

betreffenden Metalle dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann.

Das Silbersalz  $C_6 H_{11} O_3 \cdot Ag$  (gef. 45.2 und 45.0 pCt., ber. 45.19 pCt. Ag) ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in schönen, weissen Blättchen, die sich häufig blumenkohlartig angehäuft haben, aus. Im feuchten Zustande dem Licht ausgesetzt bräunen sie sich rasch.

Das Bleisalz  $(C_6 H_{11} O_3)_2 Pb + H_2 O$  (gef. 42.4 pCt. Pb und 3.75 pCt.  $H_2 O$ , ber. 42.50 pCt. Pb und 3.70 pCt.  $H_2 O$ ) ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser ausserordentlich leicht in schönen, weissen, durchscheinenden, oft gut ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen.

Das Bariumsalz  $(C_6 H_{11} O_3)_2 Ba + H_2 O$  (gef. 32.73 und 33.08 pCt. Ba und 4.28 pCt.  $H_2 O$ , ber. 32.77 pCt. Ba und 4.31 pCt.  $H_2 O$ ) ist gleichfalls in Alkohol und Wasser, besonders in heissem, löslich, woraus es sich in schönen, durchsichtigen, dicken Prismen abscheidet.

Das Zinksalz  $(C_6 H_{11} O_3)_2 Zn$  (gef. 20.97 pCt. Zn, ber. 19.95 pCt. Zn), ist frisch bereitet, leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen, die jedoch beim Trocknen in der Wärme oder über Schwefelsäure nach und nach Säure verlieren und in ein unlösliches, basisches Salz übergehen, (daher auch der bei der Analyse gefundene geringe Zinküberschuss.) Diese leichte Bildung basischer Salze ist überhaupt der Aethoxyisobuttersäure eigenthümlich, auch das Barium und Bleisalz verlieren, wenn das Trocknen bei zu hoher Temperatur über  $110^\circ$  ausgeführt wird, Säure und gehen in unlöslich basische Verbindungen über.

Dargestellt aber nicht analysirt wurden ferner das Kupfersalz und das Natriumsalz. Das erstere krystallisirt in schönen, grünen Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, das letztere in wenig ausgebildeten, körnig krystallinischen Massen, die ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol sich lösen.

Ueber einige andere gleichzeitig mit der Aethoxyisobuttersäure auftretende Verbindungen werden wir später berichten.

Stuttgart, Februar 1877.

#### 117. Carl Hell und E. Medinger: Ueber die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure $C_{11} H_{20} O_2$ .

(Eingegangen am 10. März.)

Auf Seite 1216 des siebenten Jahrganges dieser Berichte haben wir Versuche mitgetheilt, welche wir zur Isolirung und Feststellung der Constitution einer Reihe von Säuren die im walachischen Steinöl enthalten sind, angestellt haben.

Wir haben uns damals hauptsächlich darauf beschränkt, durch fractionirte Destillation eine dieser Säuren in reinem Zustande abzuscheiden und ihre Eigenschaften genau festzustellen. Wir haben jetzt ausgedehntere Oxydationsversuche mit einer grösseren Quantität der reinen Säure unternommen, um aus den gebildeten Produkten womöglich einen genaueren Einblick in die Constitution dieser interessanten Säure zu gewinnen.

Die zu diesen Versuchen verwandte Säure wurde genau in früher angegebener Weise, durch Ueberführung der rohen Säure in den Aethyläther und fractionirte Destillation desselben, erhalten.

Es gelang dabei wieder, wie das erste Mal, zwei Hauptfractionen vom Siedepunkt  $250^{\circ}$ — $255^{\circ}$ , und  $255^{\circ}$ — $260^{\circ}$ , zu erhalten, welche auch bei wiederholter Fractionirung sich nicht merkbar änderten.

Die Oxydation wurde sowohl mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch mit Salpetersäure ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten.

### I. Oxydation mit Chromsäure

#### a) der bei $250$ — $255^{\circ}$ siedenden Fraction.

10 Gr. der Säure wurden mit 50 Gr. Kaliumbichromat, 70 Gr. englischer Schwefelsäure und 400 Gr. Wasser, am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Einwirkung ist in der Kälte sehr unbedeutend, in der Wärme tritt jedoch bald eine lebhaftere Reaction ein, es entwickelte sich ein eigenthümlicher, an Aldehyd erinnernder Geruch und ein-übrigens unbedeutende Menge von Kohlensäure. In einer von Kältemischung umgebenen Vorlage gelang es jedoch nicht eine nachweisliche Quantität eines Oxydationsproduktes zu condensiren. Nach Beendigung der Oxydation wurden die Säuren im Wasserdampfstrom überdestillirt, das saure Destillat mit kohlenurem Natron gesättigt, etwas eingedampft, mit Schwefelsäure zersetzt, und die entstandene Oelschicht entfernt. — Die als Oel abgeschiedene Säure, wie auch die in der wässrigen, freie Schwefelsäure enthaltenden Natriumsulfatlösung enthaltene Säure, wurden durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, und aus den Destillaten durch Neutralisiren mit Ammoniak und fractionirtes Fällen mit Silbernitrat eine Reihe Silbersalze hergestellt.

#### a) Der in Wasser lösliche Theil der Säure.

I. Fällung	. . .	0.3354	Silbersalz	hinterliess	0.1312	Ag =	39.11	pCt. Ag
II.	-	0.1544	-	-	0.0620	- =	40.15	- -
I. Krystallisation		0.1099	-	-	0.0634	- =	62.83	- -
II.	-	0.1680	-	-	0.1070	- =	63.69	-

$\beta$ ) Der in Wasser unlösliche ölige Theil des Oxydationsproduktes.

I. Fällung 0.2580 Silbersalz gaben 0.1017 Ag = 39.41 pCt. Ag

II. - 0.3172 - - 0.1281 - = 40.38 - -

Das Filtrat gab auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag mehr und auch beim Eindampfen konnte keine bestimmbar Menge Silbersalz erhalten werden.

## II. Oxydation mit Salpetersäure.

Wir haben früher angegeben, dass beim Kochen mit Salpetersäure keine merkbare Oxydation erfolgt, sondern dass bei Anwendung sehr concentrirter Salpetersäure ein Nitrokörper entsteht. Wir haben dies nun dahin zu berichtigen, dass bei fortgesetztem Kochen mit nicht zu concentrirter Salpetersäure eine Oxydation erfolgt. — 10 Gramm der Säure wurden mit der 5 fachen Menge einer Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht 10 Stunden lang am aufsteigenden Kühler gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom abdestillirt. Es ging dabei wieder eine ölige Säure über, die von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, 5.1 Grm. wog, und welche in ihren äusseren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Säure besass. Aus der öligen Säure, wie auch aus ihrer wässerigen Lösung wurden wieder, wie oben angegeben, fractionirt gefällte Silbersalze hergestellt. Ausserdem hatte sich noch eine kleine Menge einer festen, nicht flüchtigen Säure gebildet, welche beim Abdampfen der sauren Lösung, auf dem Wasserbade, zurückblieb, auf deren nähere Untersuchung aber verzichtet werden musste.

### A. Ursprüngliche Säure vom Siedepunkte 250—255°.

$\alpha$ ) Der in Wasser lösliche Theil des Oxydationsproduktes.

I. Fällung . . 0.2510 Silbersalz gaben 0.1020 Ag = 40.62 pCt. Ag

II. - 0.2038 - - 0.0824 - = 40.43 - -

I. Krystallisation 0.3310 - - 0.2105 - = 63.59 - -

II. - 0.2025 - - 0.1286 - = 63.50 - -

$\beta$ ) Der in Wasser nicht lösliche Theil desselben.

I. Fällung 0.1878 Silbersalz gaben 0.0761 Ag = 40,52 pCt. Ag

II. - 0.3380 - - 0.1390 - = 41.12 - -

III. - 0.2685 - - 0.1082 - = 40.29 - -

### B. Oxydation der Säure vom Siedepunkte 255—260°.

In Wasser unlöslicher Theil.

I. Fällung . . 0.2285 Silbersalz gaben 0.0876 Ag = 38.3 pCt. Ag

II. - 0.2920 - - 0.1140 - = 39.0 - -

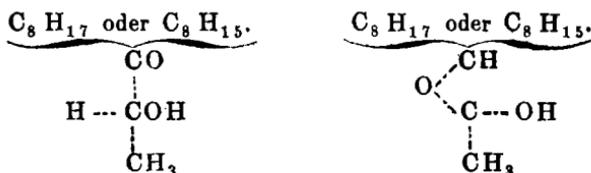
III. - 0.2782 - - 0.1117 - = 40.1 - -

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, tritt ausser Essigsäure, welche wir bei der Oxydation mit Chromsäure wie mit Salpetersäure beobachteten, und deren Anwesenheit wir auch noch durch andere Reactionen constatirten, noch eine Säure auf, welche ein Silbersalz mit circa 40.5 pCt. Silber giebt; dies würde sehr nahe dem Silbergehalt des nonylsauren Silbers = 40.75 pCt. entsprechen. Es würde sich somit daraus ergeben, dass bei der Oxydation die Säure geradezu in eine Nonylsäure und Essigsäure zerfällt, denn die zugleich auftretende Kohlensäure ist nach unserer Beobachtung so gering, dass sie nur als secundär auftretendes Produkt in Betracht kommen kann.

Es ist uns leider noch nicht möglich gewesen, über die Natur der entstehenden Nonylsäure genauere Versuche anzustellen, wir haben uns bis jetzt nur mit der Analyse ihrer Silbersalze begnügen müssen, da bei der geringen Menge, die uns zu Gebote stand, eine genauere Bestimmung ihres Siedepunktes, spec. Gewichtes etc., so wie die Darstellung anderer Salze, nicht möglich war. Wir sind daher auch noch nicht im Stande, mit absoluter Sicherheit zu sagen, ob das gebildete Silbersalz der öligen Säure in der That nonylsaures Silber ist, oder vielleicht aus einem Gemenge mehrerer Säuren besteht. Es erscheint uns jedoch dieser letztere Fall nicht wahrscheinlich, indem nach den zahlreichen Beobachtungen, die der eine von uns bei dieser Methode der fractionirten Silbersalzfällung zu machen Gelegenheit hatte, bei einem vorhandenen Gemenge verschiedener Säuren stets erheblichere Differenzen in der Zusammensetzung nach einander gefällter Silbersalze auftreten, als dies bei den umstehend angeführten Analysen der Fall ist. Es wäre nur denkbar, dass die bei der Oxydation entstandene neue Säure nicht Nonylsäure  $C_9H_{18}O_2$ , sondern eine wasserstoffärmere Säure  $C_9H_{16}O_2$  wäre, was mit der von uns früher angenommenen Formel  $C_{11}H_{20}O_2$  mehr übereinstimmte; dies lässt sich aber durch eine einfache Analyse der Silbersalze nicht wohl entscheiden.

Nach diesen Oxydationsversuchen, vorausgesetzt, dass dieselben sich bei einer ausgedehnteren Untersuchung, die wir, sobald wir in den Besitz grösserer Mengen Material gelangt sind, auszuführen gedenken, bestätigen sollten, kann aber das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in diesen Petroleumensäuren nicht wohl angenommen werden, denn das Auftreten der Essigsäure setzt das Vorhandensein einer Methylgruppe, das Auftreten einer Nonylsäure oder Nonylonsäure die Existenz einer Gruppe  $C_8H_{17}$  oder  $C_8H_{15}$  voraus, und diese beiden Radikale können auf keine Weise mit der Carboxylgruppe zu einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{22}O_2$  oder  $C_{11}H_{20}O_2$  verbunden sein, welche bei der Oxydation nur Essigsäure und eine Säure von 9 Kohlenstoffatomen liefert, ebensowenig wie z. B. die Isobuttersäure bei der Oxydation in zwei Moleküle Essigsäure zerfallen kann. Es bleibt daher nur noch die Annahme übrig, dass die betreffende

Säure ihre sauren Eigenschaften nicht der Carboxylgruppe COOH, sondern einer anderen Art der Verkettung der beiden Sauerstoffatome verdankt, etwa wie es folgende zwei Formeln zeigen, welche wir neben anderen verglichen für die wahrscheinlichsten halten, da bei ihrer Annahme die Vertretbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Metalle noch am ungezwungensten erklärt wird, und wobei wir es noch unentschieden gelassen haben, ob die ursprüngliche Säure  $C_{11}H_{20}O_2$  oder  $C_{11}H_{22}O_2$  zusammengesetzt anzunehmen sei.



Diese Ansicht von der Constitution dieser Säure entspricht zwar nicht der allgemein geltenden Auffassung des Begriffs einer „Säure“, sie steht aber auch nicht im Widerspruch mit den übrigen Eigenschaften der Petroleumsäure, die wir schon früher mitgeteilt haben.

Dass dieselbe nicht in die Reihe der gewöhnlichen Oelsäuren gehöre, haben wir schon früher angeführt. Ihre Unveränderlichkeit gegen schmelzendes Kali, gegen salpetrige Säure, ihre Unfähigkeit ein Bromadditionsprodukt zu bilden, weisen jeden Gedanken an doppelte Kohlenstoffverkettung zurück.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ich kann dieses jetzt mit grösserer Bestimmtheit behaupten, als Herr Gäss auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium durch Oxydation des condensirten Valeraldehyds  $C_{10}H_{18}O$  eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O_2$  erhalten hat, die sich daher nur durch einen Mindergehalt von  $CH_2$  von unserer Petroleumsäure unterscheiden würde, aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Nach den Beobachtungen von Gäss, welche in seiner Inauguraldissertation Freiburg i. Br. 1876 ausführlich niedergelegt sind, giebt die so erhaltene Säure viel beständigere Salze, worunter namentlich das Kalksalz leicht und schön krystallisirt, sie verbindet sich ferner leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Brom zu einem krystallinischen Additionsprodukt, sie liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, ausser Kohlensäure nur noch Essigsäure und Valeriansäure, und giebt auch beim Erhitzen mit Kalihydrat reichliche Menge von Valeriansäure. Es sind dies Zersetzungsprodukte, welche der für diese Säure anzunehmenden Con-

stitutionsformel  $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{---} \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ \text{---} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  und damit den

von Kekulé bei Gelegenheit seiner Crotonsäureuntersuchungen genauer präcisirten Gesetzen über die Spaltung organischer, doppelt gebundenen Kohlenstoff enthaltender Verbindungen durch Oxydation und Schmelzen mit Kalihydrat genau entsprechen.

Von allen diesen Eigenschaften besitzt die Petroleumsäure nichts, was im geringsten an eine Homologie mit der Säure aus condensirtem Amylaldehyd erinnern würde. Um die Unfähigkeit der Petroleumsäure Brom zu addiren, noch bestimmter nachzuweisen, habe ich noch folgenden Versuch ausgeführt. 7 Gr. Säure wurden mit 6.2 Gr. Brom und Wasser in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, bis die Farbe des Broms verschwunden war, und nun der

Aber auch die Annahme, dass wir es mit einer Fettsäure zu thun haben, ist nicht wohl zulässig. Dagegen spricht der ungemein schwach saure Charakter derselben, die Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether, ihre leichte Oxydirbarkeit, sowie die bei der Oxydation entstehenden Produkte.

Wir glauben daher, dass die von uns vertretende Ansicht über die Constitution dieser eigenthümlichen Säure nicht ohne einige Berechtigung ist, und hoffen dieselbe durch weitere Versuche in Bälde bestätigen zu können.

Stuttgart, Februar 1877.

Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

**118. Alex. Naumann: Ueber Zersetzung von geschmolzenem krystallisirtem Kalialaun bei 100° in zugeschmolzenen Glasröhren.**  
(Eingegangen am 12. März.)

Die nachbeschriebenen Versuche nebst den einschlägigen Analysen ergeben, dass krystallisirter Kalialaun in einem verschlossenen Gefässe bei 100° nach dem Schmelzen sich allmählich dissociirt, indem er zunächst nach und nach Krystallwasser abgibt unter Ausscheidung der wahrscheinlich wasserfreien Verbindung in fester Form, wie bereits vor einigen Jahren gelegentlich mitgetheilt wurde<sup>1)</sup>, und dass sodann in dem flüssigen Theil unter Einwirkung des frei gewordenen Wassers sich auch eine basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser abscheidet, entsprechend den über Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100° bereits mitgetheilten Untersuchungsergebnissen<sup>2)</sup>.

Erhitzt man frisch umkrystallisirten lufttrockenen Kalialaun in einem zugeschmolzenen Glasrohr im siedend heissen Wasserbad, so schmilzt er zunächst zu einer klaren Flüssigkeit. Meist erst nach einigen Stunden lässt sich dann der Beginn einer Trübung beobachten, die mit der Zeit zunimmt und die Absetzung eines dem Anseheine nach amorphen Körpers im Gefolge hat. Nach mehreren Tagen ist die über letzterem stehende Flüssigkeit allmählich wieder klar geworden und lassen sich auf dem Absatz und an der Glaswand auch kleine Krystallblättchen erkennen.

gebildete Bromwasserstoff durch Füllen mit Silbernitrat bestimmt. Es wurden 8.19 Gr. Ag Br = 3.47 Gr., d. h. die Hälfte des angewandten Broms erhalten. Es geht wohl daraus hervor, dass das Brom nur substituierend, nicht aber addirend, eingewirkt hat. C. H.

<sup>1)</sup> Alex. Naumann, Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872, S. 48; Jahresber. für Chemie f. 1872, 241.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1630; Jahresber. für Chemie f. 1875, 13.