

bezw. in den Thomasschlacken und den Stassfurter Kalisalzen eine nicht so leicht zu erschöpfende Fundgrube gegeben ist, der Stickstoff aber als Ammoniak in grossen Mengen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper gewonnen wird, so darf Deutschland getrost der Zukunft entgegen sehen, ohne befürchten zu müssen, dem Schicksal vieler älterer Kulturstaaten zu verfallen, welche, unbekannt mit den Gesetzen der Pflanzenernährung, landwirthschaftlichen Raubbau trieben und ihre Aecker der Verödung preisgaben.

**395. H. Noerdlinger: Ueber die Oxydation reiner Myristinsäure durch Salpetersäure.**

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz Arppe's bahnbrechenden Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Oxydation der Fette sind bislang nur wenige Glieder der Fettsäurereihe  $C_nH_{2n}O_2$  in reinem Zustande der Oxydation durch Salpetersäure unterworfen und die dabei entstehenden Producte eingehend untersucht worden. Von den höheren Gliedern der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  ist es einzig die Stearinsäure, die im Jahre 1883 von Dietterle mit dem 3fachen ihres Gewichts reiner Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3, oxydirt wurde<sup>2)</sup>, und wobei neben den niedereren Gliedern der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  von zweibasischen Säuren in reichlicherer Menge Sebacinsäure und Korksäure, in geringerer Menge und vermuthlich als Zersetzungsproducte der beiden ersteren Adipinsäure und Bernsteinsäure erhalten wurden; andere Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_4$  hat Dietterle nicht gefunden. In der neuesten Zeit hat ferner Carotte<sup>3)</sup> dieselbe Säure mit Salpetersäure oxydirt, im Gegensatz zu Dietterle aber, der reine Stearinsäure in Anwendung brachte, die Stearinsäure des Handels, also ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, mit 12 Gewichtstheilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36 neun Tage lang im Rückflusskühler oxydirt und dabei einzig Bernsteinsäure und Glutarsäure erhalten, er nimmt aber mit Bezug auf seine frühere

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 95, 248; 122, 101; 124, 99 a. a. O.

<sup>2)</sup> Berner Inauguraldissertation, Cannstatt 1883.

<sup>3)</sup> Comptes rendus 1886, 102, 692; Diese Berichte XIX, Ref. 297.

Abhandlung über die Oxydation der Sebacinsäure mit Salpetersäure<sup>1)</sup> an, dass sich diese beiden Säuren secundär durch weitergehende Oxydation des primären Oxydationsproducts Sebacinsäure gebildet hätten.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Myristinsäure hat Playfair<sup>2)</sup> anlässlich der Entdeckung dieser Säure versucht, aber nicht vollständig durchgeführt; er bemerkt, dass die Zersetzungsproducte, die sich unter Entwicklung von salpetriger Säure bildeten, löslich zu sein scheinen, da das zurückgebliebene Fett in seinen Eigenschaften unverändert geblieben war, die Producte der Einwirkung hat er aber nicht näher untersucht. —

Zur Oxydation verwandte ich Myristinsäure, die ich aus Bicuhybafett gewonnen hatte<sup>3)</sup>; zur Constatirung der Reinheit der bei 53—54° C. schmelzenden, in blendend weissen Schuppen krystallisirenden Säure folgt hier die Analyse ihres Silbersalzes, die in meiner früheren Abhandlung fehlt:<sup>3)</sup>

0.101 g	Silbersalz	ergab	0.0325 g	Ag	=	32.18	pCt.
0.411 g	»	»	0.1325 g	»	=	32.24	»
0.286 g	»	»	0.0920 g	»	=	32.17	»
		berechnet für	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	Ag		32.24	»

#### Die Oxydation der Myristinsäure.

Zweimal je 100 g Myristinsäure wurden in einer Retorte mit Vorlage mit je 700 bis 800 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 bei mässiger Hitze so lange oxydirt, bis die Flüssigkeit in der Retorte nicht mehr in 2 Schichten getrennt, sondern ganz homogen erschien und keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfand. Die Myristinsäure wurde anfangs kaum angegriffen, plötzlich trat eine energische Reaction unter starker Entwicklung rother Dämpfe und heftigem Aufschäumen ein, von der ab die Oxydation ruhig und gleichmässig verlief, dabei konnten neben den Zersetzungsproducten der Salpetersäure auch Blausäure und Kohlensäure nachgewiesen werden.

