher haben Dumas und Stas *) durch Oxydation des Acetons mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure und Kohlensäure nachgewiesen und Gottlieb **) hat durch Oxydation mit freier Chromsäure Essigsäure gefunden. Die Angabe von Péan de St. Gilles ***) , daß Aceton durch festes Kaliumhyper-manganat selbst in der Siedehitze nicht verändert wird, habe ich nicht bestätigt gefunden; vielmehr wird auch unter diesen Umständen das Aceton zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt.

II. Oxydation des Methylpropylketons.

Das zu den nachstehend verzeichneten Versuchen benutzte Keton wurde durch Destillation eines Gemenges gleicher Molecule essigsauren und buttersauren Kalkes, der aus selbstbereiteter Gährungsbuttersäure erhalten war, dargestellt. In dem Rohdestillate waren außer Methylpropylketon auch Dimethylketon und Butyron vorhanden, und wurde durch sorgfältiges Fractioniren der zwischen 95 und 110° siedenden Antheile das reine Methylpropylketon erhalten.

In Uebereinstimmung mit den Angaben von Frankland und Duppa †), Grimm ††) und Schorlemmer †††) fand ich den Siedepunkt dieses Ketons bei 101 bis 102°; die Reinheit desselben wurde durch eine Analyse festgestellt ††). Bezüglich der Ausbeute bemerke ich, daß dieselbe keine

*) Diese Annalen 35, 160.

**) Daselbst 52, 130.

***) Ann. chim. phys. [3] 55, 374.

†) Diese Annalen 138, 216.

††) Daselbst 157, 249.

†††) Daselbst 161, 269.

††) Gefunden C 69,40, H 11,47; berechnet C 69,76, H 11,62.

besonders gute war und dafs Dimethylketon, wie Butyron in annähernd gleich grossen Mengen wie das Methylpropylketon entstanden waren. Die Oxydation des Methylpropylketons mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde bereits untersucht und giebt Würtz *) Propionsäure und Essigsäure, Schorlemmer **) ausser diesen noch Kohlensäure als Oxydationsproducte an.

Bei Verwen- dung von	erfolgt die Oxydation	es bleibt Keton unver- ändert	dabei bildet sich CO ₂	das Ag-Salz enthält Ag
$K_2Cr_2O_7$ + 4 SO_4H_2 in 8-procen- tiger Lösung	erst beim Erwärmen 86 Stunden	merklich	merklich	Fractionen der Silber- salze I. 61,06 pC. II. 62,13 " III. 62,83 "
freier CrO_3	"	"	"	I. 61,32 " II. 62,02 " III. 63,30 " IV. 62,96 " V. 63,90 "
$KMnO_4$ in neutraler Lö- sung	theilweise schon in der Kälte	"	"	I. 61,73 " II. 62,60 " III. 63,70 "
$KMnO_4$ in saurer Lösung	"	"	"	I. 61,77 " II. 62,93 " III. 62,92 " IV. 62,39 "
$KMnO_4$ in alkalischer Lösung	"	"	"	I. 61,87 " II. 63,26 " III. 63,85 "
$Ag_2O + Br_2$	bei 86-stündi- gem Erwär- men	wenig	"	I. verloren II. 61,36 " III. 62,55 "

*) Diese Annalen 148, 131.

**) Dasselbst 161, 269.

Da essigsäures Silber 64,67 pC., propionsäures 59,66 pC. Silber, ein Gemenge gleicher Molecule der beiden 62,16 pC. Silber enthalten, sind vorstehenden Zahlen zufolge nur Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure als Oxydationsproducte entstanden.

III. Oxydation des Butyrans.

Die von der Bereitung des Methylpropylketons herstammenden Fractionen vom Siedepunkte 120 bis 160° enthalten, wie schon Grimm und Friedel beobachteten, Butyron und durch sorgfältige Destillation derselben erhielt ich reines Butyron vom Siedepunkte 144° und allen Eigenschaften, die Chancel*) beschrieben hat. Die Oxydationen des Butyrans lieferten in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Kurtz**), der nur Kaliumdichromat und Schwefelsäure verwendete, Buttersäure und Propionsäure als Hauptproducte.

Bei Verwend- ung von	erfolgt die Oxydation	es bleibt Keton unver- ändert	dabei bildet sich CO ₂	die Silbersalze enthalten Ag
K ₂ Cr ₂ O ₇ + 4 SO ₄ H ₂ in 8-procen- tiger Lösung	in 60 Stunden unvollständig	in erhebli- chen Mengen	nur geringe Mengen	Fractionen I. 58,49 pC. II. 58,57 „ III. 59,45 „ IV. 61,19 „
freier CrO ₃	erst nach 60- stündigem Erwärmen ist alle CrO ₃ reducirt	„	„	I. 56,80 „ II. 58,46 „ III. 60,05 „
KMnO ₄ in neutraler Lö- sung	nach 12-stün- digem Erwär- men vollstän- dige Reduc- tion von KMnO ₄	wenig	„	I. 57,58 „ II. 59,88 „ III. 60,25 „

*) Diese Annalen 53, 296.

**) Daselbst 101, 207.

Bei Verwen- dung von	erfolgt die Oxydation	es bleibt Keton unver- ändert	dabei bildet sich CO ₂	die Silbersalze enthalten
KMnO ₄ in saurer Lösung	in der Kälte z. Th. in der Wärme voll- ständig	wenig	nur geringe Mengen	Fractionen I. 56,44 pC. II. 59,26 " III. 60,52 " IV. 62,65 "
KMnO ₄ in alkalischer Lösung	"	"	"	I. 58,47 " II. 60,28 " III. 61,98 "
Ag ₂ O + Br ₂	in der Wärme vollständig	"	in merklichen Mengen	I. 57,95 " II. 59,72 " III. 61,72 "

Buttersaures Silber enthält 55,38 pC. Ag

Propionsaures " " 59,66 " "

Essigsäures " " 64,67 " "

Diese Oxydationen lieferten somit in allen Fällen gleichmäßig Buttersäure und Propionsäure; in den letzteren Fractionen der Silbersalze war auch Essigsäure vorhanden, die neben Kohlensäure als secundäres Oxydationsproduct der ersteren aufzufassen ist. Durch die betreffenden Zahlen wird auch die Angabe Friedel's, der durch Oxydation des Butyrans mit Kaliumhyperpermanganat in neutraler Lösung nur Buttersäure erhalten zu haben angiebt, berichtigt

IV. Oxydation des Caprons.

Zur Darstellung dieses Ketons verwendete ich käufliche normale Gährungs-Capronsäure aus der Kahlbaum'schen Fabrik, die den von Lieben für diese Säure angegebenen Siedepunkt von 205° besaß. Zur vollständigen Reinigung wurde dieselbe zunächst destillirt und sodann so lange mit neuen Mengen von Wasser durchgeschüttelt, bis das aus diesen Waschwässern bereitete Kalksalz den von der Theorie ver-

langten Kalkgehalt zeigte, was schon nach 2 bis 3 maligem Durchschütteln der Fall war. (Gef. im Kalksalze Ca 14,63 pC., ber. 14,81 pC.)

Die Destillation des capronsauren Kalkes lieferte circa 70 pC. der theoretischen Menge an Roh-Keton; die fractionirte Destillation liefs leicht eine zwischen 218 und 221° siedende Flüssigkeit gewinnen, die beim Abkühlen erstarrte. Durch Auspressen der erstarrten Masse zwischen kalten Eisenplatten wurde das Keton rein erhalten; es verflüssigte sich bei Zimmertemperatur und besafs nunmehr den Siedepunkt 220 bis 221°. Die Elementaranalyse, die in Folge der Schwerverbrennlichkeit des Körpers gewisse Schwierigkeiten darbot, lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für Capron	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	77,64	77,47	77,53	77,74
H	12,94	12,52	13,15	12,97

Aufser Capron war durch die Destillation des capronsauren Kalkes eine kleine Menge Butyron gebildet worden.

Das von mir dargestellte Capron unterscheidet sich von dem von Brazier und Gossleth*) beschriebenen vom Siedepunkt 165° sehr wesentlich; ist aber identisch mit dem von Schmidt**) aus Capronsäure durch Destillation des Calciumsalzes gewonnenen, sowie mit dem von Lieben neben Capronsäurealdehyd erhaltenen Keton: Die von letzterem angestellten Oxydationsversuche, deren Resultate ich einer persönlichen Mittheilung desselben verdanke, sind in völliger Uebereinstimmung mit den nachstehend verzeichneten.

Bei der Oxydation des Caprons, sowie insbesondere bei den gleichen, später zu beschreibenden Versuchen mit Palminton mußte die Menge des oxydirenden Sauerstoffes gröfser

*) Diese Annalen 75, 256.

