



Untersuchung Aufschluss über ihre Zusammensetzung und wo möglich auch noch über ihre Constitution zu erhalten. Leider ist es uns bis jetzt nur gelungen, einen Theil dieser Aufgabe zu erfüllen, indem die Schwierigkeit der Trennung und namentlich der gänzliche Mangel an krystallisirbaren oder sonst gut characterisirten Verbindungen das Studium dieser Säuren zu einem sehr unerquicklichen und schwierigen macht. Wir sind trotzdem genöthigt, die bis jetzt gefundenen Resultate vorläufig mitzuthemen, geben uns jedoch der Hoffnung hin, dass es uns im Besitz von grösseren Mengen Material gelingen werde, auch den zweiten Theil der Aufgabe in befriedigender Weise zu lösen.

Die rohe Säure, ein dunkelbraunes Oel, wurde, um sie von beigemengten, nicht sauren Produkten, an denen sie sich noch sehr reich erwies, zu reinigen, mit Sodalösung behandelt und das gebildete Natriumsalz mehrmals durch Chlornatrium ausgesalzen. Die so dargestellte Natronseife, welche das Aussehen und die Consistenz der gewöhnlichen Schmierseife besass, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure durch öfteres Waschen mit heissem Wasser vollkommen von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Zur Trennung und Isolirung der Säuren haben wir verschiedene Wege eingeschlagen, ohne jedoch besonders günstige Erfolge zu erzielen. Die zuerst angewandte Methode der fractionirten Fällung ergab kein Resultat, was wohl seinen Grund in den physikalischen Eigenschaften der Salze dieser Säuren haben mag. Das Bleisalz fällt als weiches klebriges Pflaster zu Boden und ebenso zeigt das Bariumsalz eine honigartige Beschaffenheit. Ueberhaupt zeichnen sich die Salze dieser Säuren durch weiche halbflüssige Consistenz und gänzlichen Mangel an Krystallisationsfähigkeit aus. Wir haben verschiedenartige Lösungsmittel angewendet, die Art der Abscheidung auf die mannigfaltigste Weise modificirt, ohne etwas anderes als Pflaster oder honigartige Massen zu erhalten.

Ein zweites Mittel, das bei der Flüchtigkeit der Säuren möglicherweise zum Ziele führen konnte, war die fractionirte Destillation. Obgleich wir die Schwierigkeiten wohl kannten, welche sich schon bei der Trennung homologer Säuren von verhältnissmässig niederem Siedepunkt entgegenstellen, und obgleich zu erwarten war, dass hier, wo es sich um die Trennung von Verbindungen handelte, deren Siedepunkt weit über 200° hinaus lag, diese Schwierigkeiten noch bedeutend grösser sein würden, haben wir die fractionirte Destillation der freien Säuren ausgeführt. Als es sich aber zeigte, dass bei dieser Operation stets ein Theil der Säuren unter Bildung nicht saurer Produkte zersetzt und dadurch die Erreichung eines constant siedenden Produktes unmöglich gemacht wurde, so haben wir auch dieses Mittel, nachdem wir viel Zeit und Material vergeblich geopfert, als nicht zum Ziele führend, endlich aufgegeben.

Unsere letzte Hoffnung beruhte schliesslich noch darauf, durch Ueberführung der Säuren in ihre Methylester-Verbindungen von niedrigerem Siedepunkt zu erhalten und dadurch das besonders störende Moment bei der fractionirten Destillation, die Bildung von Zersetzungsprodukten, zu vermeiden. Und in der That, in dieser Hoffnung haben wir uns nicht getäuscht.