Ueber die im Destillat enthaltenen Fettsäuren, die noch mehrmals mit dem Retortenrückstand ausgekocht und abdestillirt wurden, wird in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 101, 1498: Diese Berichte XIX, Ref. 62. Carette theilt dort mit, dass bei der Oxydation der Sebacinsäure mit Salpetersäure nahezu ausschliesslich Bernsteinsäure, Adipinsäure und normale Glutarsäure entstanden.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 37, 155.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2617.

### Untersuchung der Oxydationsproducte.

Bei der Trennung der Dicarbonsäuren verfuhr ich zuerst nach der von Hell<sup>1)</sup> verbesserten Methode von Arppe, wonach die geschmolzene Krystallmasse fein zerrieben successive mit Aether und Wasser behandelt, die aus der Wasserbehandlung erhaltenen Rückstände wieder geschmolzen, fein gepulvert, dann wieder mit Aether, mit Wasser behandelt werden u. s. f. Hierbei gehen die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt proportional demselben in die ätherische Lösung über, während die Löslichkeit in Wasser sich umgekehrt proportional dem Kohlenstoffgehalt verhält, somit müssen die niedersten Glieder also Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. vorzugsweise in den wässrigen Lösungen enthalten sein, während die höheren Glieder, wie Sebacinsäure, Azelainsäure u. s. w. mehr in der ätherischen Lösung zu suchen sein werden.

Von einer eingehenden Beschreibung der Ausführung dieser Methode sehe ich ab; nachdem das Verfahren einige Male angewandt worden, hatte ich eine Trennung in 3 ziemlich gleich grosse Theile erzielt, deren jeder nunmehr für sich untersucht wurde:

- 1) in Aether und Wasser ziemlich schwer löslicher Theil,
- 2) in Aether leicht löslicher Theil,
- 3) in Wasser leicht löslicher Theil.

1) Aus dem in Aether und Wasser ziemlich schwer löslichen Theil, einer hellgelb gefärbten Krystallmasse, konnte beim Umkrystallisiren aus Wasser u. s. w. eine in feinen, weissen, strahlenförmig vereinten Krystallnadeln krystallisirende Säure vom constant bleibenden Schmelzpunkt 148—149<sup>o</sup> C., somit reine Adipinsäure isolirt werden. Die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0.248 g Salz	ergaben	0.1485 g	=	59.88 pCt.	Silber,
0.291 g	»	»	0.1760 g	=	60.47 » »
	berechnet für	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	60.00	»	»

Die vereinigten wässrigen Mutterlaugen ergaben beim Eindampfen ein Säuregemenge von 158<sup>o</sup> Schmelzpunkt, der Schmelzpunkt steigt bei der Aetherbehandlung, und schliesslich wurde daraus reine Bernsteinsäure, weisse Krystallnadeln, bei 180<sup>o</sup> C. schmelzend und dabei weisse, stechend riechende Dämpfe ausstossend, erhalten.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgendes Resultat:

0.373 g Salz	ergaben	0.241 g	=	64.61 pCt.	Silber,
0.668 g	»	»	0.432 g	=	64.67 » »
	berechnet für	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub>	65.06	»	»

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1545.

Aus den ätherischen Auszügen der Mittelproducte wurde zuerst wieder Adipinsäure neben wenig Bernsteinsäure erhalten, während sich die wässrigen Mutterlaugen in viel Bernsteinsäure neben wenig Adipinsäure zerlegen liessen; ausser diesen beiden Säuren konnte in Theil 1 keine Dicarbonsäure nachgewiesen werden.

