

Über die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von **Max Gröger**.

(Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1887.)

Eine kürzlich von Carette¹ über denselben Gegenstand veröffentlichte Arbeit veranlasst mich, diese von mir² vor zwei Jahren angekündigte Untersuchung, obwohl dieselbe noch nicht abgeschlossen ist, schon jetzt zu publiciren, um mir die Weiterarbeit zu sichern.

Die zu den folgenden Versuchen benützte Palmitinsäure wurde durch Verseifen von Palmöl, Abscheidung der freien Säure aus der Seife und oftmaliges Umkrystallisiren derselben aus Alkohol dargestellt. Durch nochmalige Verseifung mit Kalilauge und Kochen der Seifenlösung wurde die geringe Menge des der Säure anhaftenden Palmitinsäureäthyläthers zerstört. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, mit kochendem Wasser gewaschene Säure war nach dem Erstarren rein weiss und zeigte einen Schmelzpunkt von 62° C.

Die Kalilauge, welche zur Verseifung bei allen Versuchen verwendet wurde, enthielt 50 Grm. reines Ätzkali auf 100 CC. Wasser.

I. Einfluss der Menge und Verdünnung der Kaliumpermanganatlösung auf den Verlauf der Oxydation.

Um diesen Einfluss festzustellen, wurde je 1 Grm. Palmitinsäure mit 1 CC. Kalilauge verseift, die Kaliseife in Wasser

¹ Carette: Journ. Pharm. Chim. [5] 15. 126—128.

² Gröger: Ber. d. deutschen chem. Ges. z. Berlin 18. 1268.

gelöst und mit wechselnden Mengen von Permanganatlösung von verschiedener Concentration auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Rothfärbung erwärmt, sodann die Reaktionsmasse kochend heiss filtrirt, der Kaliummanganitniederschlag mit heissem Wasser gewaschen, Filtrat und Waschwasser mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die dadurch ausfallenden wasserunlöslichen Fettsäuren wurden auf gewogenen genässten Filtern gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet gewogen und deren Schmelzpunkt bestimmt. Über den Erfolg dieser Versuche gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Versuch	Palmitin- säure als Kaliseife in Grm.	KMnO ₄ in Grm.	H ₂ O in Grm.	Gewichts- verhältniss KMnO ₄ :H ₂ O	Unlösliche Säure in Procenten	Schmelz- punkt der- selben in Celsius- graden
1	1	5	100	1:20	57	61
2	1	5	300	1:60	48	60·5
3	1	5	600	1:120	34	57·5
4	1	10	200	1:20	19	58
5	1	10	600	1:60	3	56
6	1	10	1200	1:120	0	—
7	1	15	300	1:20	0	—
8	1	15	900	1:60	0	—
9	1	15	1800	1:120	0	—

Daraus geht hervor, dass die Menge der unlöslichen Säuren abnimmt und deren Schmelzpunkt niedriger wird, mit der wachsenden Permanganatmenge, bei gleichbleibender Concentration der Lösung; ferner dass bei Anwendung derselben Permanganatmenge die Menge der unlöslichen Säuren und deren Schmelzpunkt sich erniedrigt, mit zunehmender Verdünnung der Lösung. Wenn also, wie es zu vermuthen ist, bei diesem Vorgange eine unlösliche Oxyfettsäure von niedrigem Schmelzpunkte sich bildet, so wird sie um so rascher weiter oxydirt, je concentrirter, und sie entzieht sich um so leichter der Zerstörung, je verdünnter die Permanganatlösung ist.

II. Oxydation der Palmitinsäure mit concentrirter Permanganatlösung.

Versuch A. — 20 Grm. Palmitinsäure mit 20 CC. Kalilauge verseift, in 2 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 325 Grm. festem Kaliumpermanganat, das in vier gleichen Antheilen eingetragen wurde, oxydirt.

Nach 48stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Rothfärbung verschwunden. Die Reactionsmasse wurde heiss filtrirt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte neutralisirt, wobei sich starke Kohlensäureentwicklung zeigte. Abscheidung einer unlöslichen Säure fand dadurch nicht statt. Das sodann eingeengte, mit verdünnter Schwefelsäure stark sauer gemachte Filtrat gab mit Kupfersulfatlösung einen hellblaugrünen, feinpulverigen Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als oxalsaures Kupfer erwies. Der in Wasser suspendirte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gab nämlich eine stark saure Lösung, welche beim Eindampfen bis zur Krystallisation farblose lange Krystallnadeln (4·2 Grm.), die alle Reactionen der Oxalsäure zeigten, abschied. Mit den lufttrockenen Krystallen wurde eine Elementaranalyse ausgeführt.

Gefunden	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$ verlangt
C . . . 19·25 p. C.	19·05 p. C.
H . . . 4·86 „	4·76 „
O . . . —	76·19 „

Das Filtrat vom oxalsauren Kupfer wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Das saure Destillat mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und zur Trockene verdampft, hinterliess ein farbloses, krystallinisches Bariumsalz (2 Grm.), dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung, beim Kochen einen braunrothen Niederschlag unter Entwicklung von sauer reagirenden Dämpfen gab. Silbernitrat erzeugte in der concentrirten Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen unter unbedeutender Silberabscheidung löste, und beim Erkalten wieder krystallinisch ausschied. Dadurch ist die Bildung von Essigsäure nachgewiesen.

Zur Bestätigung wurde die ganze Menge des Bariumsalzes durch Silbernitratlösung gefällt und der Silbersalzniederschlag zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das bei 100° C. getrocknete Silbersalz hinterliess beim Glühen 64·00 p. C. Silber, während die Formel $C_2H_3AgO_2$ 64·6 p. C. Silber verlangt.

Der Destillationsrückstand zur Trockene verdampft, gepulvert, mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Auszug, der beim Verdampfen des Äthers einen gelblichen krystallinischen Rückstand hinterliess. Durch mehrmalige Behandlung dieses Rückstandes mit kleinen, zur völligen Lösung unzureichenden Äthermengen ward er rein weiss. Zweimal aus Wasser umkrystallisirt, bildete er farblose Krystallbüschel (1 Grm.). Diese zeigten einen Schmelzpunkt von 180° C. und waren sublimirbar; bei 100° C. getrocknet und analysirt, erwiesen sie sich als Bernsteinsäure.

<u>Gefunden</u>	<u>$C_4H_6O_4$ verlangt</u>
C . . . 40·47 p. C.	40·68 p. C.
H . . . 5·11 „	5·09 „
O . . . —	54·23 „

Die durch Neutralisation mit Natriumcarbonat hergestellte Natriumsalzlösung gab mit Eisenchlorid die für normale Bernsteinsäure charakteristische gallertartige, hellrothbraune Fällung und mit Silbernitratlösung einen weissen flockigen Niederschlag, welcher nach dem Waschen, Trocknen bei 100° C. und Glühen 64·80 p. C. Silber hinterliess, während die Formel $C_4H_4Ag_2O_4$ 65·06 p. C. Silber verlangt. Die bei der Behandlung der unreinen Bernsteinsäure mit Äther erhaltene, gelb gefärbte Lösung liess beim Eindampfen einen Rückstand, dessen Menge für eine genauere Untersuchung zu gering war.

Versuch B. — Es wurden 40 Grm. Palmitinsäure mit 40 CC. Kalilauge verseift, in 4 Liter Wasser gelöst, 300 Grm. Kaliumpermanganat in zwei gleichen Partien eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem nach 18 Stunden die Rothfärbung verschwunden, wurde heiss filtrirt. Das Filtrat liess bei der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure unlösliche Fettsäure fallen, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Diese Fettsäure (16 Grm.) hatte einen Schmelzpunkt von 60° C. und erstarrte kugelig krystallinisch. Sie wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt. Die aus den Bleisalzen durch Kochen mit Sodalösung und Zersetzen der entstandenen Natriumsalzlösungen mit Salzsäure wieder abgetrennten drei Säurefractionen wurden auf ihren Schmelzpunkt und ihre Zusammensetzung untersucht und gefunden:

für Fraction	Schmelzpunkt	p.C. C	H	O
I	61·5° C.	74·85	12·50	—
II	61·0 „	74·60	12·41	—
III	60·5 „	74·31	12·42	—
<hr/>				
Palmitinsäure verlangt	62·0° C.	75·00	12·50	12·50

woraus hervorgeht, dass die Substanz im Wesentlichen aus Palmitinsäure besteht und durch eine geringe Menge einer kohlenstoffärmeren Säure verunreinigt ist.

