

Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen

(II. Abhandlung)

von

Angelo Simonini.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1893.)

Durch die Einwirkung von Jod auf essigsäures Silber bei Temperaturen von etwas über 100° wurde, wie in der ersten Abhandlung¹ mitgetheilt, Methylacetat und auf dieselbe Weise aus capronsäurem Silber Amylcapronat erhalten.

Anschliessend an diese Arbeit wurde aus buttersäurem Silber in der Folge noch Propylbuttyrat und aus palmitinsäurem Silber palmitinsäures Pentadecyl nach derselben Methode erhalten.

Die Darstellung dieses letzteren Esters zeigt wohl, dass die neue Methode einer allgemeineren Anwendung fähig ist.

Da von den höheren Fettsäuren und Alkoholen, respective deren Estern, hauptsächlich nur jene mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Natur vorkommen, so wäre mit dieser Reaction der Weg gebahnt, durch Abbau von jenen Säuren zu den nächst niederen Alkoholen, respective deren Derivaten mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen zu gelangen.

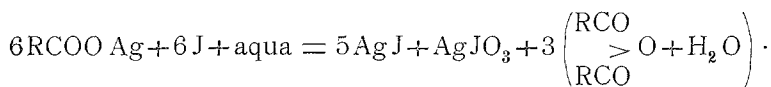
Bei der Durchführung obiger Versuche zeigte es sich, dass die Reaction nicht in einer einzigen Phase verlief, sondern dass beim Zusammenbringen von Jod und Silbersalz schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung erfolgte, indem sich

¹ M. 1892, 320.

sofort Jodsilber bildete, das sich durch seine Farbe erkenntlich machte, während zur Bildung des Esters eine Temperatur von ungefähr 100° erforderlich war.

Die Erforschung des Zwischenproductes schien von Interesse um den Mechanismus der Reaction aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurde die Reaction bei 50° unterbrochen und das Gemenge untersucht.

Mit Wasser konnte aus dem Reactionsproducte die Säure, von deren Silbersalz man ausgegangen war, ausgezogen werden. Aus dem Rückstande wurde durch Behandlung desselben mit verdünntem Ammoniak jodsaures Silber erhalten, und ungelöst blieb Jodsilber. Die Mengen dieser Substanzen standen in dem Verhältnisse, wie es durch folgende Gleichung gegeben wird:



Die ausgezogene Säure konnte, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, nicht in dem Gemenge neben jodsaurem Silber als solche vor Zusatz von Wasser enthalten sein, da das nöthige Wasser fehlt. Sie entsteht, wie durch Versuche festgestellt wurde, erst auf Zusatz des letzteren. Aber auch das Anhydrid findet sich nicht als solches oder wenigstens nicht in freier Form vor; so konnte z. B. das vermuthete Essigsäureanhydrid nicht im Vacuum unter 100° aus dem Gemenge, welches durch Einwirkung von Jod auf Silberacetat bei 50° entstanden war, abdestillirt werden, was ja doch möglich sein müsste, wenn dasselbe in freier Form vorhanden wäre.

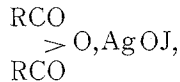
Ausserdem konnten durch Oxydation von freien Säureanhydriden mit jodsaurem Silber bei Temperaturen über 100° keine Ester erhalten werden. Es wurden in dieser Richtung mit den Anhydriden der Essig- und Buttersäure Versuche angestellt.

Es wird unter reichlicher Kohlensäureentwicklung Säure regenerirt, indem ein Theil des Anhydrids vollständig vom jodsauren Silber verbrannt wird und durch das entstehende Wasser ein anderer Theil des Anhydrids in Säure verwandelt wird.

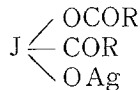
Wie die weitere Forschung ergeben hat, handelt es sich hier um eine eigenthümliche, bis jetzt noch nicht beobachtete Verbindung von Silber, Jod und Säurerest.

Es gelang mit Petroläther diesen Körper aus der Reactionsmasse auszuziehen und zur Krystallisation zu bringen.

Derselbe zersetzt sich bei der Behandlung mit Wasser zu zwei Molekülen Jodsilber, einem Molekül jodsauren Silbers und sechs Molekülen Säure, verhält sich also, abgesehen von der Säure, genau so wie die bis jetzt nur in Lösung bekannten und noch wenig studirten unterjodigsauen Salze, die in wässriger Lösung alsbald in zwei Moleküle Jodid und ein Molekül Jodat zerfallen. Da die Säure wie aus den unten folgenden Analysen hervorgeht, erst auf Zusatz von Wasser gebildet wurde, so ergibt sich für das Zwischenproduct folgende Formel:



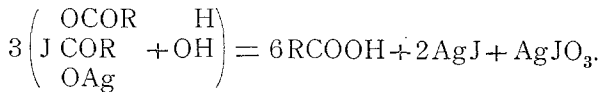
oder anders ausgedrückt



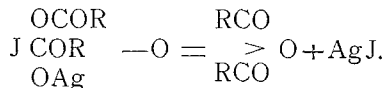
Beim Erhitzen dieser Verbindung entsteht unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Jodsilber der Ester:



Bei Behandlung mit Wasser entsteht Säure, Jodsilber und jodsaures Silber:

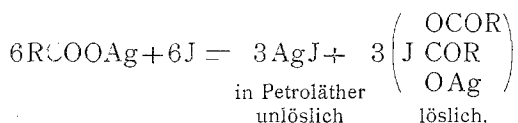


Ausserdem kann aus dieser Verbindung durch geeignete Reductionsmittel, welche keinen Wasserstoff entwickeln, die Bildung von Wasser also ausschliessen, das Säureanhydrid erhalten werden. Als Reductionsmittel wurde gewöhnlicher Phosphor verwendet.

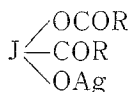


Alle diese Reactionen sprechen für die angeführte Constitution. Der Verlauf der ganzen Reaction stellt sich also folgendermassen dar:

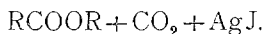
Erste Phase:



Zweite Phase:



gibt beim Erhitzen auf 100°



Experimenteller Theil.

Buttersäure-Propylester.

30 g trockenes buttersaures Silber wurden mit 20 g Jod — unter Zusatz von Porzellanscherben zum Behufe der gleichmässigen Vertheilung und Mässigung der Reaction — gemengt und auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur entwickelte sich reichlich Kohlensäure. Hierauf wurde mit Äther ausgezogen, derselbe abdestillirt, mit Wasser das rückständige Öl geschüttelt um den Haupttheil der nebenbei entstandenen Buttersäure zu lösen, die ölige Schicht abgehoben, mit etwas verdünntem Alkali geschüttelt, um den Rest der Buttersäure zu entfernen, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das Öl ging zwischen 142°—144° über, was dem Siedepunkte des Propylbutyrates entspricht.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·4135 g Substanz lieferten 0·9779 g CO₂ und 0·3945 g H₂O.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₁₄ O ₂
C	64·5	64·6
H	10·6	10·7

Pentadecylalkohol.

5·4 g gut getrocknetes palmitinsaures Silber wurde mit 1·8 g Jod und Porzellanscherben gemengt und auf 100°—110° erhitzt. Bei dieser Temperatur spaltete sich Kohlensäure ab. Das Reactionsproduct wurde mit warmen Ätheralkohol ausgezogen, ein Theil wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise ein neutral reagirendes Product erhalten, welches den Schmelzpunkt von 57° zeigte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·2905 g Substanz lieferten 0·847 g CO₂ und 0·348 g H₂O.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₃₁ H ₆₂ O ₂
C	79·55	79·8
H	13·31	13·3

Das gereinigte Product wurde mit dem rückständigen ätheralkoholischen Auszug und den alkoholischen Mutterlaugen, welche vom Umkrystallisiren des Esters herrührten, vereinigt und mit einem bedeutenden Überschuss von alkoholischem Kali 18 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf in eine heisse Lösung von Chlorcalcium gegossen, filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge wurden verdunstet, der rückständige Pentadecylalkohol wiederholt mit Wasser ausgekocht, darauf über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Nach dieser Behandlung zeigte der Alkohol einen Schmelzpunkt zwischen 45°—46°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe.

0·371 g Substanz lieferten 1·069 g CO₂ und 0·468 g H₂O.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für C ₁₅ H ₃₂ O
C	78·6	78·9
H	13·9	14·03

Aus der Chlorcalciumlösung, den Waschwässern, welche von der Behandlung des Niederschlages aus der Chlorcalciumlösung herrührte, und dem in Alkohol unlöslichen Theil des Niederschlages wurde die Palmitinsäure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie zeigte den Schmelzpunkt von 62°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·2405 g Substanz lieferten 0·6617 g CO₂ und 0·2683 g HO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O ₂
C	75·1	75·3
H	12·4	12·3

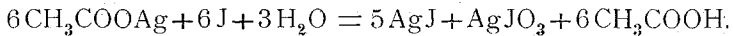
Das Zwischenproduct.

Essigsäures Silber wurde mit Jod gemengt und einige Stunden auf 50° erwärmt. Auf Zusatz von Wasser färbte sich die Reactionsmasse ziegelroth, welche Färbung fast augenblicklich in die des Jodsilbers umschlug. Es wurde mit kaltem Wasser ausgezogen und der Rückstand hierauf mit Ammoniak extrahirt. Der wässerige Auszug enthielt nur Säure. Es wurde bis zu einem Liter aufgefüllt, davon ein aliquoter Theil titrirt und aus dem Übrigen durch Kochen mit Silbercarbonat das Silbersalz der Säure dargestellt und in drei Fractionen auskrystallisirt. Mit der ersten und letzten Fraction wurde die Silberbestimmung ausgeführt. Es wurden in beiden Fällen 64·6⁰/₁₀₀ Silber gefunden, entsprechend dem essigsäuren Silber.

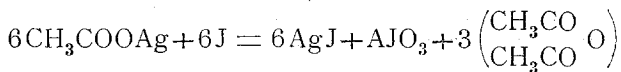
Der ammoniakalische Auszug enthielt jodsaures Silber; die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand gewogen. Die Identität des jodsauren Silbers wurde durch die Silberreaction, die Oxydation von Indigolösung, durch Reduction einer gewogenen Menge mit ammoniakalischer schwefliger Säure zu Jodsilber und Bestimmung des Gewichtes desselben festgestellt.

Der in Ammoniak unlösliche Theil der Reactionsmasse bestand aus Jodsilber. Dasselbe wurde getrocknet und gewogen. Die auf diese Weise ausgeführten quantitativen Bestimmungen

ergaben Werthe, welche folgender Zersetzungsgleichung entsprachen:



Da die Reaktionsgleichung



ohne Zusatz von Wasser die Bildung von Säureanhydrid vermuthen liess, so wurde versucht, dasselbe zu fassen.

Das Gemenge von Jod und Silberacetat, welches auf 50° erwärmt worden war, wurde im Vacuum weiter bis gegen 100° erhitzt, um das etwa entstandene Säureanhydrid abzudestilliren. Auf diese Weise aber konnte dasselbe nicht erhalten werden.

Dieser Umstand bewies, dass das Anhydrid in der Reactionsmasse nicht als solches vorhanden ist. Eine weitere Bekräftigung fand dieser Schluss durch Versuche, welche mit den Anhydriden der Essig- und Buttersäure und jodsaurem Silber angestellt wurden. Beide Anhydride wurden sowohl mit der zur Esterbildung berechneten Menge jodsauren Silbers, als auch mit bedeutenden Überschüssen des letzteren unter den verschiedensten Bedingungen erhitzt, z. B. mit absteigendem Kühler, am Rückflusskühler, im eingeschmolzenen Rohr; ferner wurde das Anhydrid in Dampfform über jodsaures Silber, welches auf 180°—200° erhitzt war, geleitet. Die angewandten Temperaturen lagen zwischen 100°—250°. In jedem Falle entwickelte sich reichlich Kohlensäure. Wurde ein entsprechender Überschuss an jodsaurem Silber angewandt, so wurde alles Anhydrid in die zugehörige Säure verwandelt. Hatte man nur die für die Esterbildung berechnete Menge jodsauren Silbers zugegeben, so wurde ausser der entsprechenden Säure noch unverändertes Anhydrid, in keinem Falle aber Ester gefunden.

Bei Temperaturen über 250° trat die Oxydation mit explosionsartiger Heftigkeit und unter Feuererscheinung ein.

Die Säuren widerstehen der Einwirkung des jodsauren Silbers.

Dieselben Verhältnisse wie beim essigsäuren Silber wurden auch bei der Einwirkung von Jod auf capronsäures Silber

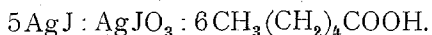
gefunden. Auch hier wurde, nachdem die Reaction bei 50° unterbrochen worden war, auf Zusatz von Wasser und nachfolgende Destillation die Säure erhalten, welche, nachdem sie getrocknet — das Trocknen geschah durch Durchleiten trockener Luft durch die auf 100° — 110° erwärmte Säure — einen Siedepunkt von 205° zeigte. Ferner wurde das Silbersalz derselben dargestellt und die Silberbestimmung vorgenommen.

Gefunden wurden entsprechend dem capronsäuren Silber $48 \cdot 4\%$ Silber.

Nach der Behandlung mit Wasser wurde der Rückstand des Reactionsproductes mit Ammoniak ausgezogen und das gelöste jodsäure Silber bestimmt.

Von Ammoniak ungelöst blieb wieder Jodsilber.

Die Zersetzungsproducte standen in dem Verhältnisse:

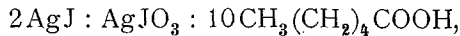


Beim capronsäuren Silber gelang es, das Zwischenproduct in Substanz zu fassen. Es wurde Jod in Petroläther gelöst und die entsprechende Menge Silbersalz eingetragen, hierauf auf 50° erwärmt. Es hatte sich eine bedeutende Quantität Jodsilber ausgeschieden und zu Boden gesetzt. Von der überstehenden klaren, farblosen Flüssigkeit wurde etwas auf ein Uhrglas gegossen, wobei sich augenblicklich Jodsilber, jodsäures Silber, nebst Spuren von Jod ausschieden; in Lösung verblieb die Säure. Da Jodsilber und jodsäures Silber in Petroläther absolut unlöslich sind, so war der Schluss gerechtfertigt, dass dieselben nur in Verbindung mit dem Säurerest vom Petroläther in Lösung gehalten werden konnten. Die folgenden Versuche bestätigten diese Anschauung vollständig. Die Zersetzung des Productes und in Folge dessen die Ausscheidung der erwähnten Körper aus dem Petroläther beim Ausgießen auf das Uhrglas rührte von der Luftfeuchtigkeit her. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit führen Zersetzung herbei. Die Lösung durfte daher nur mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen durch getrocknete Luft in ein zweites Gefäß hinübergedrückt werden, um auf diese Weise das gelöste Product vom Niederschlage zu trennen. Letzterer wurde noch wiederholt mit Petroläther gewaschen. Auf Trockenheit des Lösungsmittels wurde besonders gesehen; zu diesem

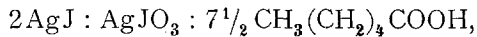
Zwecke wurde dasselbe wiederholt über Phosphorpentoxyd destillirt.

Die klare farblose Petrolätherlösung wurde nun mit Wasser versetzt und destillirt, so lange noch Säure überging. Das Destillat bestand aus zwei Schichten, einer wässerigen, fast farblosen und einer ätherischen von wenig Jod gefärbten Schicht. Um das Destillat von Jod zu befreien, wurde der wässerige Antheil vom ätherischen getrennt, beide mit Quecksilber geschüttelt, filtrirt und hierauf die Säure titirt. Der Rückstand im Destillationskolben bestand aus Jodsilber und jodsaurem Silber. Beide wurden nach der früher beschriebenen Methode getrennt und gewogen.

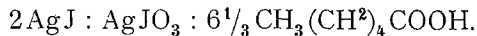
Das Verhältniss dieser Körper war in einem Falle:



in einem zweiten Falle:



in einem dritten Falle:



Ausser diesen Producten, welche aus der Petrolätherlösung erhalten worden waren, fanden sich im Zersetzungskolben immer neben wenig jodsaurem und unverändertem capronsauren Silber ungefähr die Hälfte des zur Operation verwendeten Silbers in Form seines Jodides vor.

Zu einem neuerlichen Versuche wurde Petroläther verwendet, der zwischen 80° und 90° destillirte. Diesmal wurde das Gemenge von Silbersalz und Jod in Petroläther bis auf ungefähr 80° erwärmt, hierauf die über dem ausgeschiedenen Jodsilber stehende klare Flüssigkeit unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit in einem Scheidetrichter, dessen Ausflussöffnung mit Filtrirpapier verstopft war — der Hahn war geschlossen — im warmen Zustand hinübergedrückt. Beim Erkalten schieden sich amiantheartige Krystalle aus. Durch Abdunsten der Lösung können keine Krystalle erhalten werden.

Der Petroläther wurde durch Öffnen des Hahnes der mit Filtrirpapier verstopften Ausflussöffnung abfliessen gelassen; die zurückgebliebenen Krystalle wurden mit niedrig siedendem Petroläther, der ein geringeres Lösungsvermögen für dieselben hat als hochsiedender, gewaschen, hierauf zur Entfernung des

an den Krystallen haftenden Petroläthers ein trockener Luftstrom durch vier Stunden durchgesaugt. Auf die Weise wurde Gewichtskonstanz der Krystalle erreicht; dieselben sind nach solcher Behandlung ziemlich luftbeständig.

Es wurden 1·202 g davon mit Wasser versetzt, hierauf würde so lange destillirt, als noch Säure überging. Das Destillat wurde mit Barytwasser titirt. Der Rückstand im Destillationskolben wurde mit Ammoniak ausgezogen, Jodsilber und jodsaures Silber quantitativ bestimmt.

Gefunden wurden:

	0·406 g AgJ
	0·242 g AgJO ₃
0·598 g Säure, entsprechend	0·552 g $\begin{array}{l} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO} \end{array}$
	CO
Summe . . . 1·200 g	3 $\begin{array}{l} > \text{O, AgOJ} \\ \text{CO} \end{array}$

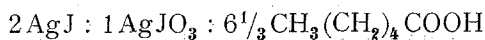
Verwendet 1·202 g Substanz.

Aus den gefundenen Werthen ergibt sich das Verhältniss von
 $2\text{AgJ} : \text{AgJO}_3 : 6\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$.

Dieses Verhältniss weicht in Bezug auf die Säure ab von den früher gefundenen, wo die Lösung des Zwischenproductes untersucht wurde.

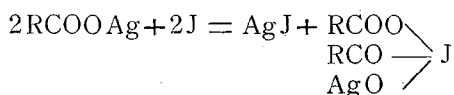
Die Ursache davon ist wahrscheinlich folgende: Wie oben erwähnt wurde, ist die Lösung des Zwischenproductes äusserst zersetzlich. Durch Stehen an der Luft wird der Zerfall alsbald ein vollständiger. Es scheint also trotz der angewandten Vorsicht ein Theil des Zwischenproductes sich durch Feuchtigkeit zersetzt zu haben; Jodsilber und jodsaures Silber müssen fallen, während die Säure neben dem noch unveränderten Zwischenproducte in Lösung bleibt und so die Resultate der Analyse beeinträchtigt.

In jenem Falle, wo das Verhältniss



gefunden wurde, gelang es den Haupttheil der mitgelösten Säure dadurch zu entfernen, dass zur Analyse erst jener Antheil verwendet wurde, der vom Petroläther bei der dritten Waschung

des Reactionsproductes noch gelöst wurde. Die Säure, welche natürlich viel leichter löslich ist als das Zwischenproduct, ging grossentheils in die ersten Partien. Durch die leichte Zersetzlichkeit des Zwischenproductes wird auch der Umstand erklärt, dass im Zersetzungskolben, wie oben angegeben wurde, neben Jodsilber und unzersetztem capronsauren Silber noch etwas jodsaures Silber gefunden wurde, während die Gleichung

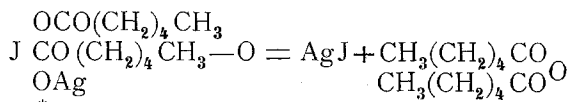


dasselbe ausschliesst.

Jenes Plus an Säure, welches die drei Analysen des gelösten Zwischenproductes ergeben, und das eben erwähnte jodsaure Silber finden sich auch, wie übrigens vorauszusehen ist, noch vor, wenn man das ganze Reactionsproduct auf 100° erhitzt hat, die Bildung von Ester also schon eingetreten ist.

Das Säureanhydrid.

Konnte ein Reductionsmittel gefunden werden, das unter 100° ohne Wasserstoffentwicklung den in der Constitutionsformel mit * bezeichneten Sauerstoff wegnahm, so war zu erwarten, dass das Säureanhydrid in freier Form erhalten wurde.



Mit gewöhnlichem Phosphor gelang diese Reduction.

33 g $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOAg}$ und die entsprechende Menge Jod wurden in Petroläther gebracht, das Gemenge einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, hierauf eine Lösung von 4 g gewöhnlichen Phosphors in Petroläther und wenig Schwefelkohlenstoff durch einen Tropftrichter partienweise in den Destillationskolben einfließen gelassen und bei absteigendem Kühler das Lösungsmittel theilweise gleichzeitig abdestillirt. Nachdem aller Phosphor eingetragen war, wurde wieder am Rückflusskühler auf 60°—70° erwärmt. Nach einigen Stunden wurde der Petroläther im Destillationskolben noch weiter eingeengt, um den Haupttheil des gelösten Phosphors abzuscheiden, hierauf unter

Ausschluss der Luftfeuchtigkeit filtrirt, das Filtrat weiters eingengt, vom neuerdings ausgeschiedenen Phosphor filtrirt, das Filtrat im Vacuum unter Durchsaugen eines schwachen Kohlensäurestromes zur Vermeidung einer Entzündung des Phosphors fractionirt destillirt. Dabei schied sich anfangs noch Phosphor aus, der theils im Destillationskolben verblieb, theils in das Kühlrohr und in die Vorlage überging. Nach Entfernung desselben wurde endlich eine kleine Fraction erhalten, welche Capronsäure enthielt, eine um etwa 20° höher siedende Fraction, welche aus Amylcapronat bestand, und endlich eine um 33° — 35° höher als Capronsäure siedende Fraction, welche als Säureanhydrid identificirt wurde.

Von diesem letzten Antheil des Destillates, dem bei gewöhnlichem Druck ein Siedepunkt zwischen 238° und 240° entspräche, wurden 0.492 g mit einem Überschuss titrirter Barytlösung versetzt und etwas am Rückflusskühler erwärmt, bis sich das anfangs aufschwimmende Öl gelöst hatte. Hierauf wurde der Überschuss an Baryt zurücktitrirt.

Gefunden wurden 0.532 g Säure, welcher 0.491 g Anhydrid entsprechen, während 0.492 g verwendet wurden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: 0.3395 g Substanz lieferten 0.8355 g CO_2 und $0.3145\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$
C	67.1	67.3
H	10.3	10.2

Die Ausbeute an Anhydrid war gering — 2.5 g — weil bei der fractionirten Destillation ein Theil verharzte und weil ausser dem Anhydrid bei der Operation auch Ester gebildet wurde, wahrscheinlich infolge zu hoher Temperatur. Die Identität des Esters wurde ausser durch den Siedepunkt (225° — 228°) noch durch Verseifung desselben und Destillation des ausgeschiedenen Amylalkohols festgestellt.

Ausser den Säuren der Fettreihe bilden solche der aromatischen Reihe gegenwärtig Gegenstand des Studiums.