

Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen

von

Angelo Simonini.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1892.)

Vor längerer Zeit hat Birnbaum¹ die Einwirkung des Jods auf essigsaures Silber (ein Atom Jod auf ein Molekül essigsaures Silber) untersucht und als Producte, neben Jodsilber, Acetylen, Wasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure und Methylacetat erhalten.

In einiger Beziehung zu diesem Resultat steht eine ältere, aber allerdings viel unbestimmter lautende Angabe Borodine's,² welcher durch Einwirkung von Brom auf essigsaures Silber Kohlensäure und ein riechendes bromhaltiges Gas (vielleicht Methylbromid) erhielt, während valeriansaures und buttersaures Silber bei der gleichen Reaction ihm die Monobromsubstitutionsproducte der Säuren lieferten.

Birnbaum kam auf die Einwirkung von Jod auf Silbersalze organischer Säuren später noch zweimal zurück, indem er das Verhalten der Silbersalze zweibasischer Fettsäuren gemeinsam mit Gaier,³ und einiger aromatischer Säuren gemeinsam mit Reinherz⁴ der Untersuchung unterwarf. Er erhielt als Reactionsproducte neben Jodsilber im ersten Falle

¹ Annalen der Chemie und Pharmacie. 152, S. 111.

² Ibid. 119, S. 121.

³ Berl. Ber. 1880, S. 1270.

⁴ Berl. Ber. 1882, S. 456.

Säure, Säureanhydrid, Kohlensäure und Kohlenoxyd; im zweiten Falle aus phtalsaurem Silber Phtalsäureanhydrid und jodsaures Silber, aus benzoësaurem und salicylsaurem Silber hauptsächlich die Jodsubstitutionsproducte der Säuren.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, zunächst Birnbaum's alten Versuch der Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber zu wiederholen, und im Falle wirklich dabei essigsaures Methyl entsteht, diese Reaction in der Richtung weiter zu verfolgen, ob sich darauf eine Methode gründen lasse, welche gestatten würde, von den fetten Säuren durch Abbau zu den um 1 Atom Kohlenstoff ärmeren Alkoholen, z. B. von der Buttersäure zum Propylalkohol, von der normalen Capronsäure zum normalen Amylalkohol u. s. w. zu gelangen.

Die Untersuchung wurde, wie folgt, durchgeführt:

Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber.

Meine Ergebnisse weichen von denen Birnbaum's insofern ab, als ich keine in Kalilauge unlöslichen Gase erhielt, vielleicht deshalb, weil die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt wurde.

45 g gut getrocknetes essigsaures Silber wurden mit trockenem Jod im Verhältniss von einem Molekül Silberacetat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemischt. Die Masse wurde in zwei Partien zuerst im Wasserbad, dann im Ölbad erhitzt. Der Apparat bestand aus einem Kolben, an welchen ein Schlangenkühler angesetzt war; dieser mündete in ein zum Auffangen des Destillates bestimmtes Rohr, welches mit Eis gekühlt wurde. Um die Kohlensäure nachzuweisen, wurde ein U-Rohr mit Barytwasser verwendet, welches mit einem Brom enthaltenden U-Rohr verbunden wurde, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten.

Bei 100° tritt ganz geringe Abspaltung von Kohlensäure ein. Die Zersetzung kann im Wasserbade auch durch mehrstündiges Erhitzen nicht zu Ende geführt werden. In einem Falle wurde die Masse acht Stunden erhitzt.

Bei 104° wird die Gasentwicklung sehr heftig, und eine durch Jod gefärbte Flüssigkeit destillirt über. Die Temperatur

wurde langsam gesteigert und längere Zeit bei 130—140° erhalten, bis alles abdestillirt war.

Der massige Niederschlag im ersten U-Rohre beweist die Abspaltung von Kohlensäure; das Brom des zweiten U-Rohres wurde in ein Becherglas gegossen, mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei alles in Lösung ging. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind also nicht entstanden. Dass auch keine anderen in Kalilauge unlöslichen Gase entstehen, wurde durch einen weiteren Versuch dargethan, indem der Apparat vor dem Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt und das bei der Zersetzung gebildete Gas in einen mit Kalilauge gefüllten Scheidetrichter geleitet wurde; alles Gas wurde absorbirt.

Das von Jod gefärbte Destillat wurde mit Quecksilber geschüttelt, vom abgeschiedenen Jodquecksilber abgehoben und destillirt. Der bis 64° abdestillirte Antheil wurde mit Natriumcarbonat entsäuert, mit concentrirter Natriumbisulfidlösung geschüttelt, um Aceton, das übrigens nicht entstanden war, zu entfernen, die wässerige Schicht abgezogen, das auf diese Weise erhaltene Product mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Zwischen 57 und 59° ging alles über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2135 g Substanz lieferten 0·3787 g CO₂ und 0·1549 g H₂O.

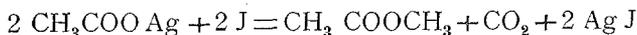
Die Methoxylbestimmung ergab:

0·3170 Substanz lieferten 1·0050 g Ag J.

In 100 Theilen:

| | Gefunden | Berechnet für CH ₃ CO ₂ CH ₃ |
|-----------------------------|----------|--|
| C | 48·40 | 48·64 |
| H | 8·06 | 8·10 |
| CH ₃ O | 41·79 | 41·89 |

Die Ausbeute an Methylacetat betrug 50⁰/₀ der nach der Gleichung:



berechneten Menge.

