Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure;

von *Ad. Schlieper.*

In allen chemischen Lehrbüchern wird angeführt, daß die Fettsäure durch Kochen mit Salpetersäure keine Veränderung erleide; die Aehnlichkeit, welche dieselbe aber in vielen ihrer physikalischen Eigenschaften mit der Benzoësäure zeigt, liefs der Vermuthung Raum, daß sie sich auf ähnliche Weise wie die letztere durch Einwirkung starker Salpetersäure in eine *Nitrofettsäure* $C_{10} \frac{H_7}{NO_4} O_3$ verwandeln lasse. Auf jeden Fall war es interessant, zu erfahren, ob die Einwirkung der Salpetersäure auf dieses constante Zersetzungsproduct der Oelsäure in erhöhter Temperatur nicht die Erzeugung von einer oder mehreren der Säuren veranlafte, welche Laurent durch directe Einwirkung dieses Agens auf Oelsäure hervorgebracht hat.

Die zu diesem Versuche dienende Fettsäure wurde durch Destillation der rohen, im Handel vorkommenden Oelsäure erhalten; das rohe Destillat wurde zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht, die wässerigen Auszüge mit $NaO\ CO_2$ gesättigt und zur Trockne verdampft; zur Entfernung des capryl- und caprinsauren Natrons wurde die trockne Salzmasse sodann mit heißem absoluten Alkohol erschöpft, welcher das fettsaure Natron ungelöst läst. Letzteres wurde sodann in Wasser gelöst und die Fettsäure mit Salzsäure ausgefällt; dieselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen eine lockere, sehr leichte, weißse, aus kleinen glänzenden Krystallschüppchen bestehende Masse dar.

Um die Bildung einer Nitrofettsäure zu prüfen, wurde ein Theil Fettsäure mit 20—30 Theilen roher käuflicher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in einem Kolben erwärmt; in der

Kälte findet keine Lösung statt, welche jedoch kurz vor dem Siedepunkte vollständig erfolgt, zu gleicher Zeit deuten die entstehenden rothen Dämpfe von NO_4 und die orangenrothe Farbe, welche die Flüssigkeit annimmt, eine Zersetzung der Fettsäure an. Die salpetersaure Lösung wurde nun auf dem Sandbade in continuirlichem gelinden Sieden erhalten, so dafs die verdampfende Salpetersäure sich zum gröfsten Theil in dem langen Kolbenhalse condensirte und zurückflofs. Nach 2—3stündigem Sieden wurde ein kleiner Theil der heifsen salpetersauren Lösung ausgegossen, um zu untersuchen, ob die Bildung einer Nitrofettsäure stattgefunden habe, obgleich die fortwährende, jedoch sehr langsame Entwicklung von rothen Dämpfen zur Genüge anzeigte, dafs die Zersetzung noch nicht beendet sey.

Die heifse, salpetersaure Lösung, mit dem 8—10fachen Volum kalten Wassers vermischt, schied eine grofse Menge allem Anscheine nach unveränderte Fettsäure aus, dieselbe zeigte nach dem Auswaschen der Salpetersäure und Trocknen alle physikalischen Eigenschaften derselben. Zur gröfsern Sicherheit habe ich das Silbersalz der so erhaltenen Säure dargestellt und analysirt, woraus sich dann ergab, dafs es reine Fettsäure war.

0,312 Grm. des Silbersalzes gaben 0,161 Ag, was einem Silberoxydgehalt von 55,41 pC. entspricht.

Fettsaures Silber enthält 55,76 pC. Silberoxyd.

Die Nichterzeugung einer Nitrofettsäure auf diesem Wege ist also unzweifelhaft.

