

**291. F. Gantter und C. Hell: Zur Kenntniss der Oxydations-korksäure.**

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Studium der Oxydationsprodukte der höheren Fettsäuren durch Salpetersäure beschäftigt, um über diese in Beziehung auf ihre Constitution noch wenig erforschten Verbindungen näheren Aufschluss zu erhalten, suchten wir vor Allem die Eigenschaften der bei der Salpetersäureoxydation aus den Fetten entstehenden zweibasischen Säuren und ihrer Salze genauer kennenzulernen. Zu diesem Zwecke haben wir zunächst eine grössere Menge von Palmkernfett der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen, die hierbei entstandenen Dicarbonsäuren möglichst vollständig isolirt, um so mit ganz reinem Material eine vergleichende Untersuchung der betreffenden Säuren und ihrer Derivate zu beginnen.

Da uns ferner daran gelegen war, die bei der Oxydation gebildete Korksäure mit den in letzter Zeit synthetisch dargestellten Kork-säuren<sup>1)</sup> vergleichen zu können, so haben wir zunächst die Korksäure und ihre wichtigsten Salze auf ihr physikalisches Verhalten, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt, namentlich Löslichkeit u. s. w. untersucht und theilen im Nachstehenden die erhaltenen Resultate mit. Dieser Untersuchung werden wir eine ähnliche über Azelaïn-, Adipin-, Sebacylsäure und andere, bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehenden, und noch nicht genügend untersuchten Säuren der Oxalsäurereihe folgen lassen. Wir hoffen, dass es uns im Verlaufe dieser Untersuchungen gelingen wird, passende Trennungs- und Unterscheidungsmethoden aufzufinden, um auch beim Arbeiten mit verhältnissmässig geringen Mengen Substanz doch noch sichere Anhaltspunkte über die Oxydationsprodukte durch Salpetersäure zu erhalten.

Zur Oxydation verwendeten wir Palmkernfett, das uns von der Oelfabrik Obertürkheim bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde. Die Oxydation und die Trennung der Oxydationsprodukte wurde nach der von Arppe vorgeschlagenen Methode ausgeführt, dessen Angaben wir bis jetzt als die genauesten und zuverlässigsten bestätigen können. Wir versuchten zwar mehrmals andere Wege zur Trennung des entstandenen Säuregemenges einzuschlagen, wir sind aber bis jetzt wenigstens immer wieder auf Arppe's Methode als die zweckmässigste zurückgekommen. Bezüglich der näheren Angaben der zu diesem Zwecke angestellten Versuche müssen wir auf eine spätere, ausführliche Publication verweisen.

Zur Gewinnung der reinen Korksäure wurde das bei der Oxydation erhaltene, krystallisierte, schwer lösliche Säuregemenge

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 28; VII, 319; X, 2229; XIII, 479.

mehrmals geschmolzen, fein gepulvert und mit Aether behandelt. Dies geschah so lange, bis der in Aether schwer lösliche Theil nach dem Umkristallisiren aus Wasser annähernd den Schmelzpunkt von  $135^{\circ}$  zeigte. Die so erhaltene, schon ziemlich reine Säure wurde hierauf mit Ammoniak neutralisiert und mit Chlorcalcium fraktionirt gefällt. Die erste Fällung enthält die noch beigemengt gewesenen, geringen Mengen fremder Säuren, so dass aus der zweiten Fällung schon eine Säure vom Schmelzpunkt  $139^{\circ}$  gewonnen wird; dieselbe ist jedoch immer noch schwach gelb gefärbt. Diese Färbung verschwindet vollständig nach dem Umkristallisiren der Säure aus starker, heißer Salpetersäure; nach nochmaligem Umkristallisiren aus Wasser wird dann schliesslich die reine Korksäure in weissen, zolllangen Nadeln vom bekannten Schmelzpunkt  $140^{\circ}$  erhalten; aus Salzlösungen kristallisiert die Säure häufig in federförmigen, dem Salmiak täuschend ähnlichen Krystallen. Die Zusammensetzung der Säure entsprach der Formel  $C_8H_{14}O_4$ . Gegen  $300^{\circ}$  destilliert sie unzersetzt und ohne Bildung eines Anhydrids; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Bei  $15.5^{\circ}$  lösen 100 Theile Wasser 0.142 Theile der Säure.

**Neutrales Kaliumsalz.** Durch genaues Neutralisiren der Säure mit Kaliumcarbonat dargestellt, kristallisiert es in wasserfreien, fettglänzenden Blättchen. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  84.66 Theile Salz. (Kaliumgehalt: gefunden 31.33 pCt., die Formel  $K_2C_8H_{12}O_4$  verlangt 31.26 pCt.)