Die beiden anderen Haupttheile zu trennen, machte schon mehr Schwierigkeiten.

2) Der in Aether leicht lösliche Theil, anfangs ein gelbes dickflüssiges Oel scheidet nach einiger Zeit beträchtliche Mengen fester, weisser Körper in warzenförmigen Aggregaten ab, welche von der Mutterlauge, einem gelben, dicken Oel, getrennt wurden. Das feste Säuregemenge schmilzt bei  $133-135^{\circ}$  C., der Schmelzpunkt steigt nach der ersten Aetherbehandlung auf  $137-138^{\circ}$  C., indessen hatte man es hier durchaus nicht mit Korksäure zu thun, wie anfangs vermuthet wurde, denn die Säuren liessen sich wieder in 3 Haupttheile zerlegen, in

- a. Schmelzpunkt  $145-150^{\circ}$  C. in beiden Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.
- b. Schmelzpunkt  $175-180^{\circ}$  C. im Wasser-Auszug enthalten.
- c. Schmelzpunkt  $135-140^{\circ}$  C. im Aether-Auszug enthalten.

Aus a. wurde mit leichter Mühe wieder reine Adipinsäure, aus b. reine Bernsteinsäure abgeschieden, c. seinerseits wurde in der angegebenen Weise noch mehr als 20 Mal weiter zerlegt und daraus wieder zumeist Bernsteinsäure und Adipinsäure erhalten, dabei stieg der Schmelzpunkt bald hinauf bis  $150^{\circ}$ , bald sank er wieder bis  $115^{\circ}$  C. abwärts; dabei wurden verschiedene Fractionen erhalten, die alle zwischen  $115-120^{\circ}$  bei  $115$ , besonders häufig bei  $116$  und  $117$ , dann bei  $118^{\circ}$  schmolzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterer Behandlung kaum änderten. Da diese Körper aber keine deutliche Krystallisation zeigten, so musste angenommen werden, dass reine Säure nicht vorlag. Diese Körper wurden vereinigt, geschmolzen, gepulvert, hierauf mit wenig Aether und etwas Wasser behandelt, nun stieg der Schmelzpunkt auf  $136-137^{\circ}$  C. und bei weiterer Behandlung gelang es, aus den wässrigen Auszügen wieder reine Adipinsäure abzuscheiden. Der Schmelzpunkt des Rückstandes lag bei  $130-133^{\circ}$ , beim Erstarren in langen, kreuz- und querliegenden Nadeln krystallisirend. Nach der nächsten Behandlung krystallisirten aus der wässrigen Lösung  $20-25$  mm lange, schöne, weisse, stark glänzende Säulen oder Tafeln, deren Schmelzpunkt unverändert bei  $140^{\circ}$  C. stehen blieb, somit trat reine Korksäure als dritte Dicarbonsäure auf. Aus den Zwischenfractionen konnte noch etwas Adipinsäure und in langen Nadeln auskrystallisirende Korksäure erhalten werden, von Sebacin-

säure und Azelaänsäure fand sich aber in diesem Theile trotz sorgfältigster Arbeit keine Spur.

Die Analyse des Silbersalzes der Korksäure ergab:

0.155 g Salz hinterlassen beim Glühen 0.086 g = 55.49 pCt. Silber,  
berechnet für  $C_8H_{12}O_4Ag_2$  55.67 > >

Im Ganzen wurden keine 2 g reine Korksäure erhalten. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Gemenges von Adipinsäure und Korksäure, das bei 115—120° C. schmelzend, sich so schwierig trennen lässt; vielleicht hat man es hier mit einem molekularen Gemenge beider Säuren, wie in der Reihe der flüchtigen Fettsäuren, zu thun.

