

165. F. Krafft und H. Noerdlinger: Ueber einige Siedepunkte in der Oxalsäure- und Oelsäurereihe.

(Eingegangen am 25. März.)

Mit Versuchen in der Oxalsäure- und der Oelsäurereihe beschäftigt, hielten wir es für nützlich, einige der höheren Glieder dieser Reihen auf ihr Verhalten bei der Destillation unter vermindertem Druck zu prüfen und die bisher nur in einem oder zwei Fällen für gewöhnlichen Luftdruck annähernd bestimmten Siedepunkte derselben für einige tiefere Pressionen etwas genauer festzustellen.

Bekanntlich zerfällt die Malonsäure bei nur wenig erhöhter Temperatur in Essigsäure und Kohlensäure. Schon der erste Versuch zeigte die Sublimationsfähigkeit des Körpers: erhitzt man denselben in einem geeigneten Gefäss und im Bade unter einem Druck von nur 8—10 mm auf eine den Schmelzpunkt nicht völlig erreichende Temperatur, so bekleiden sich die oberen Wandungen des Sublimationsgefässes mit stark glänzenden Prismen von unveränderter Malonsäure, die bei 133—134° schmelzen. Unter obigem Druck ist die Säure jedoch nicht destillirbar, sondern zerfällt, geschmolzen und weiter erhitzt, in der bekannten Weise.

Auch die Bernsteinsäure lässt sich unter den gleichen Druckbedingungen schon unterhalb des Schmelzpunktes unverändert sublimiren (Schmp. 181—182°). Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie allmählich in Anhydrid und Wasser. Die Isolirung des Anhydrids lässt sich in folgender Weise sehr bequem bewerkstelligen. Man erhitzt unter einem Druck von 50—60 mm Bernsteinsäure in einer Retorte vorsichtig zum Schmelzen und taucht die luftdicht angefügte Vorlage in ein passend erwärmtes Bad ein, so dass sich in derselben unter dem benutzten Minderdruck kein Wasser condensiren kann. Zwischen diese Vorlage und die Luftpumpe ist eine zweite, gut gekühlte Vorlage eingeschaltet. In dieser letzteren condensirt sich das beim Zerfallen des Bernsteinsäurehydrats entweichende Wasser, und wenn man schliesslich das gebildete Bernsteinsäureanhydrid langsam abdestillirt, so erhält man es fast wasserfrei in der ersten, warm gehaltenen Vorlage. Wiederholung des Processes liefert es so gut wie ganz rein. Der Siedepunkt des Bernsteinsäureanhydrids liegt unter 10 mm Druck bei 131°; unter 15 mm Druck bei 139°; unter 50 mm bei 169°; unter 100 mm bei 189° und unter gewöhnlichem Druck bei 261°.

Von der normalen Brenzweinsäure (Glutarsäure)  $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  wird angegeben, dass dieselbe nicht ganz unzersetzt destillire und bei längerem Erhitzen in Wasser und An-

hydrid zerfalle. Auch noch unter tiefen Pressionen zeigt dieser Körper das gleiche Verhalten.

Das untersuchte Säurepräparat (Schmp.  $97.5^{\circ}$ ) wurde aus Trimethylencyanid (dargestellt aus Trimethylenbromid) durch Verseifen mit rauchender Salzsäure gewonnen. Das Trimethylencyanid selbst siedet unter 10 mm bei  $142^{\circ}$ ; unter 15 mm bei  $149^{\circ}$ ; unter 50 mm bei  $181.5^{\circ}$ ; unter 100 mm bei  $203^{\circ}$  (Therm. i. Dampf). Erhitzt man die aus diesem Cyanid erhaltene normale Brenzweinsäure in kleineren Mengen rasch zum Sieden, so geht unter 10 mm fast alles bei  $195-198^{\circ}$  über, und in der Vorlage sammelt sich — dem Schmelzpunkte (ca.  $90^{\circ}$ ) zufolge — grossentheils Säurehydrat mit nur sehr wenig Anhydrid. Erwärmt man dagegen die Brenzweinsäure unter dem gleichen Drucke während 2—3 Stunden unter Rückfluss, so entweicht das Wasser allmählich und man kann in ähnlicher Weise, wie bei der Bernsteinsäure, zuletzt fast reines Anhydrid übertreiben. Nach kurzer Zeit erstarrt dasselbe in der Vorlage zu einer langstrahlig krystallinischen Masse. Wir fanden für das Anhydrid unter gewöhnlichem Luftdruck den annähernden Siedepunkt von  $286-288^{\circ}$  (corr.) und beobachteten zugleich beginnende Zersetzung; unter 10 mm siedet das Glutarsäureanhydrid bei  $150^{\circ}$ ; unter 15 mm bei  $158^{\circ}$ ; unter 50 mm bei  $189^{\circ}$ ; unter 100 mm bei  $211^{\circ}$  unzersetzt. Den darüber bereits vorliegenden Angaben zufolge siedet die normale Brenzweinsäure unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei  $302-304^{\circ}$ ; das Anhydrid dagegen unter theilweiser Zersetzung bei  $282-287^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Das erste bei der Destillation sehr beständige Glied der Reihe ist die Adipinsäure,  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ , welche auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt und ohne Anhydridbildung destillirt<sup>2)</sup>. In Uebereinstimmung hiermit bildete sich, wie wir constatirten, auch beim mehrstündigen Erhitzen der Adipinsäure unter stark vermindertem Druck anscheinend gar kein Anhydrid, indem eine Probe der im Destillationsgefäss hinaufsublimirten Substanz nach wie vor bei  $149^{\circ}$  schmolz. Da die höheren Glieder der Oxalsäurereihe von der Adipinsäure aufwärts wenigstens unter den tiefsten Drucken (bis ca. 50 mm) eine fast vollkommene Beständigkeit bei der Destillation zeigen, haben wir, von der Adipinsäure beginnend, bis zur Sebacinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , einschliesslich die Siedepunkte dieser nicht unwichtigen Substanzen unter verschiedenen Minderdrucken bestimmt. Dazu bemerken wir nur, dass die Adipinsäure und Pimelinsäure von einer Untersuchung über die Oxydation der Myristinsäure herrührten<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Markownikoff, diese Berichte X, 1103.

<sup>2)</sup> Dieterle und Hell, diese Berichte XVII, 2222.

<sup>3)</sup> H. Noerdlinger, diese Berichte XIX, 1895.

Korksäure und Azelainsäure waren die gewöhnlichen käuflichen Präparate aus Ricinoleinsäure. Eine zweite Probe von Azelainsäure rührte von der Oxydation der Undecolsäure mit rauchender Salpetersäure her<sup>1)</sup>, während die Sebacinsäure sowohl direct aus Ricinoleinsäure durch die Kalischmelze, als auch durch Oxydation der Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure<sup>2)</sup> gewonnen worden war. (Die Schmelzpunkte der mehrfach destillirten und hierauf aus Wasser umkrystallisirten Säuren lagen für Adipinsäure bei 149—149.5°; Pimelinsäure 103°; Korksäure 140°; Azelainsäure 106° und Sebacinsäure 133—133.5°.)

| Druck in mm<br>Quecksilber | Adipinsäure<br>C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> | Pimelinsäure<br>C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> | Korksäure<br>C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> | Azelainsäure<br>C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> | Sebacinsäure<br>C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> |
|----------------------------|--|---|--|---|--|
| 10 mm                      | 205.5°   | 212°  | 219.5°   | 225.5°  | 232°   |
| 15 mm                      | 216.5°   | 223°  | 230°   | 237°  | 243.5°   |
| 50 mm                      | 244.5°   | 251.5°  | 258.5°   | 265°  | 273°   |
| 100 mm                     | 265°   | 272°  | 279°   | 286.5°  | 294.5°   |

Sämmtliche Säuren waren unter den benutzten Pressionen noch ohne jede Zersetzung flüchtig, mit Ausnahme des Drucks von 100 mm, unter welchem bereits Zeichen einer beginnenden, freilich nur sehr schwachen Zersetzung auftreten. Zur Ergänzung der mitgetheilten Zahlen diene übrigens die Notiz, dass der Kochpunkt unter Atmosphärendruck ungefähr 70° höher liegt, als der für 100 mm beobachtete. Daraus folgt, dass man für die hier genannten Oxalsäurehomologen bei der Destillation sich stets mit wesentlichem Vortheile schwacher Pressionen bedienen wird, wenngleich die eigenthümliche Entstehung der Sebacinsäure bei der trockenen Destillation der Oelsäure die grosse Beständigkeit dieses geraden Gliedes der homologen Reihe genugsam documentirt.

Unerlässlich ist die Benutzung tieferer Pressionen (10—15 mm) bei Bearbeitung der höheren Glieder der Oelsäurereihe, weil diese unter gewöhnlichem Druck auf Siedetemperatur erwärmt, durchweg Condensationen und secundäre Zersetzungen aufweisen. Der eine von uns hat dieses schon für die Undecylensäure C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> eingehend untersucht und mitgetheilt<sup>3)</sup>: Noch empfindlicher wie schon die Undecylensäure erweisen sich beim weiteren Aufsteigen in dieser homo-

<sup>1)</sup> F. Krafft, diese Berichte XI, 1415.

<sup>2)</sup> F. Becker, diese Berichte XI, 1414.

<sup>3)</sup> F. Krafft, diese Berichte X, 2035; F. Krafft und Ph. Brunner XVII, 2986; Ph. Brunner, XIX, 2224.

logen Reihe besonders die labilen Modificationen, die Oelsäure und Erucasäure, während die durch salpetrige Säure aus diesen Substanzen sich bildenden Isomeren, die Elaidinsäure und Brassidinsäure, weit beständiger sind.

Wir haben auch für diese Körper, mit denen man ja häufig in Berührung kommt, die Siedepunkte unter geringeren Drucken bestimmt und stellen die betreffenden Ablesungen hier kurz zusammen. Die Siedepunkte der Elaidinsäure und gewöhnlichen Stearinsäure sind unter den entsprechenden Pressionen nahezu die nämlichen.

| Druck in mm<br>Quecksilber | Oelsäure<br>$C_{18}H_{34}O_2$ | Elaidinsäure<br>$C_{18}H_{34}O_2$ | Erucasäure<br>$C_{22}H_{42}O_2$ | Brassidinsäure<br>$C_{22}H_{42}O_2$ |
|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 10 mm                      | 223°                          | 225°                              | 254.5°                          | 256°                                |
| 15 mm                      | 232.5°                        | 234°                              | 264°                            | 265°                                |
| 30 mm                      | 249.5°                        | 251.5°                            | 281°                            | 282°                                |
| 50 mm                      | 264°                          | 266°                              | —                               | —                                   |
| 100 mm                     | 285.5—286°                    | 287.5—288°                        | —                               | —                                   |

Für einige wichtige Substanzen, deren Nachweis und Trennung bisher zu den schwierigeren Aufgaben gezählt werden musste, wird durch die vorstehenden Beobachtungen sowohl die Identificirung, als auch die Isolirung aus beliebigen Gemengen ganz bedeutend erleichtert.

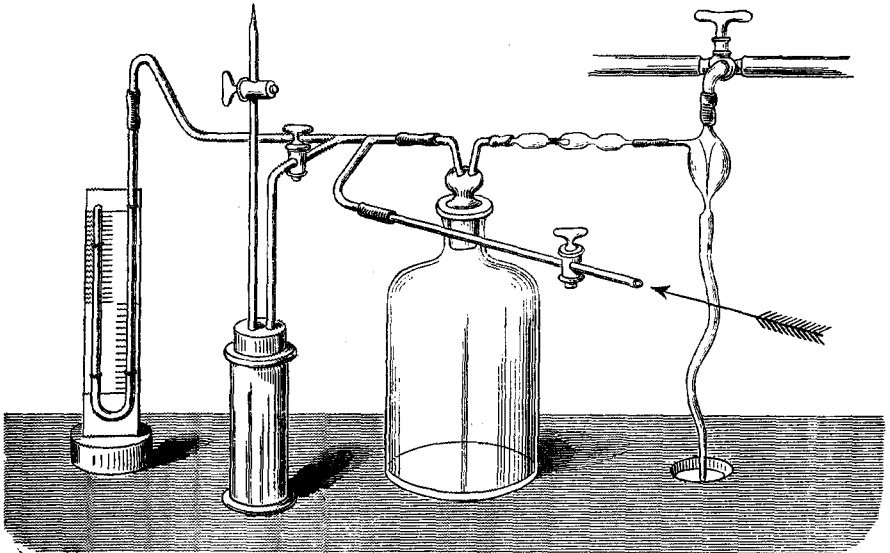
Mehrjährige Untersuchungen des einen von uns über hochmoleculare Fettkörper haben die Aufmerksamkeit allgemeiner auf die ausserordentlichen Vortheile einer consequent benutzten Vacuumdestillation gelenkt, und diese wird nun als eines der wichtigsten Hülfsmittel bei chemischen Arbeiten betrachtet, während sie früher fast nur in besonders schwierigen Ausnahmefällen zugezogen wurde.

Von den vielen, zum Theil sehr sinnreichen Regulirungsvorrichtungen für den Druck in Vacuumapparaten ist die bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Saugvorrichtung weitaus die einfachste und hat dieselbe deshalb an vielen Orten Aufnahme und Verwendung gefunden. Mit Hülfe von nur zwei combinirten Lufthähnen gestattet sie in kürzester Frist jeden Minderdruck im Apparat herzustellen. Bezüglich der Einrichtung und Benutzung eines solchen kleinen Vacuumapparats verweisen wir auf die schon damals (loc. cit.) gegebenen Erläuterungen. Wir halten es indessen nicht für überflüssig, eine Skizze hier beizufügen, da man eine solche bisher an keiner zugänglichen Stelle findet. Dieselbe zeigt, wie ein Vacuumapparat in zweckmässigster und compendiösester Form auf jedem mit einem Wasserhahn (und

<sup>1)</sup> F. Krafft, diese Berichte XV, 1693.

dem erforderlichen Druck in der Wasserleitung) versehenen Arbeitsplatz dauernde oder auch nur momentane Aufstellung finden kann.

Durch den Pfeil wird auf der Figur der fehlende — jeweiligen zu evacuierende — Apparat angedeutet. Die als »Vacuumreservoir« eingeschaltete Flasche darf — besonders bei Leitungen mit wechselndem Wasserdruck — nicht zu klein genommen werden; der Raum zwischen den beiden Regulirhähnen muss dagegen, wenn man rasche Einstellungen auf beliebige Minderdrucke, z. B. 50 mm oder 100 mm, ausführen will, auf ein Minimum eingeschränkt werden.



Da namentlich in grossen Laboratorien die Beschaffung solcher kleinen Vacuumapparate für jeden Praktikanten auf gewisse Umständlichkeiten stossen dürfte, so sei erwähnt, dass diese Apparate von C. Gerhardt in Bonn in solidester Ausführung bezogen werden können. Genannte Firma hat insbesondere nach einem von uns erprobten Muster, welches sich von den gebräuchlichen Pumpen übrigens in nichts, als der Form und den Dimensionen der einzelnen Theile unterscheidet, vor der Lampe geblasene Wasserluftpumpen angefertigt, welche Räume von 1—2 Liter Inhalt in 2—3 Minuten auf die Tension des Wasserdampfes (7—10 mm) evacuiren, ohne bei dieser Leistungsfähigkeit ein besonders grosses Wasserquantum zu verbrauchen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.