Ich möchte hier nicht unerwähnt lassen, dafs es wohl keine leichtere Methode gibt, die gewöhnlich etwas gelblich weifs gefärbte Fettsäure schneeweifs, gut krystallisirt und vollkommen rein zu erhalten, als die Behandlung mit Salpetersäure, welche fast mit gar keinem Verluste verknüpft ist. Es genügt, die unreine Fettsäure mit der 5—6fachen Menge oder mehr Salpetersäure eben aufzukochen und die Lösung mit einer grofsen

Menge siedenden Wassers zu vermischen; beim Erkalten krystallisirt die Fettsäure dann vollkommen rein heraus.

Der übrige Theil der Lösung von Fettsäure in Salpetersäure wurde bis zum Aufhören der Stickoxydgasentwicklung unter beständiger Erneuerung der verdampfenden Salpetersäure in beständigem Sieden erhalten; die Oxydation der besagten Säure geht äußerst langsam von Statten, dieselbe nahm für eine Quantität von 15 Grm. Fettsäure acht Tage in Anspruch. Nachdem die gelbe Farbe der Flüssigkeit sich in eine fast weiße verwandelt hatte und die Entwicklung des Stickoxydgases vollkommen aufgehört hatte, wurde der Inhalt des Kolbens in eine flache Schaafe ausgegossen, mit dem gleichen Volum Wasser vermischt und auf dem Wasserbade, unter beständigen kleinen Zusätzen von Wasser, die Salpetersäure allmählig abgetrieben; der weiße Rückstand wurde in Wasser gelöst, filtrirt und auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft; hierauf zum Krystallisiren über Schwefelsäure gestellt.

Regelmäßige Krystalle konnten nicht erhalten werden; vielleicht, daß die Menge der, der Krystallisation überlassenen Flüssigkeit nicht hinreichend war, sondern die ganze Flüssigkeit erstarrte sehr bald zu einer weissen, bröckeligen, krystallinischen, etwas klebenden Masse, von ungefähr dem Ansehen des auf eben diese Weise krystallisirten reinen Traubenzuckers. Diese Substanz ist eine starke Säure, und zwar im vollkommen reinen Zustande und das einzige Product, was bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure entsteht. Dieselbe hat, wie sich gleich ergeben wird, gleiche Zusammensetzung und vollkommen gleiche Eigenschaften mit der *Brenzweinsäure*, so weit nämlich eine Vergleichung mit den schwankenden Angaben, die wir über die letztere besitzen, möglich war.

Zur Analyse wurde die Säure über Schwefelsäure getrocknet und dann geschmolzen, wobei sie aber nicht mehr an Gewicht

verlor; dieselbe wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt und gab folgende Resultate :

1) 0,349 Grm. Substanz gaben 0,579 Kohlensäure und 0,1915 Wasser.

2) 0,3293 Grm. Substanz gaben 0,5485 Kohlensäure und 0,1805 Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$C_5 H_4 O_4 = C_5 H_3 O_3, HO$ Brenzweinsäurehydrat.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_5	375	45,45	45,27	45,42
H_4	50	6,06	6,09	6,09
O_4	400	48,49	48,64	48,49
$C_5 H_4 O_4$	825	100	100	100.

Hiernach nimmt 1 Aequivalent Fettsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure, 5 Aeq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 Aequivalente Pyroweinsäurehydrat.

1 Aeq. Fettsäure $= C_{10} H_8 O_3$

5 „ Sauerstoff O_5

2 „ Brenzweinsäurehydr. $= C_{10} H_8 O_8 = 2(C_5 H_3 O_3, HO)$.

Diese Säure unterscheidet sich demnach von der ihr in manchen Eigenschaften ähnelnden Lipinsäure durch ein Aeq. Sauerstoff, was die letztere mehr hat.

Die in Rede stehende Säure hat folgende Eigenschaften, welche fast ganz übereinstimmen mit den Angaben von Pelouze über die Brenzweinsäure; die sehr geringen Abweichungen in Bezug auf das Krystallisationsvermögen der Säure waren mir durch die kleine Menge der Säure, die mir zu Gebote stand, nicht möglich auszugleichen.

Die Säure stellt, wie erwähnt, eine vollkommen weiße, krystallinische, ein wenig zusammenbackende Masse dar, durchaus luftbeständig, in einem Wasserbade erhitzt kam dieselbe in einen halbflüssigen Zustand, wenige Grade über 100 schmolz

dieselbe jedoch zu einer wasserklaren Flüssigkeit, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrend. Vorsichtig auf einem Platinblech erhitzt, verflüchtigt sich dieselbe vollkommen ohne Rückstand, mit Verbreitung eines weissen erstickenden Dampfes. Zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimirt dieselbe unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes in stark glänzenden prismatischen Nadeln, welche alle Reactionen der unsublimirten Säure zeigen. Die Säure ist geruchlos und hat einen stark sauren Geschmack, zum Verwechseln ähnlich mit dem eigenthümlich sauren Geschmack der Bernsteinsäure. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in concentrirter Schwefelsäure ohne Schwärzung auf. Mit Schwefelsäure und Alkohol erwärmt ätherificirt sich dieselbe leicht und bildet einen Aether von eigenthümlich aromatischem Geruch. Die wässrige Lösung treibt unter Aufbrausen Kohlensäure aus und gibt mit Ammoniak, Kali und Natron, wenn schnell abgedampft wird, gummiähnliche Salze, deren Lösungen aber im concentrirten Zustande über Schwefelsäure der Verdampfung überlassen, zu krystallinischen Massen eintrocknen. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen sauer. Die Salze der Alkalien sind in Weingeist löslich, sie geben mit Kalk- und Barytsalzen keine Niederschläge, mit Eisenchlorid einen flockigen bräunlichrothen Niederschlag, in ziemlich vielem kochenden Wasser löslich. Mit Kupfersalzen entsteht eine hellgrüne Fällung. Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht kein Niederschlag, erst nach einigen Stunden setzt das Gemisch der nicht zu verdünnten Lösungen ein weisses körniges Bleisalz ab, vorzüglich an den Wänden des Glases; einmal abgeschieden löst dasselbe sich sehr schwierig in Wasser. Setzt man der gemischten Lösung sogleich Alkohol zu, so erfolgt sogleich ein weißer Niederschlag, beim Erhitzen zu ölarartigen Tröpfchen schmelzend und schwerlöslich in heißem Wasser. Mit basisch essigsaurem Blei gibt das Ammoniaksalz der Säure sogleich einen dicken, weissen, käsigen Niederschlag, leicht-

löslich in Säuren und in einem Ueberschuß des Fällungsmittels. Salpetersaures Silber wird vom Ammoniaksalz ebenfalls in weissen, der frisch gefällten Thonerde sehr ähnlichen Flocken präcipitirt.

Alle angeführten Eigenschaften stimmen so vollkommen mit den Eigenschaften der Brenzweinsäure überein, wie sie von Pelouze angegeben worden sind, daß ich, in Rücksicht auf ihre gleiche Zusammensetzung, durchaus kein Bedenken trage, die durch Oxydation der Fettsäure erhaltene Säure mit der Brenzweinsäure für vollkommen identisch zu erklären. Von den Angaben Weniselos weichen die meinigen nur in Betreff des Ammoniaksalzes, welches ersteres krystallisirt und in Betreff des Bleisalzes ab, welches sich nach demselben nach einiger Zeit in kleinen Nadeln absetzen soll, während Pelouze, so wie ich, unter denselben Verhältnissen nur körnige Niederschläge erhielten.

Zur Atongewichtsbestimmung wählte ich das Silbersalz, welches durch Fällen des salpetersauren Silberoxyds mit dem Ammoniaksalz der Säure dargestellt wurde, es gelang mir übrigens nicht, dasselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten, was sich aber daraus erklären läßt, daß das Ammoniaksalz beim Abdampfen Ammoniak verliert; ich bekam bei zwei verschiedenen Darstellungen 2—3 pC. Silberoxyd zu wenig, während die damit verbundene Säure, nach Abzug des Silberoxyds für sich berechnet, ziemlich genau der Formel der wasserfreien Säure entsprach.

Das Silbersalz ist sehr empfindlich gegen das Licht, trocknet langsam und bildet dann durchscheinende harte Stücke, sehr ähnlich dem getrockneten Thonerdehydrat; zerrieben geben dieselben ein bräunlichweißes Pulver.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. Bereitung. 1) 0,3358 Grm. Substanz gaben 0,2005 Ag
= 0,2153 AgO.

2) 0,4038 Grm. Subst. gaben 0,2415 Ag = 0,2585 AgO.

3) 0,6715 Grm. Subst. gaben, mit chroms. Bleioxyd verbrannt, 0,465 Kohlensäure und 0,1245 Wasser.

II. Bereitung. 1) 0,3355 Grm. Subst. gaben 0,2027 Ag = 0,21777 AgO.

2) 1,0034 Grm. Subst. gaben bei der Verbrennung 0,675 Kohlensäure und 0,178 Wasser.

In 100 berechnet gleich :

	I. Bereitung			II. Bereitung	
	I.	II.	III.	I.	II.
Ag O	64,11	64,01	"	64,88	"
C	"	"	18,88	"	18,34
H	"	"	2,06	"	1,97
O	"	"	"	"	"

Dem brenzweinsäuren Silberoxyd würden entsprechen :

1 AgO	1450	67,05
5 C	375	17,35
3 H	37,5	1,73
3 O	300,0	13,87
AgO, C ₅ H ₃ O ₃	2162,5	100.

Bringt man bei der oben angeführten Analyse den Mittelwerth des gefundenen Silberoxydgehalts in Abzug und berechnet die damit verbundenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffelemente auf 100, so erhält man genau die procentischen Zahlen der *Pyroweinsäure*, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

	berechnet		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₅	375	52,63	52,53	52,22
H ₃	37,5	5,26	5,73	5,60
O ₃	300	42,11	41,74	42,18
C ₅ H ₃ O ₃	712,5	100	100	100.

Es wurde ferner noch der Bleiniederschlag analysirt, welcher durch Bleiessig in dem Ammoniaksalz der Säure hervor-gebracht wird. Wie erwähnt, entsteht ein dicker, käsiger

Niederschlag, welcher nach einigen Stunden auf dem Boden des Glases zu einer schwach gelblichen, harten und zerreiblichen Kruste zusammenbackt. Derselbe wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

- 1) 0,321 Grm. Substanz gaben 0,3195 PbO SO₃.
- 2) 0,4655 „ „ „ 0,460 „ „
- 3) 0,3588 „ „ von verschiedener Bereitung gaben 0,3555 PbO SO₃.

Diesem Bleigehalte entspricht genau die Formel :

$C_{10} H_7 O_7 + 3 PbO = 2 (PbO, C_5 H_3 O_3) + PbO HO,$
wie sich aus der Zusammenstellung der gefundenen und berechneten Werthe ergibt :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
3 PbO	3883,92	73,12	73,21	72,70	73,0
C ₁₀ H ₇ O ₇	1537,5	28,88	„	„	„

Eine weitere Vergleichung dieser Säure mit der Brenzweinsäure wird erst dann möglich, wenn letztere einer gründlicheren Untersuchung unterworfen worden ist; obgleich schon in Folge der obigen Angaben kaum mehr an der Identität beider Säuren gezweifelt werden kann *).

---

*) Der Hr. Verfasser, welcher sich seit länger als einem Jahr in Amerika aufhält, konnte zur Zeit der Abfassung dieser Mittheilung von der Untersuchung der Brenzweinsäure von Hrn. Arppe (diese Annal. LXVI, 73) keine Kenntnifs haben. d. R.