Aus der öligen Mutterlauge des 2. Theils schieden sich später weitere Krystallisationen ab, die aber ebenfalls aus keiner anderen Säure als aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure bestehend erkannt wurden; dieselben Säuren konnten dem Oele noch durch Auskochen mit Wasser entzogen werden. Schliesslich blieben von dem braunen Oele noch wenige Kubikcentimeter übrig, die bei der Lassaigne'schen Probe deutliche Berlinerblau- resp. Stickstoffreaction gaben. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt das Oel Anfangs stechend riechende, weisse Dämpfe und entzündet sich schliesslich ohne Verpuffung oder Explosion; zu einer eingehenderen Untersuchung dieses stickstoffhaltigen Körpers reichte das Material nicht aus.

3) Der in Wasser leicht lösliche Theil, zur Trockne verdampft, eine ziegelrothe Masse darstellend, wird wieder auf die Arppe-Hell'sche Methode behandelt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und Absaugen werden zunächst Krystalle von 177—178° C. Schmelzpunkt und daraus reine Bernsteinsäure erhalten. Die in die ätherische Lösung übergegangenen Säuren geben zuerst ebenfalls Bernsteinsäure. Die Mutterlauge wird mit Kreide neutralisirt, die Lösung der Kalksalze wird mit Wasser verdünnt, giebt aber dabei keine nennenswerthe Ausscheidung öligter Körper, wie sie Dietterle (l. c.) bei der Oxydation der Stearinsäure erhalten; die Kalksalze werden daher mit Salpetersäure zersetzt und daraus durch Ausschütteln mit Aether die Oxydationssäuren mit Ausnahme der Oxalsäure ausgezogen, in dem in Aether unlöslichen Theil konnte ich die Oxalsäure als viertes Oxydationsproduct nachweisen.

Da sich mit Hilfe der Arppe-Hell'schen Methode keine weitere Trennung bewerkstelligen liess, so versuchte ich ein gleichzeitiges Ausschütteln des in einem der beiden Lösungsmittel gelösten Rückstandes mit Aether und Wasser, es gelang aber nur wieder die Abscheidung von Bernsteinsäure und wenig öligere Säure; durch Eindampfen der wässrigen Lösung wurde eine bei 100° C. schmelzende Krystallisation erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren lange, weisse Krystallnadeln vom constant bleibenden Schmelzpunkt 103° ergab.

Die auf Grund des Schmelzpunktes und sonstiger physikalischer Eigenschaften wahrscheinliche Vermuthung, dass diese Säure Pimelinsäure sei, bestätigte die Analyse ihres Silbersalzes:

0.218 g Salz	ergaben	0.1257 g	=	57.66 pCt.	Silber,
0.660 g	»	»	0.3825 g	=	57.95 »
			berechnet für	$C_7H_{10}O_4Ag_2$	57.75 »

Die in Wasser und Aether äusserst leicht löslichen Mutterlaugen (ca. 10 g) wurden hierauf, da auch mit Hilfe der gleichzeitigen Aether-Wasserausschüttlung eine weitere Trennung unmöglich war, mit Silbernitrat fractionirt gefällt, damit wurde aber ausser unbedeutender Abscheidung von öligen Producten nichts weiter erreicht. Es konnte sich jetzt überhaupt nur noch um die Auffindung von Glutarsäure handeln, da höher constituirte Säuren als Korksäure, als Azelaänsäure und Sebaciänsäure sicher schon durch ihre verhältnissmässig grosse Unlöslichkeit in Wasser, resp. Löslichkeit in Aether wahrnehmbar geworden wären und von niederen Dicarbonsäuren ausser der Glutarsäure nur noch die Malonsäure fehlte, deren Existenz aber auf Grund der von Franchimont<sup>1)</sup> gemachten Entdeckung, dass diese Säure schon in der Kälte durch Salpetersäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure zersetzt wird, von vornherein ausgeschlossen war.