Das Filtrat von diesen Fettsäuren wurde in etwas anderer Weise untersucht, wie bei vorigem Versuche; es wurde nämlich bis zur Trockene eingedampft, der Trockenrückstand fein gepulvert und mit 90percentigem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdampfen einen gelblich weissen Salzlückstand, der, in wenig Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure destillirt wurde. Das farblose Destillat roch nach Buttersäure; es wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und eingedampft; das zurückbleibende weisse krystallinische Bariumsalz (3·2 Grm.) zeigte mit Eisenchlorid die Essigsäurereaction. Das daraus durch Fällen mit Silbernitrat hergestellte Silbersalz hatte aber einen geringeren Silbergehalt als das essigsäure Silber; es wurde deshalb aus Wasser fractionirt krystallisirt. Der Silbergehalt der ersten Krystallisationen war kleiner als der der späteren und zwar enthielt

Krystallisation	I	55·88 p. C. Silber
„	II	56·59 „
„	III	61·67 „
„	IV	64·00 „

so dass daraus geschlossen werden kann, dass die ersten beiden Krystallisationen hauptsächlich aus buttersaurem Silber (welches 55·38 p. C. Silber enthält), die letzte Krystallisation aus essigsaurem Silber (welches 64·60 p. C. Silber enthält) besteht.

Der Rückstand, welcher beim Auslaugen des zur Trockene eingedampften Filtrates von den unlöslichen Fettsäuren mit 90procentigem Alkohol blieb, gab, in kochendem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark sauer gemacht, mit Kupfersulfatlösung wieder eine Fällung von oxalsaurem Kupfer (25 Grm. entsprechend 14·9 Grm. Oxalsäure). Das Filtrat von diesem wurde mit Kalilauge neutralisirt, mit Salzsäure stark angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand gepulvert und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdampft, hinterliess farblose Krystallkrusten, die von gelblicher Mutterlauge durchzogen waren (4·5 Grm.). Diese wurden mehrmals mit ganz kleinen Mengen kalten Äthers ausgezogen, wodurch die Gelbfärbung vollständig auf den Äther überging, während rein weisse Krystalle (2 Grm.) zurückblieben. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigten diese einen Schmelzpunkt von 180° C. Das daraus durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Fällen der Natriumsalzlösung mit Silbernitrat dargestellte, bei 100° C. getrocknete Silbersalz gab bei der Analyse:

	I.	II.	$C_4H_4Ag_2O_4$ verlangt
C	14·23	—	14·46 p. C.
H	1·24	—	1·21 „
Ag	—	64·80	65·06 „
O	—	—	19·27 „

beweist somit die Bildung von Bernsteinsäure.

Der gelbliche Ätherauszug hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen, weichen, in Wasser sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Rückstand, der beim Erhitzen Dämpfe entwickelte, welche sich zu einer fast farblosen, beim Erkalten nadelig krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit verdichteten. Für eine genauere Untersuchung reichte die Menge desselben nicht hin; wahrscheinlich enthielt er die von Carette (a. a. O.) nachgewiesene Propylendicarbonsäure.

III. Oxydation der Palmitinsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung.

Versuch A. — 60 Grm. Palmitinsäure mit 60 CC. Kalilauge verseift, in 3 Liter kochendem Wasser gelöst, wurden mit 60 Liter Kaliumpermanganatlösung, welche 300 Grm. KMnO_4 enthielt, oxydirt.

Nach achtstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat Entfärbung ein. Die vom ausgeschiedenen Kaliummanganit heiss abfiltrirte Flüssigkeit wurde kalt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die dadurch ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt und mit kochendem Wasser oftmals umgeschmolzen. Die Waschwässer liessen nach dem Erkalten einen in Äther löslichen Niederschlag fallen, der fast wie aus verdünnten Lösungen gefällte gelatinöse Thonerde aussah. Die unlösliche Fettsäure zeigte einen Schmelzpunkt von $54\cdot5^\circ \text{C}$. und wurde zur Feststellung ihrer Homogenität einer fractionirten Fällung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Menge derselben (14 Grm.) in einem Liter absoluten Alkohol gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Die jedesmalige Bleizuckermenge betrug ein Fünftel derjenigen, die man hätte anwenden müssen, um alle Fettsäure (als Palmitinsäure gerechnet) vollständig zu fällen; es wurden aber nur vier Bleiniederschläge erhalten. Die ersten beiden Fractionen liessen sich wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit schwierig abfiltriren, die dritte und vierte Fraction waren körnig und leicht abzufiltriren. Alle vier Bleiniederschläge wurden nach dem Trocknen mit Kalilauge erhitzt, um etwa gebildete Fettsäureäther zu zersetzen und noch anhaftenden Alkohol auszutreiben, darauf durch Salzsäure die Fettsäuren in Freiheit gesetzt.

Von jeder dieser Fettsäurefractionen (circa 2 Grm.) wurde die Schmelzpunktbestimmung nach der Haarröhrchenmethode und die Elementaranalyse ausgeführt. Es zeigte:

Fraction	Schmelzpunkt	p. C. C	p. C. H
I.	$57\cdot5^\circ \text{C}$.	72·81	12·50
II.	57 "	71·52	12·48
III.	$55\cdot5$ "	66·33	12·13
IV.	$55\cdot5$ "	65·08	12·19

Daraus geht hervor, dass die unlösliche Fettsäure ein Gemisch ist. Die Zusammensetzung der Fractionen I. und II. nähert sich derjenigen der Palmitinsäure, während die Zusammensetzung von Fraction III. und IV. fast der einer Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ (welche 66·67 p. C. C, 11·11 p. C. H und 22·22 p. C. O verlangt) entspricht.

Das alkoholische Filtrat vom vierten Bleiniederschlage gab nach dem Verdampfen des Alkohols, Kochen mit Kalilauge und Zersetzung mit Salzsäure noch (2·5 Grm.) braun gefärbte Fettsäure, welche 61·25 p. C. C und 11·41 p. C. H enthielt, aber schon nach dem äusseren Ansehen nicht homogen war, da man feste, undeutlich kugelig krystallinische Theilchen, in einer weichen Grundmasse eingebettet, wahrnehmen konnte.

Das ganze Filtrat (60 Liter) von den aus der ursprünglichen Reactionsmasse durch Schwefelsäure abgetrennten Fettsäuren wurde mit Kalilauge neutralisirt, bis zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand zweimal mit 300 CC. 95procentigem Alkohol ausgezogen, um die Kaliumsalze der gebildeten, flüchtigen Fettsäuren in Lösung zu bringen. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in kochendem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dabei schied sich ein gelbliches Öl aus, welches von der darunter befindlichen, wässrigen Lösung durch ein nasses Filter getrennt wurde. Die wässrige Lösung gab bei der Destillation ein farbloses, schweissartig riechendes, stark saures Destillat. Dieses wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt und durch partielle Absättigung mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgende Destillation in drei Fractionen zerlegt. Jede der drei Fractionen wurde wieder mit Bariumcarbonat neutralisirt, filtrirt, eingedampft und der Bariumgehalt des Abdampfrückstandes ermittelt.

Fraction I	bildete beim Eindampfen farblose Häute, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten	enthielt 30·49 p. C. Ba
Fraction II	dessgleichen	„ 35·07 „
Fraction III	zeigte schon beim Eindampfen deutliche Krystalle	„ 41·24 „

Bei der Zersetzung der heissen wässerigen Lösung der Bariumsalze durch Schwefelsäure schied sich eine ölige, schweissartig riechende Flüssigkeit aus. Daraus und aus dem niedrigen Bariumgehalt dieser Salze geht hervor, dass hier nicht Essigsäure, sondern jedenfalls flüchtige Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte vorliegen. Durch die fractionirte Absättigung der Bariumsalze mit Schwefelsäure wird die schwächste (kohlenstoffreichste) zuerst, die stärkste (kohlenstoffärmste) Säure später frei.

Da buttersaures Barium $(C_4H_7O_2)_2Ba$	44·05	p. C.	Ba
capronsaures Barium $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$	37·33	" "	" "
caprylsaures Barium $(C_8H_{15}O_2)_2Ba$	31·64	" "	" "

enthält, so dürfte wahrscheinlich in

Fraction III hauptsächlich	Buttersäure
" II "	Capronsäure
" I "	Caprylsäure

vorhanden gewesen sein.

Der Rückstand, welcher beim Ausziehen des von den wasserunlöslichen Fettsäuren abfiltrirten und zur Trockene verdampften Filtrates mit 95procentigem Alkohol blieb, wurde in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit überschüssiger Kupfersulfatlösung gefällt, wodurch (25 Grm.) oxalsaures Kupfer erhalten wurden. Das Filtrat von diesem Kupferniederschlag nach Absättigung der freien Schwefelsäure mit Kalilauge, durch Salzsäure stark sauer gemacht, zur Trockene verdampft und mit kaltem Äther mehrmals ausgeschüttelt, gab einen Extract, der beim Verdampfen einen breiigen, stark gelb gefärbten Rückstand (5 Grm.) hinterliess. Durch wiederholtes Ausschütteln desselben mit zur Lösung unzureichenden Äthermengen blieben krümmliche, schwach gelblich gefärbte Krystalle, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser 0·5 Grm. wogen und analysirt wurden.

	Gefunden	Berechnet aus $C_6H_{10}O_4$
C	48·97	49·32 p. C.
H	7·49	6·85 "
O	—	43·83 "

Aus dieser Analyse geht hervor, dass nicht ganz reine Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ vorlag. Zur Bestätigung wurde der zur Analyse nicht gebrauchte Rest in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt; die Ammoniumsalzlösung gab mit Eisenchlorid einen flockigen, rothbraunen Niederschlag, mit Bariumchlorid keinen, mit Silbernitrat einen weissen, flockigen, beim Kochen weiss bleibenden Niederschlag. Kupfersulfat erzeugte eine blaugrüne Fällung, die beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich wieder löste. Beim Eindampfen hinterlässt die Ammoniumsalzlösung einen krystallinischen weissen Rückstand, dessen wässrige Lösung stark sauer reagirt.

Aus der geringen Menge (4 Grm.) des beim Eindampfen der Ätherauszüge gebliebenen, stark gelb gefärbten Krystallbreies konnten analysenreine Säuren nicht erhalten werden.

Versuch *B.* — Es wurden 80 Grm. Palmitinsäure mit 80 CC. Kalilauge verseift und mit 80 Litern Permanganatlösung, welche 400 Grm. $KMnO_4$ enthielten, oxydirt.

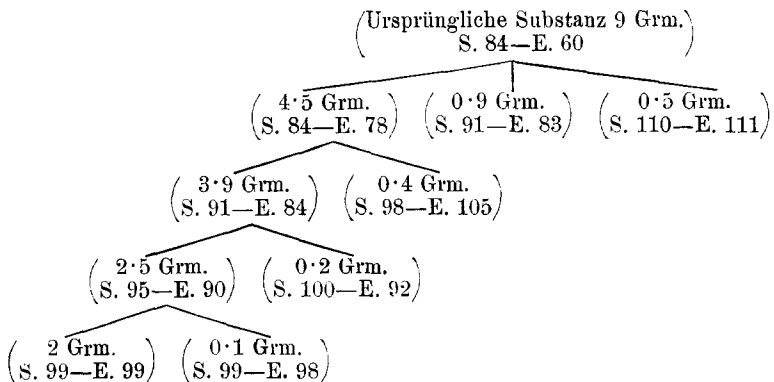
Dieser Versuch wurde hauptsächlich zur Ermittlung der Natur der beim vorigen Versuche beobachteten, beim Erkalten der Waschwässer von den unlöslichen Fettsäuren sich ausscheidenden flaumigen, in Äther löslichen Fällungen unternommen, nur mit Berücksichtigung der in Äther löslichen Reactionsproducte und daher in folgender Weise ausgeführt.