Der höher siedende Antheil des durch die Zersetzung erhaltenen Destillates zeigte den Geruch der Essigsäure und wurde durch fractionirte Destillation bald rein erhalten; er ging bei 118° über.

Einwirkung von Jod auf capronsaures Silber.

30 g getrocknetes capronsaures Silber wurden mit Jod im Verhältniss von einem Molekül Silbercapronat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemischt. Der verwendete Apparat glich im Wesentlichen dem oben beschriebenen. Anfangs wurde im Wasserbade erhitzt. Bei 100° tritt eine stürmische Reaction ein. Kohlensäure entwickelt sich reichlich; die Zersetzung scheint bei 100° schon eine vollständige zu sein. Nach einiger Zeit wurde im Metallbad weiter erhitzt. Bei 206° begann die Destillation. Die Temperatur wurde bis 250—260° gesteigert. Nachdem alles abdestillirt war, wurde der Inhalt der das Brom enthaltenden U-Röhre mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei sich alles löste. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren auch diesmal nicht entstanden.

Das Destillat wurde, um es von Jod zu befreien, mit Quecksilber geschüttelt, mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Zwischen 222 und 227° ging das Product über, das sich als Amylcapronat erwies.

Die Elementaranalyse ergab:

0·3153 g Substanz lieferten 0·8184 g CO₂ und 0·3348 g H₂O.

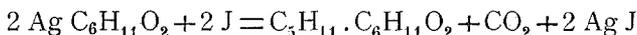
In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für C ₅ H ₁₁ C ₆ H ₁₁ O ₂ |
|---------|----------|---|
| C | 70·8 | 70·96 |
| H | 11·8 | 11·82 |

Bei der weiteren Untersuchung wurde besonders darauf geachtet, ob man es hier mit dem normalen Amyl zu thun habe.

Amyljodid.

Für einen zweiten Versuch wurden 60 g capronsaures Silber verwendet und in zwei Partien, wie oben beschrieben wurde, mit Jod behandelt. Die Ausbeute an Amylcapronat betrug 70% der nach der Gleichung:



berechneten Menge. Der Äther wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1.96 in zugschmolzenen Glasröhren durch 18 Stunden auf 100° erhitzt. Die aufschwimmende ölige Flüssigkeitsschicht wurde abgehoben, mit Natriumbisulfidlösung von Jod befreit und mit Wasser gewaschen. Darauf wurde ihr der Antheil an Säure durch successives Schütteln mit unzureichenden Mengen verdünnter Kalilauge entzogen. Aus der mittleren Fraction wurde durch Fällung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz dargestellt. Letzteres wurde getrocknet und geglüht.

0.2430 g Substanz lieferten 0.1169 g Ag.

In 100 Theilen:

| | | |
|---------------------|-------|-----------|
| Gefunden | 48.2 | Theile Ag |
| Berechnet | 48.21 | » Ag |

Somit ist die in dem Öl enthaltene Säure Capronsäure.

Um die Capronsäure abzuscheiden, wurden die wässerigen Lösungen des Kaliumcapronates, welche durch den successiven Zusatz von verdünnter Kalilauge zu der öligen Schicht erhalten worden waren, vereinigt. Anderseits wurde die Jodwasserstoffsäureschicht, welche noch etwas Capronsäure enthalten konnte, mit Wasser verdünnt und ein Fünftel abdestillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und mit der übrigen Kaliumcapronatlösung vereinigt; hierauf das ganze bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, die ölige Schicht abgehoben, mit etwas Wasser gewaschen, bei 110° unter Durchleiten von trockener Luft getrocknet und destillirt. Zwischen 203 und 206° ging das Product über. Es stimmt also auch der Siedepunkt für Capronsäure.

Die entsäuerte ölige Schicht, welche aus dem Amylcapronat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten

worden war, wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das ganze Product ging zwischen 152 und 156° über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1863 g Substanz lieferten 0·2048 g CO₂ und 0·0939 g H₂O.
0·4523 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung mittelst schwarzem Fluss 0·534 g Ag J.

In 100 Theilen

| | Gefunden | Berechnet für C ₅ H ₁₁ J |
|---------|----------|---|
| C | 30·0 | 30·30 |
| H | 5·6 | 5·55 |
| J | 63·82 | 64·15 |

Das specifische Gewicht wurde zu 1·518 bei 19·5° und zu 1·523 bei 15° gefunden.

Sowohl Siedepunkt als specifisches Gewicht entsprechen dem normalen Amyljodid.

Essigsaures Amyl.

Um einen weiteren Beweis zu erbringen, dass hier das normale Amyljodid vorliegt, wurde dasselbe in essigsaures Amyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit der berechneten Menge essigsauren Silbers, welches mit etwas Eisessig befeuchtet wurde, in einem Kölbchen am Rückflusskühler zuerst im Wasserbade erwärmt, dann im Ölbade zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa drei Stunden wurde abdestillirt, mit verdünnter Kalilauge das Product von Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 146° und 148° über, was dem Siedepunkt des normalen Amylacetates entspricht.

Inwieweit sich die Methode auch auf die Darstellung anderer Alkohole, eventuell auch in der aromatischen Reihe ausdehnen lässt, und in welcher Weise der Process zwischen Jod und Silbersalz verläuft, wird Gegenstand weiterer Untersuchung sein, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin.