

500. **W. Dieterle und Carl Hell: Zur Kenntniss der Adipinsäure.**

(Eingegangen am 18. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die früheren Untersuchungen, welche von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Fr. Gantter über die Korksäure und Azelainsäure unternommen wurden, und welche den Zweck hatten, einestheils die Eigenschaften der bei der Fettoxydation erhaltenen höheren zweibasischen Säuren genauer festzustellen, andernteils Anhaltspunkte für eine einfache und vollständige Trennungsmethode dieser Säuren aufzufinden, theilen wir in Folgendem die Beobachtungen mit, die wir bei der dritten dieser Dicarbonsäuren, der Adipinsäure gefunden haben.

Zur Gewinnung der Adipinsäure dienten die bei der Darstellung der Korksäure aus Ricinusöl erhaltenen Mutterlaugen, sowie die bei der Oxydation anderer Fette mittelst Salpetersäure gewonnenen syrupförmigen Mutterlaugen und die nach langem Stehen daraus abgeschiedenen Krystalle.

Indem man berücksichtigt, dass die Adipinsäure in Aether schwerer löslich ist als die Korksäure, in Wasser dagegen sich beträchtlich leichter löst, als diese, gelingt es durch successives Behandeln der geschmolzenen Säure mit Aether und Umkrystallisiren des in Aether ungelösten Theils aus Wasser, in verhältnissmässig kurzer Zeit grössere Mengen ganz reiner Adipinsäure darzustellen.

Die so erhaltene Adipinsäure zeigt immer noch einen Stich ins Gelbliche, welcher jedoch nach dem Umkrystallisiren aus starker Salpetersäure verschwindet oder auch durch Ueberführung der Adipinsäure in ihre Salze und Wiederabscheidung derselben beseitigt werden kann.

Die Analyse bestätigte die Reinheit der Substanz.

	Gefunden	Berechnet
H	6.91	6.84 pCt.
C	49.20	49.32 »

Die reine Adipinsäure krystallisirt aus heissem, reinem, sowie freie Mineralsäuren enthaltendem Wasser in feinen langen Nadeln, aus concentrirter Lösung scheidet sie sich dagegen in mehr tafelförmigen und aus Salzlösungen in federförmigen salmiakähnlichen Krystallen aus. In ganz reinem Zustande krystallisirt sie, besonders aus concentrirten wässrigen Lösungen in breiteren matten halbdurchsichtigen Blättchen oder Tafeln, die sich bei näherer Betrachtung als aus lauter feinen Krystallnadeln bestehend, erweisen. Die reine Adipinsäure schmilzt zwischen 148—149⁰ und erstarrt in nadligen Aggregaten.

Auf der Oberfläche der geschmolzenen Säure schiessen von einzelnen Punkten lange Spiesse an, wodurch dieselbe ein strahliges Aussehen gewinnt, während in Höhlungen des Bruches sich kleine wohl-ausgebildete Nadeln oder zuweilen auch dickere Prismen wahrnehmen lassen. In Wasser ist die Adipinsäure bedeutend leichter löslich als die Korksäure:

100 Theile Wasser lösen bei 15.0° 1.44 Theile Säure
 100 » » » » 16.5° 1.46 » » .

In Aether dagegen ist sie schwerer löslich als die Korksäure!

100 Theile Aether lösen bei 19°, 0.633 Theile Adipinsäure
 100 » » » » 15°, 0.605 » » .

Charakteristisch für sie ist die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, in welcher Beziehung sie nur von der Bernsteinsäure übertroffen wird. Sie krystallisirt daher aus ihren Lösungen viel langsamer heraus, als die Korksäure aus einer Lösung von gleicher Concentration und es ist wesentlich diesem Umstand mit zuzuschreiben, dass die Trennung der Adipinsäure von der Korksäure so einfach durchzuführen ist. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, für sich erhitzt, destillirt sie ohne Zersetzung und ohne Bildung eines Anhydrids. Aus starker Salpetersäure lässt sie sich unverändert umkrystallisiren, auch wenn sie längere Zeit mit derselben gekocht wird. Von Brom wird sie erst bei Temperaturen oberhalb 150° angegriffen; setzt man jedoch eine kleine Menge 0.3 pCt. amorphen Phosphors hinzu, so lassen sich schon in der Wasserbadhitze gebromte Adipinsäuren erhalten.

Salze der Adipinsäure.

Das Kaliumsalz wird durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grobkörnigen Aggregaten, welche an feuchter Luft zerfliesslich sind, über Schwefelsäure aber sehr hart und spröde werden. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser, 100 Theile Wasser lösen bei 15° 65.12 Theile Salz. Kaliumgehalt: gefunden 34.91 pCt., die Formel $C_6H_8O_4 \cdot K_2$ verlangt 35.19 pCt. Kalium.

Das Natriumsalz analog dem Kaliumsalz dargestellt scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche, wie schon Arppe angiebt, $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser erhalten. (Gewichtsverlust bei 105° 3.95 pCt., berechnet für $C_6H_8O_5 \cdot Na_2 + \frac{1}{2} H_2O = 4.5$ pCt.). Es ist sehr leicht löslich in Wasser und an feuchter Luft auch etwas zerfliesslich.

100 Theile Wasser lösen bei 14° 58.49 Theile Salz.
 100 » » » » 100° 57.29 » » .

Natriumgehalt: gefunden 24.21 pCt. Natrium, berechnet für $C_6H_8O_4Na_2 = 24.21$ pCt. Natrium.

Das neutrale Ammoniumsalz erhält man durch Eindampfen einer Lösung von Adipinsäure in überschüssigem Ammoniak bis zur Krystallisation in kleinen diamantglänzenden Blättchen. Die Adipinsäure hält zum Unterschied von der Kork- und Azelaänsäure das Ammoniak fester gebunden, so dass auch beim Eindampfen der wässrigen Lösung das neutrale Salz erhalten werden kann. Grössere Krystalle des neutralen Salzes bilden sich beim Verdunsten der mit starkem Ammoniak übersättigten Lösung in einer Ammoniakatmosphäre. Die grossen, schön glänzenden Krystallblätter sind luftbeständig und viel weniger löslich als die Kalium- und Natriumsalze. 100 Theile Wasser lösen bei 14° 39.97 Theile Salz.

Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich ein kleiner Theil des Ammoniaks und die Lösung nimmt saure Reaktion an, ohne dass jedoch die Zusammensetzung des auskrystallisirenden Salzes auf ein saures Salz hindeuten würde. Beim Troknen bei 100° entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es bildet sich das saure Salz. Beim stärkerem Erhitzen auf 120—150° entweicht schliesslich alles Ammoniak und die reine Säure bleibt zurück. Ein Amid auf diese Weise darzustellen, wie Arppe angiebt, wollte uns nicht gelingen. Die Ammoniakbestimmung wurde durch Erhitzen des Salzes mit überschüssiger Natronlauge und Auffangen des Ammoniaks in titrirter Salzsäure ausgeführt. Das lufttrockene Salz ergab hierbei 18.93 pCt. Ammoniak, die Formel $C_6H_8O_4(NH_4)_2$ verlangt 18.88 pCt. Das bei 110° getrocknete Salz ergab 11.15 pCt., die Formel $C_6H_9O_4(NH_4)$ verlangt 10.43 pCt. Ammoniak. Das auf 150° erhitze Salz zeigte einen Gewichtsverlust von 20.85 pCt.; der um 2 pCt. zu hohe Zahlenwerth hat darin seinen Grund, dass die Adipinsäure bei ihrem Schmelzpunkt schon in erheblicher Menge flüchtig ist.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass das Ammoniumsalz kein Krystallwasser enthält.

Das Baryumsalz kann sowohl durch Fällen einer concentrirten heissen Lösung von adipinsaurem Alkali mit Chlorbaryum als weisser grobkörniger Niederschlag oder besser durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Baryt in undeutlichen Krystallkrusten, welche wasserfrei sind, erhalten werden. Es ist in heissem Wasser beträchtlich weniger löslich, als in kaltem.

100 Theile Wasser lösen bei 12° nur 12.04 Theile Salz,
 100 » » » » 100° » 7.47 » » .

Baryumgehalt: gefunden 48.94 pCt.; die Formel $C_6H_8O_4 \cdot Ba$ verlangt 48.96 pCt. Baryum.

Das Strontiumsalz bildet beim Eindampfen seiner Lösung eine weisse lockere Krystallmasse oder beim langsamen Verdunsten grössere prismatische Krystalle, welche Krystallwasser enthalten, das sie aber zum Theil beim längeren Stehen an der Luft oder beim Trocknen über Schwefelsäure verlieren, wobei sie in ein feines, nur noch $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthaltendes Pulver zerfallen. Gewichtsverlust bei 110° 3.42 pCt., berechnet für $C_7H_8O_4Sr + \frac{1}{2}H_2O$ 3.74 pCt. Es ist in der Kälte etwas löslicher als das Baryumsalz, in der Hitze dagegen bedeutend weniger löslich als dieses.

100 Theile Wasser lösen bei 14° 13.61 Theile wasserfreies Salz
 100 » » » » 100° 2.72 » » » .

Strontiumgehalt: gefunden 37.26 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Sr$ gleich 37.79 pCt. Strontium.

Das Calciumsalz wird auf analoge Weise wie das Baryum- und Strontiumsalz als weisse, körnige, lockere Krystallmasse erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Arppe's Angaben 1 Molekül Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust bei 110° 8.88 pCt.; berechnet für $C_6H_8O_4.Ca + H_2O$ 8.90 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 13° 4.02 Theile
 100 » » » » 17° 4.09 »
 100 » » » » 100° 1.20 » wasserfreies Salz.

Calciumgehalt: gefunden 21.78 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Ca$ 21.73 pCt. Calcium.

Das Magnesiumsalz wird am besten durch Sättigen einer Adipinsäurelösung mit Magnesiumcarbonat dargestellt. Es bildet für gewöhnlich eine grobkörnige krystallinische Masse; beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure können sich jedoch grössere prismatische Krystalle bilden. Beim raschen Verdampfen seiner Lösung erhält man eine zähe durchsichtige Masse, welche bei längerem Stehen an der Luft trüb und strahlenförmig krystallinisch wird. Das krystallisirte Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser. Gewichtsverlust: gefunden 29.13 pCt., berechnet 30.0 pCt. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslicher, als in heissem.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 25.01 Theile wasserfreies Salz
 100 » » » » 100° 21.71 » » » .

Magnesiumgehalt: gefunden 14.85 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4.Mg$ 14.28 pCt. Magnesium.

Das Aluminium und Eisenoxydsalz sind voluminöse Niederschläge, welche in Wasser nahezu unlöslich sind.

Das Manganoxydulsalz bildet sich als weisser, schwachröthlich gefärbter Niederschlag beim Fällen einer concentrirten Lösung von adipinsäurem Natron mit Manganchlorür. Das in der Hitze ausgefallte Krystallpulver enthält 1 Molekül Krystallwasser, während das bei gelinder Wärme und erst nach einiger Zeit sich ausscheidende grobkrySTALLINISCHE Salz 2 Moleküle Krystallwasser enthält. Grössere perlmutterglänzende Krystalle von gleichem Krystallwassergehalt werden beim Verdunsten der wässrigen Lösung des Salzes im Vacuum erhalten. Gewichtsverlust des in der Siedehitze gefällten Salzes 6.96 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Mn + H_2O = 8.25$ pCt. Wasser, Gewichtsverlust des aus der wässrigen Lösung beim langsamen Verdunsten erhaltenen Salzes bei 110^0 13.51 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Mn + 2H_2O = 15.31$ pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 18^0 12.63 Theile wasserfreies Salz
 100 » » » » 100^0 2.71 » » » .

Mangangehalt: gefunden 27.38 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Mn = 27.6$ pCt.

Das Nickeloxydulsalz wird sowohl durch Fällen einer concentrirten Lösung von adipinsäurem Natron mit Nickelsulfat, als auch durch Neutralisiren einer Adipinsäurelösung mit Nickelcarbonat und Verdunsten der wässrigen Lösung, in undeutlichen apfelgrünen Krystallblättchen erhalten. Das lufttrockene Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von denen 1 Molekül fester gebunden ist und erst bei 130 bis 140^0 vollständig entweicht unter Hinterlassung eines grünlichgelben amorphen Pulvers.

Gewichtsverlust bei 110^0 21.22 pCt.
 » » 130^0 24.95 pCt.
 » » 140^0 25.88 pCt.,

berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Ni + 4H_2O = 26.18$ pCt.; für 3 Moleküle Wasser aus $C_4H_8O_4Ni + 4H_2O = 21.5$ pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 15^0 0.65 Theile
 100 » » » » 100^0 4.07 Theile wasserfreies Salz.

Nickelgehalt: gefunden 29.15 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 Ni = 29.06$ pCt. Nickel.

Das Kobaltsalz wird analog dem Nickelsalz dargestellt und bildet grosse blassrothe prismatische Krystalle mit gleichfalls 4 Molekülen Krystallwasser. Gewichtsverlust bei 110^0 26.08 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Co + 4H_2O = 26.18$ pCt. Das bei 110^0 getrocknete Salz besitzt eine intensiv blauviolette Farbe, die bei langem Liegen an feuchter Luft oder rascher unter Wasser in purpurroth übergeht, indem 2 Moleküle Wasser wieder aufgenommen werden. Derselbe Krystallwassergehalt und die gleiche Farbe hat auch das aus siedender

Lösung ausgefällte Salz, sowie dasjenige, das man aus dem wasserreichsten beim Kochen mit Wasser erhält.

100 Theile Wasser lösen bei 15° 1.56 Theile
 100 » » » » 100° 3.09 » wasserfreies Salz.

Kobaltgehalt: gefunden 28.95 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Co$
 = 29.06 pCt. Kobalt.

Das Zinksalz wird am besten durch Fällen einer Lösung von adipinsäurem Alkali mit Zinksulfat dargestellt. Für alle diese durch Fällen dargestellten Salze ist es charakteristisch, dass die Niederschläge in der Kälte erst nach längerer Zeit, rascher beim Umrühren mit einem Glasstabe, sofort aber beim Erhitzen der Lösungen entstehen. Man erhält auf diese Weise das Zinksalz als grobkristallinischen Niederschlag, welcher 2 Moleküle Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust beim Trocknen bei 110° 13.93 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Zn + 2H_2O$ 14.67 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.168 Theile
 100 » » » » 100° 0.043 » wasserfreies Salz.

Zinkgehalt: gefunden 31.18 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Zn$
 = 31.12 pCt. Zink.

Das Cadmiumsalz bildet sich analog wie das vorhergehende Salz als weisser grobkristallinischer, 2 Moleküle Krystallwasser enthaltender Niederschlag, in welchem deutlich die einzelnen Oktaëderchen wahrgenommen werden können.

Gewichtsverlust bei 110° 12.66 pCt. Wasser, berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Cd + 2H_2O$ = 12.4 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei 10° 0.267 Theile
 100 » » » » 100° 0.217 » wasserfreies Salz.

Cadmiumgehalt: gefunden 43.76 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4Cd$
 = 43.75 pCt. Cadmium.

Kupfersalz. Beim Fällen einer Lösung von adipinsäurem Alkali mit Kupfersulfat erhält man einen blaugrünen voluminösen pulverigen Niederschlag, welcher rasch abgepresst und getrocknet 1 Molekül Krystallwasser enthält.

Gewichtsverlust bei 110° 10.24 pCt., berechnet für $C_6H_8O_6 \cdot Cu + H_2O$ = 7.98 pCt. Wasser.

Beim längeren Stehen unter Wasser nimmt es dagegen, wie das korksäure Salz, noch 1 Molekül Wasser auf und verwandelt sich in tiefblau gefärbte Kryställchen, oder ein hellblaues Krystallpulver, welche beide Salze 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Der Uebergang in dieses wasserreichere Salz erfolgt noch viel rascher als beim korksäuren und es ist dies auch die Ursache des gefundenen grösseren

Wassergehalts des grünen Salzes, da dieses noch während des Trocknens einen Theil des mechanisch anhängenden Wassers als Krystallwasser aufnimmt.

Gewichtsverlust des blauen Salzes bei 110° 15.05 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot 2H_2O$ 15.04 pCt.

100 Theile Wasser lösen bei	15°	0.024	Theile
100 » » » »	17°	0.029	»
100 » » » »	100°	0.063	» wasserfreies Salz.

Kupfergehalt: gefunden 30.79 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 \cdot Cu$ 30.57 pCt. Kupfer.

Das Bleisalz fällt nach einiger Zeit beim Vermischen der Lösungen von adipinsäurem Alkali und Bleiacetat als weisser, pulvriger, wasserfreier Niederschlag aus. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in kleinen glänzenden Blättchen aus.

100 Theile Wasser lösen bei	12.5°	0.0206	Theile
100 » » » »	16°	0.0217	»
100 » » » »	100°	0.0217	» wasserfreies Salz.

Bleigehalt: gefunden 58.68 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 Pb$ 58.97 pCt. Blei.

Quecksilberoxydsalz. Es wird beim Fällen von adipinsäurem Ammoniak mit Quecksilberchlorid als weisser, grobkristallinischer, wasserfreier Niederschlag erhalten.

100 Theile Wasser lösen bei	11°	0.0287	Theile Salz
100 » » » »	100°	0.0125	» » .

Quecksilbergehalt: gefunden 58.63 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 Hg$ 58.11 pCt. Quecksilber.

Das Silbersalz wird durch Fällen als weisser, lichtbeständiger, wasserfreier Niederschlag erhalten. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in kleinen glänzenden Blättchen.

100 Theile Wasser lösen bei	14°	0.0166	Theile Salz
100 » » » »	100°	0.0491	» » .

Silbergehalt: gefunden 59.97 pCt., berechnet für $C_6H_8O_4 Ag_2$ 60.0 pCt. Silber.

Vergleicht man diese Resultate mit denen, welche früher bei der Korksäure und Azelaänsäure erhalten wurden, so ergibt sich, dass, wie zu erwarten war, die Salze der Adipinsäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Krystallwassergehalts und auch ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit den Salzen der Korksäure die grösste Aehnlichkeit besitzen. Es zeigt sich dies namentlich beim Baryumsalz, welches wasserfrei, beim Calciumsalz, welches mit 1 Molekül Wasser, beim Nickelsalz und Kobaltsalz, welche mit 4 Molekülen Wasser, und

besonders beim Kupfersalz, welches mit 1 Molekül Wasser auftritt, aber sehr rasch in Berührung mit Wasser noch ein weiteres Molekül Wasser aufnimmt, und dadurch in eine schön blau gefärbte körnig krystallinische Verbindung übergeht.

Andererseits ergeben sich jedoch auch ganz beachtenswerthe Unterschiede gegenüber den korksauren Salzen. Wir wollen hier nur einige der ins Auge fallendsten hervorheben.

Die korksaure Magnesia krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die adipinsaure mit 4 Molekülen Wasser, das korksaure Mangan enthält 3 Moleküle Wasser, das adipinsaure höchstens 2 Moleküle, das korksaure Zink wurde bis jetzt nur wasserfrei erhalten, das adipinsaure enthält 2 Moleküle Wasser, das korksaure Cadmium krystallisirt mit 1 Molekül, das adipinsaure Cadmium dagegen mit 2 Molekülen Wasser. Die adipinsäuren Salze sind ferner durchgehends in Wasser viel löslicher als die korksauren; die geringere Löslichkeit, welche manche korksauren Salze in der Siedehitze gegenüber der bei gewöhnlicher Temperatur zeigen, tritt bei den adipinsäuren Salzen in noch viel auffallenderer Weise hervor.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Adipinsäure, sowie die hierbei entstehenden Bromsubstitutionsprodukte der Adipinsäure werden wir in Bälde weitere Mittheilungen machen können.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule
(organisch synthetische Abtheil.) Juli 1884.

501. R. Kayser: Ueber im Safran vorhandene Substanzen.

(Eingegangen am 19. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Safran, d. h. die getrockneten Blüten des zu den Irideen gehörenden *Crocus sativus* Lé. ist schon wiederholt der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Ueber das ätherische Oel des Safran finden sich Angaben von Bouillon¹⁾, Vogel¹⁾, Quadrat¹⁾, welche sich jedoch auf die Angaben der physikalischen Eigenschaften desselben beschränken. Henry¹⁾ stellte weitergehende Untersuchungen an, jedoch ist seine Darstellungsmethode des ätherischen Safranöles eine solche, dass er nicht nur dieses, sondern eine Reihe von Zerstellungsprodukten anderer Safranbestandtheile erhalten musste.

¹⁾ Gmelin-Kraut VII 358.