Die rohe Säure wurde in der bekannten Weise durch Lösen im mehrfachen Volumen Alkohol und Einleiten von trockenem Salzsäuregas esterificirt und der mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Ester einer sehr sorgsam ausgeführten fractionirten Destillation unterworfen. Bei erstmaliger Destillation fing derselbe bei etwa  $220^{\circ}$  zu sieden an. Der Siedepunkt stieg jedoch allmählig bis weit über  $300^{\circ}$  hinaus. Da es sich für uns vor Allem darum handelte, eine dieser Säuren zu isoliren, was am leichtesten bei den niedriger siedenden Fractionen der Fall sein konnte, so wurden hauptsächlich nur die Fractionen  $220-230-240$  u. s. w.  $-280^{\circ}$  berücksichtigt, die höher siedenden Antheile aber nicht mehr in den Cylus der fractionirten Destillation eingeführt. Nach mehrmaligem Destilliren konnte man schon beobachten, dass sich eine grössere Menge zwischen  $230-240^{\circ}$ , sowie auch zwischen  $250-260^{\circ}$  ansammelte, während die dazwischen liegenden Theile nur etwa  $\frac{1}{3}$  oder noch weniger betrugten. Es ging daraus hervor, dass der Siedepunkt des einen Esters vorzugsweise bei  $230-240^{\circ}$  zu liegen schien; und wir bemühten uns nun, den bei dieser Temperatur siedenden Ester in möglichst reinem Zustande zu erhalten, was auch nach mehr als zwanzigmaligem Fractioniren so vollständig gelang, dass wir schliesslich ein Produkt in Händen hatten, welches bis auf wenige Tropfen constant innerhalb  $3^{\circ}$  C. siedete.

Der so erhaltene Ester ist eine ölige, vollkommen farblose, lichtbrechende, angenehm fruchtähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche constant bei  $236-240^{\circ}$  (uncorr. und bei 739 Mm. ber.) siedet, ein spec. Gew. 0.939 bei  $0^{\circ}$  und 0.919 bei  $27^{\circ}$ , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, besitzt und durch alkoholisches Kali leicht und vollständig verseift wird.

Die nach dem Abdestilliren des Alkohols durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist schwach gelblich gefärbt, kann aber durch Destillation vollkommen farblos und gleichfalls von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten werden. Sie siedet jetzt unzersetzt und zeigt nach zweimaligem Fractioniren den constanten Siedepunkt  $258-261^{\circ}$  (uncorr. bei 741 Mm. ber.). Sie besitzt einen an Petroleum erinnernden Geruch und ist bedeutend dickflüssiger als der Ester, besonders bei niedriger Temperatur, wird aber selbst bei  $-80^{\circ}$  nicht fest. Ihr spec. Gew. wurde bei  $0^{\circ}$  zu 0.982 über bei  $23^{\circ}$  zu 0.969 gefunden. Sie ist eine verhältnissmässig schwache Säure.

Das Ammoniumsalz wird schon durch überschüssiges Wasser, oder noch leichter beim Eindampfen unter Abscheidung der freien Säure zerlegt.

Die Salze der Alkalien besitzen ganz das Aussehen und die Consistenz der Schmierseife und können nicht in fester Form erhalten werden. Von den Salzen der Erdalkalien wurde das Bariumsalz dargestellt. Es ist eine farblose honigartige Masse, welche sich in überschüssigem heissem Alkohol löst und beim Erkalten als Honig wieder abscheidet, der bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure immer zähflüssiger wird, ohne jedoch seine weiche, durchsichtige, amorphe Beschaffenheit zu verlieren.

Das Bleisalz ist ein farbloses, weiches, klebriges Pflaster, das in Aether leicht und vollkommen löslich ist und sich beim Verdunsten des Aethers wieder als Pflaster abscheidet.

Auch das Kupfer und Zinksalz zeichnen sich durch diese pflasterähnliche Beschaffenheit aus.

Das einzige Salz, welches wir fest, aber auch nicht in krystallinischer Form erhalten haben, ist das Silbersalz. Es entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der in möglichst wenig überschüssigem Ammoniak gelösten Säure als ein weisser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher stets etwas freie Säure einschliesst und daher nach dem Waschen mit Wasser noch mit Aether behandelt werden muss.

Was die Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze anbelangt, so ergibt sich dieselbe aus folgenden Analysen, die wir der Uebersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammengestellt haben.

Analyse	der Säure	des Aethylesters	der in 3 Fractionen gefällten Silbersalze
I.	C = 70.81 pCt. H = 10.90 -	C = 73.70 pCt. H = 11.00 -	Ag = 37.06 pCt.
II.	C = 71.52 pCt. H = 10.81 -	C = 73.50 pCt. H = 11.35 -	Ag = 37.04 pCt.
III.	—	C = 73.95 pCt. H = 11.92 -	Ag = 37.60 pCt.
Die Formel $C_{11} H_{20} O_2$	C = 71.75 pCt. H = 10.87 -	C = 73.58 pCt. H = 11.32 -	Ag = 37.12 pCt.
$C_{11} H_{22} O_2$	C = 70.96 pCt. H = 11.83 -	C = 72.30 pCt. H = 12.15 -	Ag = 36.96 pCt.
$C_{11} H_{18} O_2$	C = 72.53 pCt. H = 9.90 -	C = 74.29 pCt. H = 10.48 -	Ag = 37.37 pCt.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass die Analysen am besten mit der Formel  $C_{11} H_{20} O_2$  übereinstimmen. Da jedoch bei so schwierig rein zu erhaltenden Substanzen und bei so geringer Differenz in

der Zusammensetzung die Analyse allein nicht zu entscheiden vermag, ob nicht auch die andere der oben angeführten Formeln eine gewisse Berechtigung besitze, so haben wir noch nach weiteren Anhaltspunkten gesucht, um die Zusammensetzung dieser Säure endgültig festzustellen. Nimmt man in derselben, wie in anderen organischen Säuren, das Vorhandensein der Carboxylgruppe  $\text{—COOH}$  an, so würde die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$  einer gesättigten Fettsäure, die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$  einer ungesättigten Säure aus der Oelsäurereihe und die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$  einer noch ungesättigteren aus der Stearolsäurereihe entsprechen. Es bietet nun in der Regel keine grossen Schwierigkeiten, entsprechende Glieder dieser 3 Reihen von einander zu unterscheiden. Das charakteristische Verhalten gegen Brom, gegen schmelzendes Kalihydrat, welches die beiden letztgenannten Säurereihe von der Fettsäurereihe unterscheidet, ferner das Verhalten gegen salpetrige Säure, die Löslichkeit der Bleisalze in Aether, welche die Glieder der Oelsäurereihe auszeichnen, lassen in einem gegebenen Fall über die Natur der betreffenden Säure kaum einen Zweifel übrig. Wir haben daher das Verhalten unserer Säure auch in dieser Hinsicht untersucht, dabei aber folgende abweichende Resultate erhalten.

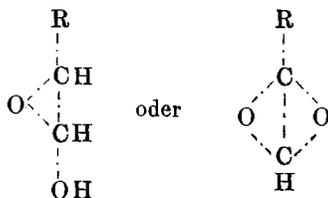
Während Brom schon in der Kälte sich mit grosser Leichtigkeit zu den Gliedern der Oel- und Stearolsäurereihe addirt, übt dasselbe auf unsere Säure in der Kälte keine Einwirkung aus. Wir haben Brom mit einem grossen Ueberschuss der Säure tagelang stehen lassen, ohne dass eine Abnahme der Farbe oder das Verschwinden der Bromdämpfe zu bemerken gewesen wäre. Erst beim Erwärmen fand Einwirkung statt, zugleich aber unter reichlicher Einwirkung von Bromwasserstoffdämpfen. Brom wirkte also unter Bildung von Substitutions- und nicht von Additionsprodukten darauf ein. Auch gegenüber schmelzendem Kali verhält sich unsere Säure ganz anders. Während bekanntlich durch dessen Einfluss die Glieder der Oelsäure- und Stearolsäurereihe sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung in Fettsäuren gespalten werden, konnten wir eine solche Einwirkung nicht beobachten. Wird die Säure in das schmelzende Kalihydrat eingetragen, so findet momentan ein Schäumen statt, das gebildete Kalisalz wird aber von dem schmelzenden Kali nicht weiter angegriffen, sondern es schwimmt als teigige, von dem Kalihydrat nicht benetzt werdende Masse auf der Oberfläche umher. Ganz derselbe Fall tritt auch ein, wenn die Säure in grossem Ueberschuss von alkoholischem Kali gelöst und bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols erhitzt wird. Sowie der Alkohol entfernt ist, scheidet sich das Kaliumsalz der Säure aus und wird dann von dem schmelzenden Kali nicht mehr weiter angegriffen. Erst bei sehr hoher Temperatur findet eine Einwirkung statt, die Spaltung ist aber dann tiefergehender, die Masse

verkohlt und entzündliche, mit leuchtender Flamme brennende Gase entweichen.

Schliesslich haben wir auch noch ein verschiedenes Verhalten gegen salpetrige Säure zu constatiren. Es wollte uns durchaus nicht gelingen, der Elaëdinsäure ähnliche Polymerisationsprodukte zu erhalten, obgleich, wie Jedermann weiss, bei der Oelsäure und Homologen diese Ueberführung so leicht von statten geht.

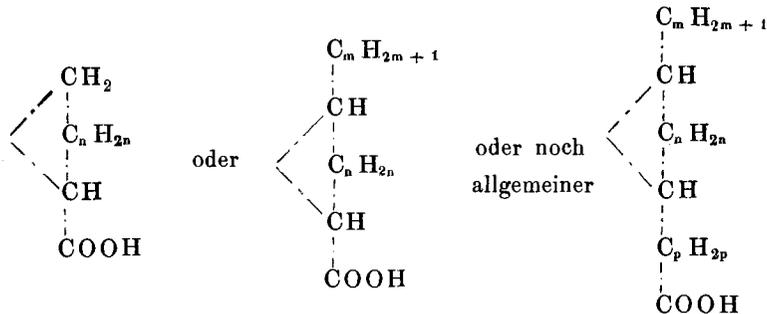
Diese Reactionen sprechen dafür, dass unsere Säure weder als ein Glied der Oelsäure, noch der Stearolsäurereihe betrachtet werden darf, und es könnte scheinen, als ob sie eher zu den Fettsäuren zu rechnen wäre. Allein auch hier zeigen sich Widersprüche, welche eine solche Annahme nicht so ohne Weiteres zulassen. Abgesehen davon, dass schon die Löslichkeit des Bleisalzes in Aether diese Annahme sehr unwahrscheinlich macht, steht noch das Verhalten gegen Salpetersäure damit in directem Widerspruch. Bekanntlich werden die Fettsäuren, besonders die höheren Glieder derselben, von einer mässig concentrirten Salpetersäure sehr heftig angegriffen, indem Oxydationsprodukte, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure u. s. w. und niedere Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden. Unsere Säure kann dagegen mit verdünnter oder mit concentrirter Salpetersäure tagelang gekocht werden, ohne dass eine merkbare Oxydation erfolgt. Die Salpetersäure wirkt vielmehr nitirend auf dieselbe ein, denn als wir die im Kolben zurückgebliebene Salpetersäure zur näheren Untersuchung mit Wasser verdünnten, schied sich ein gelbes, in Wasser untersinkendes, den bekannten Bittermandelölgeruch der Nitrokörper besitzendes Oel aus, welches seinem ganzen Verhalten nach als das Nitrosubstitutionsprodukt der Säure betrachtet werden muss.

Fassen wir dieses verschiedene Verhalten unserer Säure zusammen, so scheint uns daraus hervorzugehen, dass sie zu keiner der 3 bekannten Säurereihe in näherer Beziehung steht, sondern dass sie das Glied einer ganz neuen Reihe von Säuren ist, welche durch eine eigenthümliche Verkettung der Kohlenstoffatome sich auszeichnen. Wenn man von dem theoretisch gleichfalls möglichen, aber unwahrscheinlicheren Falle absieht, das verschiedene Verhalten durch verschiedene Verkettung der Sauerstoffatome zu erklären, etwa wie es folgende Formeln andeuten sollen:



so ist es unseres Erachtens nicht gut denkbar, dass innerhalb

der Fettsäurereihe isomere Säuren sich in gewissen Grundeigenschaften, welche der ganzen Reihe gemeinsam sind, so wesentlich unterscheiden sollten, wie dies bei unserer Säure der Fall ist. Die Buttersäure und Isobuttersäure, die verschiedenen isomeren Valerian- und Capronsäuren zeigen alle das gemeinsame Gepräge einer Fettsäure und wir glauben daraus schliessen zu dürfen, dass auch bei den höheren Gliedern dieser Reihe trotz der wachsenden Zahl von Isomeren die Cardinaleigenschaften der Reihe nicht verloren gehen. Anders ist es dagegen bei der Oelsäurereihe. Hier lässt sich theoretisch der Fall nachweisen, dass durch verschiedene Atomverkettung Körper von ganz anderen fundamentalen Eigenschaften entstehen. Wir haben uns nur vorzustellen, dass die doppelte Kohlenstoffbindung sich nicht zwischen benachbarten, wie es gewöhnlich bei den Gliedern der Oelsäurereihe angenommen wird, sondern zwischen Kohlenstoffatomen vollzogen hat, welche durch eine unbestimmte Zahl anderer Kohlenstoffatome getrennt sind; oder mit anderen Worten, dass ein Theil oder alle Kohlenstoffatome, ähnlich wie bei den Benzolverbindungen, in einer ringförmigen Verkettung sich befinden, so haben wir Säuren, welche, obschon sie ihrer Zusammensetzung nach in die Oelsäurereihe gehören, dennoch ganz andere Eigenschaften besitzen müssen. Es lässt sich voraussagen, dass Verbindungen von einer Constitution, die durch nachstehende allgemeine Formeln ausgedrückt werden soll:



weder mit Brom Additionsprodukte liefern, noch durch schmelzendes Kalihydrat leicht gespalten werden. Damit stimmt aber das Verhalten unserer Säure vollkommen überein, so dass, wenn man ferner berücksichtigt, dass auch die Bildung von Nitroprodukten durch conc. Salpetersäure für eine ringförmige Kohlenstoffverkettung spricht, die Vermuthung immer mehr Raum gewinnt, dass unsere Säure die Zusammensetzung einer Oelsäure, dabei aber die oben angedeutete Constitution besitzt, und dass die Formel  $\text{C}_{11} \text{H}_{20} \text{O}_2$ , welche sich schon aus der Analyse als die wahrscheinlichste ergab, in Wirklichkeit ihr zukommt.

Wir sind uns dabei wohl bewusst, wie sehr diese Annahme noch

der Bestätigung bedarf und wie vieles noch zu geschehen hat, ehe man einen klaren Einblick in ihre Constitution gewinnt. Wir verzichten daher auch so lange darauf, derselben einen Namen beizulegen, bis wir durch weitere Untersuchungen, namentlich ihrer Oxydationsprodukte, von denen wir uns manche interessanten Aufschlüsse versprechen, zu einer vollständigeren Beurtheilung ihrer Constitution gelangt sind.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnikums. Juli 1874.

### 355. Peter Griess: Ueber Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Es werden bei dieser Reaction nicht weniger als vier verschiedene Säuren gebildet, nämlich: Styphninsäure und drei isomere Dinitrobenzoësäuren, von denen zwei neu sind. Man verfährt bei deren Darstellung am besten auf die Weise, dass man in zehn Theile einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure ein Theil Orthonitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure nach Beilstein und Kuhlberg)<sup>1)</sup>, nach und nach einträgt, und dann noch ungefähr 15 Minuten lang im gelinden Sieden erhält. Giesst man hernach die saure Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich ein grosser Theil der gebildeten Säuren alsbald als ein gelbliches, nach und nach erstarrendes Oel ab, der Rest aber erst nach drei- bis vierwöchentlichem Stehenlassen. Nach dem Verlaufe dieser Zeit entfernt man die saure Mutterlauge durch Filtration und wäscht dann das rückständige Säuregemisch so lange mit kaltem Wasser bis alle anhängende Salpetersäure und Schwefelsäure möglichst entfernt sind.

Was nun die Reindarstellung dieser vier verschiedenen Säuren anbelangt, so beruht diese im Wesentlichen darauf, dass man sie durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit kohlenisaurem Barium in die betreffenden Bariumsalze überführt, und diese dann durch Krystallisation von einander trennt, welches, da diese Bariumsalze, wie sich nachher ergeben wird, in Wasser eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, mit verhältnissmässiger Leichtigkeit geschehen kann. Die letztern werden darauf durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen freien Säuren

<sup>1)</sup> Ich habe diese Säure nach der früher von mir beschriebenen Methode (Liebig's Annal. 166, 129) durch Nitrirung der Benzoësäure gewonnen. Ich habe seitdem gefunden, dass sich die vollständige Trennung der beiden dabei entstehenden isomeren Nitrobenzoësäuren nur vermittelst ihrer Bariumsalze bewerkstelligen lässt, und dass man in diesem Falle an 20 pCt. der angewandten Benzoësäure von Orthonitrobenzoësäure gewinnen kann.