Reboul<sup>2)</sup> hat gefunden, dass das Barytsalz der Glutarsäure in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber nicht löslich ist; ich neutralisirte daher die wässrige Lösung der Säuren mit Barythydrat, der geringe, in Wasser unlösliche, gelbe Rückstand bestand aus dem Barytsalz der öligen Körper, das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, es entstand ein beträchtlicher, weisser, flockiger Niederschlag, der auf dem Filter gewaschen, sodann mit Salpetersäure zersetzt und dessen Säuregehalt der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wurde; aus dem ätherischen Auszug wurde in der That reine Glutarsäure, in schönen Nadeln erstarrend und bei 96—97° C. schmelzend, erhalten.

Ihr Silbersalz wurde analysirt:

0.341 g Salz	hinterliessen	0.2125 g	=	62.32 pCt.	Silber,
0.160 g	»	»	0.1000 g	=	62.50 »
			berechnet für	$C_5H_6O_4Ag_2$	62.43 »

Die Mutterlaugen der alkoholischen Barytsalzfällung enthielten noch Spuren der öligen Körper, sonst aber keinerlei Säuren.

Die im dritten Theile enthaltenen öligen Körper, ein rothbraunes Oel, schwerer als Wasser, entwickeln beim Erhitzen auf dem Platinblech ebenfalls unangenehm riechende Dämpfe und entzündeten sich da-

<sup>1)</sup> Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 422: Diese Berichte XIX, Ref. 13.

<sup>2)</sup> Ann. chim. [5] 14, 501.

bei ohne Explosion, die Lassaigne'sche Probe ergab ebenfalls einen Stickstoffgehalt; zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Oxydation der Myristinsäure durch Salpetersäure folgende Dicarbonsäuren erhalten werden:

- |    |            |                 |                  |     |
|----|------------|-----------------|------------------|-----|
| 1) | vorwiegend | Bernsteinsäure, | $C_4H_6O_4$ ,    | und |
| 2) | »          | Adipinsäure,    | $C_6H_{10}O_4$ , |     |
| 3) | weniger    | Glutarsäure,    | $C_5H_8O_4$ ,    |     |
| 4) | wenig      | Pimelinsäure,   | $C_7H_{12}O_4$ , |     |
| 5) | »          | Korksäure,      | $C_8H_{14}O_4$ , |     |
| 6) | »          | Oxalsäure,      | $C_2H_2O_4$ ,    |     |

und als weiteres Product:

- 7) Kohlensäure,

demnach wären bei der Oxydation der Myristinsäure sämtliche normale Glieder der Oxalsäurereihe von  $C_2H_2O_4$  an bis  $C_8H_{14}O_4$  mit einziger Ausnahme der Malonsäure,  $C_3H_4O_4$ , gebildet worden.

Schlüsse über die Art und den Ort des Angriffs des Sauerstoffs auf das Myristinsäuremolekül zu ziehen wird erst möglich sein, wenn die flüchtigen Producte der Oxydation, die einbasischen Fettsäuren, untersucht sind.

Es drängt mich noch Hrn. Professor Dr. Hell in Stuttgart herzlichen Dank auszusprechen für seinen freundlichen Rath und die Unterstützung, die er mir jeder Zeit bei meinen Arbeiten zu Theil werden lässt.

Oelfabrik Obertürkheim, im Juni 1886.

### 396. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### 1. Volumetrische Electrolyse reiner Salzsäure.

Aus den Beobachtungen, welche über die Electrolyse gemischter Lösungen gemacht wurden, geht hervor, dass bei der electrolytischen Zersetzung eines Lösungsgemisches von relativ viel Kochsalz und wenig Chlorwasserstoffsäure das sich ausscheidende Chlor zum grössten Theile dem Kochsalz entstammt, während der Wasserstoff in vorwiegender Menge durch die chemische Wirkung des frei werdenden Natriums aus dem Wasser abgeschieden wird. Daraus folgt, dass zur volumetrischen Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure nicht, wie jetzt allgemein üblich, statt reiner Salzsäure eine gesättigte Kochsalzlösung, welcher  $\frac{1}{10}$  Vol. concentrirter Salzsäure zugefügt wurde, angewendet