Nachdem bei andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade die Rothfärbung verschwunden war, wurde heiss vom ausgeschiedenen Kaliummanganit abfiltrirt, das Filtrat erkalten gelassen, mit Schwefelsäure sauer gemacht und direct mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug liess beim Verdampfen feste Säuren zurück. Eine Probe davon mit Wasser ausgekocht, blieb zum grösseren Theile ungelöst, gab aber einen Auszug, aus welchem sich beim Erkalten die schon erwähnten, flaumigen Niederschläge ausschieden. Diese sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich, geben aber mit Bariumcarbonat neutralisirt ein mässig lösliches Bariumsalz. Aus diesem Grunde wurde die ganze Menge der festen Säuren mit concentrirter Ätzbarytlösung andauernd erhitzt und die gebildeten Bariumsalze solange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die ungelöst gebliebenen Bariumsalze lieferten bei

der Zersetzung mit Salzsäure unlösliche, auf dem Wasser schwimmende feste Fettsäuren (19·5 Grm.).

Die Bariumsalszlösung (im Ganzen 13 Liter) gab mit Salzsäure angesäuert eine weisse flockige Fällung, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wurde (wog 9 Grm.).

Diese Substanz schmolz beim Erhitzen auf dem Wasserbade und bildete nach dem Erstarren eine anscheinend amorphe, schwach gelblich gefärbte, paraffinartig aussehende Masse und zeigte starken Schweissgeruch. Der Schmelzpunkt derselben war im Haarröhrchen schwer zu erkennen, und lag zwischen 82—84° C., der Erstarrungspunkt war 60° C. Durch wiederholtes Auflösen dieser Substanz in einer grossen Menge kochenden Wassers (8 Liter), Filtration durch ein genässtes Filter und neuerlicher Abscheidung durch Erkaltenlassen der Lösung erhöhte sich der Schmelzpunkt derselben allmähig. Dabei blieb ein geringer Theil in Form von öligen Tröpfchen, die durch das Filter zurückgehalten wurden, ungelöst. Die Filtrate von den beim Erkalten sich bildenden Niederschlägen gaben beim Eindampfen noch kleine Mengen eines flockigen Niederschlages. Der Erfolg dieser Behandlung ist aus folgendem Schema am besten zu ersehen.



In diesem Fractionirungsschema bedeutet S den Schmelzpunkt in Celsiusgraden bestimmt nach der Methode von Piccard; im Haarröhrchen sind die Schmelzpunkte nicht genau zu ermitteln, da die Substanzen erst allmähig durchscheinend und erst bei

höherer Temperatur völlig durchsichtig werden. Die Erstarrungspunkte sind hingegen im Haarröhrchen leicht zu bestimmen und in obigem Schema mit E bezeichnet.

Daraus geht hervor, dass diese Substanz ein Gemenge, dessen Hauptbestandtheil eine Säure vom Schmelz- und Erstarrungspunkt 99° C. ist. Der schweissähnliche Geruch war bei der zweiten Auflösung und Abscheidung schon völlig verschwunden, haftete aber den bei den ersten Filtrationen der kochend heissen Lösungen auf den Filtern bleibenden Öltröpfchen an (Capronsäure oder Caprylsäure?).

Obwohl die Homogenität der Säure vom Schmelzpunkt 99° C. noch nicht als sicher feststehend angesehen werden konnte, wurde doch wegen ihrer geringen Menge von einer weiteren Fractionirung Abstand genommen und gleich zwei Elementaranalysen mit der im Vacuum bei Zimmertemperatur und der bei 100° C. getrockneten Säure ausgeführt.

	Gefunden		Berechnet aus
	I	II	$C_5H_{10}O_3$
C	50·93	51·00	50·85 p. C.
H	8·59	8·59	8·47 „
O	—	—	40·68 „

Ein Theil dieses Stoffes wurde durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat und darauffolgende Filtration in das Bariumsalz verwandelt und aus dessen Lösung durch Fällung mit Silbernitrat, ein weisses flockiges Silbersalz gewonnen, welches nach dem Waschen mit heissem Wasser und Trocknen im Vacuum bei 100° analysirt wurde.

	Gefunden		Berechnet aus
	I	II	$C_5H_9AgO_3$
C	26·62	—	26·66 p. C.
H	4·55	—	4·00 „
Ag	—	47·68	48·00 „
O	—	—	21·33 „

Es hat sonach diese Substanz die Zusammensetzung einer Oxyvaleriansäure ($C_5H_{10}O_3$), ihre Eigenschaften stimmen aber mit keiner dersieben bekannten Säuren von dieser Formel überein.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt diese Säure gegen Wasser. Auf dem Wasserbade erhitzt, erweicht sie nur, mit wenig Wasser in Berührung auf 100° C. erhitzt, schmilzt sie aber völlig klar und sinkt in demselben als farbloses Öl zu Boden, in einer Eprouvette einen stark gekrümmten Meniskus bildend. In einem grossen Überschuss kochenden Wassers löst sich die Säure klar auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig als flaumiger Niederschlag wieder ab, der unter dem Mikroskop betrachtet aus dendritenförmig angeordneten farblosen Fäden zusammengesetzt erscheint.

In Ammoniaklösung löst sich die Säure klar auf und gibt damit ein sehr leicht lösliches Ammoniumsalz, welches beim Eindampfen ein Salz zurücklässt, dessen Lösung Lakmus röthet. Dieses Salz konnte von constanter Zusammensetzung nicht erhalten werden, weil es beständig Ammoniak verliert; bei andauerndem Erwärmen im Luftstrom gibt dasselbe fast die ganze Menge des gebundenen Ammoniaks unter Zurücklassung von freier Säure ab.

Aus Alkohol und Äther scheidet sich die Säure undeutlich krystallinisch ab.

Die aus den in Wasser unlöslichen Bariumsalzen durch Salzsäure abgeschiedenen unlöslichen Fettsäuren (19·5 Grm.) wurden in geschmolzenem Zustande durch ein trockenes Papierfilter filtrirt, und wie bei dem vorigen Versuche mit alkoholischer Bleizuckerlösung fractionirt gefällt; es zeigte

Fraction	im Capillarröhrchen		Art des Erstarrens	Farbe
	den Schmelzpunkt	den Erstarrungspunkt		
I	55—56	51	kugelig krystallinisch	gelblich
II	55—56·5	54	„ „	weiss
III	57	54·3	„ „	„
IV	57	54·6	„ „	„
V	57	55·2	„ „	„

Die Fractionen II, III, IV und V wurden abermals fractionirt gefällt und dadurch schliesslich (5 Grm.) einer Säure, die im Haarröhrchen einen Schmelzpunkt von 57° C. und einen Erstarrungspunkt von 55° C. zeigte, abgesondert, welche wieder die Zusammensetzung einer Dioxyalmitinsäure besass.

	Die Analyse gab	Die Formel $C_{16}H_{32}O_4$ verlangt
C	66·90	66·67 p. C.
H	11·61	11·11 „
O	—	22·22 „

Das aus der alkoholischen Lösung der freien Säure durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällte Bleisalz enthielt 27·00 p. C. Blei, während die Formel $(C_{16}H_{31}O_4)_2Pb$ 26·50 p. C. Blei verlangt. Aus Alkohol krystallisirt diese Säure in halbkugelig gruppirten Krystallbüscheln.

IV. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Palmitinsäure gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung:

1. Säuren der Oxalsäurereihe (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure).
2. Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure).
3. Oxyfettsäuren (Oxyvaleriansäure, Dioxyalmitinsäure).

Bei Anwendung von concentrirter Permanganatlösung entstehen Säuren von niedrigerem, bei Anwendung verdünnter Permanganatlösungen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte.

Ob die von mir als Oxyvaleriansäure und Dioxyalmitinsäure bezeichneten Verbindungen wirklich Derivate der Valeriansäure und Palmitinsäure sind, sollen Reductionsversuche mit Jodwasserstoff beweisen, deren Ausführung ich mir vorbehalte.