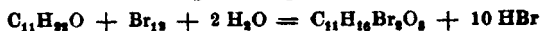
**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 5, 601.

als zu 2 Atomen gewählt werden, um nur einigermaßen erhebliche Mengen der respectiven Ketone zu verändern. Um nur die Hälfte des in Arbeit genommenen Ketons zu oxydiren war die Erneuerung des Oxydationsgemisches zum mindesten einmal nöthig.

Bei Verwen- dung von	erfolgte die Oxydation	es bleibt Keton unver- ändert	dabei wird CO ₂ gebildet	die Silbersalze enthalten Ag
$K_2Cr_2O_7$ + 4 H ₂ SO ₄	in der Kälte gar nicht; nach 114- stündigem Er- hitzen war die oxydirende Flüssigkeit noch nicht ganz reducirt	beiläufig zur Hälfte	erheblich	Fraction I. 49,73 pC. II. 51,00 " III. 57,20 "
freier CrO ₃	in der Kälte beginnend, ist die Oxydation nach 6-tägig- em Erhitzen noch immer keine voll- ständige	wenig	merklich	I. 52,29 " II. 55,55 " III. 60,54 "
KMnO ₄ in neutraler Lö- sung	theilweise in der Kälte; nach 56-stün- digem Erwär- men vollstän- dige Reduc- tion der Oxy- dationsflüs- sigkeit	viel	"	I. 56,41 " II. 58,33 "
KMnO ₄ in saurer Lösung	die Reduction der Oxyda- tionsflüssig- keit ist nach 12-stündigem Erwärmen eine vollstän- dige	die Haupt- menge	"	I. 52,50 " II. 63,75 "

Bei Verwen- dung von	erfolgt die Oxydation	es bleibt Keton unver- ändert	dabei wird CO ₂ gebildet	die Silbersalze enthalten Ag
KMnO ₄ in alkalischer Lösung	die Reduction der Flüssig- keit beginnt in der Kälte und ist nach 4-tägigem Er- wärmen eine vollständige	merklich	merklich	Fraction I. 55,81 pC. II. 62,80 "
PbO ₂ und NH ₄ O ₂	nach 8-tägi- ger Digestion	z. Theil	"	I. 51,26 " II. 56,88 " III. 57,73 "

Den Metallgehalten der Silbersalze zufolge scheinen Capronsäure und Valeriansäure etwa als primäre Producte, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure vielleicht als secundäre Producte der Oxydation des Caprons zu entstehen. Bemerkenswerth ist jedenfalls die Bildung der niedrigen Fettsäuren, die neben unverändert bleibendem Keton entehen, wodurch die Popoff'sche Regel nicht in ihrer vollen Schärfe zum Ausirucke gelangt. Eine Oxydation mit Brom und Silberoxyd führte zu keinem Resultate. Die Einwirkung des Broms allein ergab ein Derivat des Caprons, das kein reines Substitutionsproduct, sondern ein gebromtes Oxydationsproduct von der Formel C₁₁H₁₈Br₂O₃ zu sein scheint, und nach der Reaktionsgleichung



entstehen müßte. Aus Mangel an Material konnte ich Zusammensetzung und Natur des schwer zu reinigenden Productes nicht mit Sicherheit feststellen.

V. Oxydation des Palmitons.

Das zu den Oxydationsversuchen verwendete Palmiton bereitete ich aus reinem palmitinsaurem Kalke, der aus selbst

dargestellter Palmitinsäure gewonnen war. Das zur Gewinnung der Säure benutzte Palmöl besaß einen Schmelzpunkt von 38° und war von orangegelber Farbe. Durch Erhitzen mit Thierkohle auf 160 bis 180° während zwei Stunden wurde die Masse weiß erhalten und hatte nunmehr den Schmelzpunkt 43° ; durch Pressen in der Kälte wurde ihr die Hauptmenge des Oleins entzogen. Durch Verseifen mit Aetznatron und Zersetzen der Seife mit Salzsäure wurde zunächst eine noch unreine Palmitinsäure erhalten, die nach oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein wurde, den Schmelzpunkt $61,9^{\circ}$ und alle für Palmitinsäure angegebenen Eigenschaften besaß; die Verbrennung lieferte der Theorie entsprechende Zahlen :

(C 74,68 und 74,53, H 12,68 und 12,46 pC., berechnet C 75,00 und H 12,50).

Durch Füllen der alkoholischen, mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure mit Chlorcalcium erhielt ich das Kalksalz, welches gewaschen, gepreßt und getrocknet der Destillation unterworfen wurde. Aus 620 Grm. des Kalksalzes erhielt ich neben wenig Wasser 385 Grm. eines öligen schmutzig gelben Körpers, der alsbald erstarrte und den Schmelzpunkt $65,5^{\circ}$ besaß. Durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt des Ketons nur bis $79,5^{\circ}$, und wurde erst durch Krystallisationen aus Aether ein Product vom Schmelzpunkt 84° , wie ihn Piria angiebt, erhalten. Im Aether blieb eine große Menge eines dem Palmiton ähnlichen Körpers vom Schmelzpunkte 68° gelöst; derselbe bestand wahrscheinlich aus höheren Kohlenwasserstoffen und Ketonen, auf deren nähere Untersuchung ich nicht eingehen konnte.

Die Analyse für das reine Keton ergab die von der Theorie geforderten Zahlen :

(C 82,24 und 82,50, H 14,09 und 14,16; berechnet C 82,67 und H 13,78).

Die Oxydationen wurden bei dem Palmiton sogleich mit einem Ueberschusse von Oxydationsgemisch in Gang gesetzt, da die geringe Angreifbarkeit der höheren Ketone schon beim Capron sich bemerklich gemacht hatte und das gleiche in noch höherem Mafse beim Palmiton erwartet werden mußte. Bei Verwendung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure war die Reduction des Oxydationsgemisches erst nach 120-stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° eine vollständige. Beim Oeffnen der Röhre entwich CO_2 . Der Röhreninhalt bestand aus einer wässerigen, deutlich nach Buttersäure riechenden Schicht und einer darauf schwimmenden festen grünen Masse, die unverändertes Palmiton und die Chromoxydsalze der gebildeten höheren Fettsäuren enthielt. Aus der wässerigen Schicht wurden nach Destillation mit Schwefelsäure Silbersalze erhalten, die 56,70, 63,11 und 63,63 pC. Ag enthielten, somit buttersaures, resp. essigsaures Silber waren. Die feste grüne Masse wurde zunächst verseift, um von unverändertem Palmiton zu trennen und die Seife dann mit Säure zerlegt. Obwohl ich diese Trennung mehrmals wiederholte, gelang die vollständige Abscheidung des Palmitons nicht und zeigte sich bei dem Umkrystallisiren der ausgeschiedenen festen Säuren aus Alkohol stets noch ein erheblicher Gehalt an Keton. Die aus Alkohol später als das Palmiton krystallisirenden Säuren versuchte ich nach H e i n t z durch fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat zu trennen. In relativ größerer Menge als die anderen Säuren, wurde eine bei 53,5° schmelzende Säure erhalten, die wohl Myristinsäure gewesen sein dürfte; auch Laurinsäure und Caprinsäure scheinen sich gebildet zu haben, da manche Fractionen die entsprechenden Schmelzpunkte besaßen, doch waren die mir zur Verfügung stehenden Mengen von diesem Theile der Reactionsproducte bei weitem zu gering, um genaue Trennungen, Reinigung der einzelnen Producte und Analysen derselben zu ermöglichen.

Ein Oxydationsversuch mit Kaliumhyperpermanganat in saurer Lösung führte zu keinem nennenswerth besseren Resultate, da die Menge des oxydirten Ketons eine sehr geringe war und speciell von den festen Fettsäuren so außerordentlich wenig erhalten wurde, daß an eine Trennung derselben gar nicht zu denken war. In dem wässerigen Theile des Röhreninhaltes waren Essigsäure, wahrscheinlich auch eine oder die andere der nächst höheren Homologen, sowie Kohlensäure nachweisbar. Ein Silbersalz enthielt 62,46 pC. Ag. Die weiter versuchte Oxydation des Palmitons mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd lieferte von niedrigen Fettsäuren Buttersäure und Propionsäure oder Essigsäure neben Kohlensäure; unter den festen Säuren fand sich eine stickstofffreie und eine stickstoffhaltige, die durch fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat oder fractionirte Krystallisation leider nicht zu trennen waren. Es ist dies um so unliebsamer, da es gerade interessant gewesen wäre, die Nitrosäure näher kennen zu lernen. Daß überhaupt durch die Einwirkung von Salpetersäure ein Nitrokörper entstanden war, konnte indeß mit Sicherheit nachgewiesen werden. Weitere Oxydationsversuche unterliefs ich beim Palmiton, da auf anderen, als den versuchten Wegen bessere Resultate kaum zu erwarten waren. Das mir noch zur Verfügung stehende Keton verwendete ich zur Darstellung eines noch nicht bekannten Bromproductes. Zu diesem Ende wurde das Keton auf dem Wasserbade geschmolzen und tropfenweise Brom zugefügt; unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff bildete sich ein gelblich gefärbtes Oel, das mit ammoniakhaltigem Wasser, nachher mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, gewaschen wurde. Durch Lösen in Aether und Verdunstung desselben schied sich das noch immer etwas gelblich gefärbte Oel wieder ab; es erstarrte in einer Kältemischung und besaß den Schmelzpunkt 5,5°, bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes Oel bildend. Die Analysen

dieses Körpers ergaben Zahlen, die am besten auf eine der beiden Formeln $C_{31}H_{59}Br_3O$ oder $C_{31}H_{61}Br_3O$ passen :

	Berechnet		Gefunden
	$C_{31}H_{59}Br_3O$	$C_{31}H_{61}Br_3O$	
C	54,14	53,99	54,98
H	8,58	8,85	9,83
Br	34,93	34,88	33,27 und 33,54.

Die erstere Formel wäre die eines Tribrompalmitons, die zweite die eines Dibrompalmitonhydrobromids. Dafs diese letztere Formel der richtigere Ausdruck der Zusammensetzung des gedachten Körpers ist, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dafs ich bei einer neuerlichen Darstellung des Bromproductes unter nahezu den gleichen Bedingungen, wie das erste Mal, einen festen Körper vom Schmelzpunkte 55° erhielt der aus Aether in weifsen Blättchen krystallisirte und nur 27,03 pC. Brom enthielt. Dibrompalmiton verlangte 26,31 pC. Brom und zweifle ich demnach nicht, wirklich diesen Körper in Händen gehabt zu haben.

Soll ich die Resultate der vorstehend mitgetheilten zahlreichen Oxydationsversuche an Ketonen resumiren, so glaube ich dies dahin thun zu können, dafs folgende Thatsachen als feststehend zu betrachten sind :

1. Die Popoff'sche Regel ist, so lange es sich um die Oxydation von Ketonen normaler Säuren handelt, in der Weise zutreffend, dafs das kohlenstoffärmere Radical mit der CO-Gruppe verbunden bleibt und durch Anlagerung einer OH-Gruppe die eine Fettsäure bildet, indefs aus dem kohlenstoffreicheren Radicale des Ketons die zweite Fettsäure hervorgeht.

2. Bei der Bildung dieser primären Oxydationsproducte bleibt indefs der Procefs niemals stehen, gleichgültig, welches Oxydationsmittel verwendet wird und in welchem Atomenverhältnifs der Sauerstoff zur Wirkung gelangt. In allen

Fällen tritt eine weitergehende Oxydation der primären Producte ein und von den der Popoff'schen Regel gemäß zu erwartenden Säuren angefangen, bilden sich wahrscheinlich sämtliche niedrigeren Fettsäuren, sowie das Endproduct der Oxydation organischer Körper überhaupt, Kohlensäure.

Entgegen den Angaben von Chapman und W. Thorp*), wie auch Popoff**) dafs die fetten Säuren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nicht oder nur spurenweise angegriffen werden, kann ich ausdrücklich angeben, dafs beim Zusammenkommen eines fettsauren Salzes mit einer überschüssigen Schwefelsäure enthaltenden Kaliumdichromatlösung sofort die Oxydation der frei werdenden Fettsäure beginnt und habe ich mich von dem Zutreffen dieser Erscheinung durch besondere Versuche mit den Kaliumsalzen der Capron-, Valerian-, Butter- und Propionsäure überzeugt. Aehnliche Beobachtungen wie ich, haben übrigens Erlenmeyer und Grünzweig (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 898 und d. Ann. **162**, 200) für die beiden isomeren Buttersäuren gemacht, jedoch eine höhere Temperatur dabei zur Anwendung gebracht.

3. Bezüglich der Oxydation der kohlenstoffreicheren Ketone sei hier nochmals darauf hingewiesen, dafs dieselbe um so schwieriger und unvollständiger ist, je höher das betreffende Keton in der Reihe steht. Das Palmiton speciell hat mir von den zu erwartenden so abweichende Resultate geliefert, dafs ich vermuthen möchte, die Palmitinsäure sei keine normale Säure.

*) Chem Soc. J. [2] **4**, 477, **5**, 80; diese Annalen **142**, 162.

) Diese Annalen **161, 291.