**Neutrales Natriumsalz.** Dargestellt wie das Kaliumsalz, kristallisiert es, wie Arppe fand, als undeutliche, warzenförmige, stark efflorescirende Masse, welche in lufttrockenem Zustande  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser enthält. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  49.91 Theile wasserfreies Salz. (Natriumgehalt gefunden 21.49 und 21.58 pCt., berechnet für  $Na_2C_8H_{12}O_4$  21.33 pCt.; Gewichtsverlust des lufttrockenen Salzes bei  $110^{\circ}$  gefunden 4.45 und 3.75 pCt., berechnet für  $Na_2C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  3.96 pCt.)

**Neutrales Ammoniumsalz** lässt sich nur durch Verdunsten einer ammoniakalischen Korksäurelösung in einer Ammoniakatmosphäre über Kalkhydrat erhalten. Es bildet dem Kaliumsalz ähnliche Blättchen, welche bei  $110^{\circ}$  nach und nach alles Ammoniak verlieren. 100 Th. Wasser lösen bei  $25^{\circ}$  37.83 Theile Salz. (Ammoniumgehalt: gefunden 17.57 pCt., berechnet für  $(NH_4)_2C_8H_{12}O_4$  17.30 pCt.; Gewichtsverlust des kristallisierten Salzes bei  $110^{\circ}$  16.14 pCt. statt 16.34 pCt. Ammoniak.)

**Saures Ammoniumsalz** bildet sich stets, wenn eine mit Ammoniak übersättigte Korksäurelösung entweder auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure abgedunstet wird. Es kristallisiert gleichfalls wasserfrei; beim Trocknen zwischen 105 und  $110^{\circ}$  nimmt es, wie das

neutrale Salz, fortwährend an Gewicht ab, bis schliesslich die reine Säure zurückbleibt. Auch aus wässriger Lösung scheidet sich bei längerem Stehen freie Säure aus.

**Bariumsalz** lässt sich sowohl durch Fällen einer ammoniakalischen Korksäurelösung durch Chlorbarium, als auch durch Sättigen einer verdünnten Korksäurelösung mit Bariumcarbonat erhalten. Im ersten Falle erhält man es als grobkörniges Krystallpulver, im letzteren als undeutliche, zusammenhängende, wasserfreie Krystallkrusten. In heissem Wasser ist es, wie die meisten korksauren Salze, weniger löslich als in kaltem.

100 Theile Wasser lösen bei  $7.5^{\circ}$  2.19 Theile Salz, in der Siedehitze dagegen nur 1.8 Theile Salz. (Bariumgehalt: gefunden 44.23 und 44.30 pCt., berechnet für  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 44.33$  pCt.)

**Strontiumsalz** verhält sich ganz ähnlich wie das Bariumsalz; es krystallisiert gleichfalls wasserfrei, nur ist es etwas leichter löslich als ersteres. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  2.9 Theile, in der Siedehitze 1.9 Theile Salz. (Strontiumgehalt: gefunden 33.40 und 33.72 pCt., berechnet für  $\text{Sr}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 33.71$  pCt.)

**Calciumsalz.** Beim Fällen einer Lösung von korksaurem Ammoniak mit Chlorcalcium oder durch Abdampfen der mit kohlensaurem Kalk neutralisierten Lösung der Korksäure wird es als ein grob kristallinisches Pulver erhalten, welches, wie auch schon Arppe fand, 1 Molekül Krystallwasser enthält. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  0.620 Theile, in der Siedehitze 0.423 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust bei  $110^{\circ}$  gefunden 8.05 und 8.22 pCt., berechnet für  $\text{CaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 7.83$  pCt.; Calciumgehalt: gefunden 18.88 pCt., berechnet für  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 18.86$  pCt.)

**Magnesiumsalz.** Es wird beim Abdampfen der mit kohlensaurer Magnesia neutralisierten Korksäurelösung in undeutlichen Krystallen mit 3 Molekülen Wasser erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei  $20^{\circ}$  13.54 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisierten Salzes bei  $110^{\circ}$  21.6 pCt., berechnet für  $\text{MgC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 20.81$  pCt.; Magnesiumgehalt: gefunden 11.87 pCt., berechnet für  $\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 12.24$  pCt.)

**Aluminiumsalz.** Ein basisches Salz von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ , wird als weisser, voluminöser Niederschlag beim Fällen einer Lösung von korksaurem Natron mit Aluminiumsulfat erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei  $6.5^{\circ}$  0.0094 Theile Salz. (Aluminiumgehalt: gefunden 12.80 pCt.,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$  verlangt 13.2 pCt.)

Ein gleichfalls basisches Eisenoxydsalz,  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_5$ , entsteht beim Fällen einer Lösung von korksaurem Natron mit Eisenchlorid als hellrothbrauner Niederschlag. Es zeichnet sich, wie das bernsteinsaure Eisenoxyd durch seine grosse Unlöslichkeit aus; es ist

das unlöslichste von allen korksäuren Salzen. 100 Theile Wasser lösen bei  $9^{\circ}$  nur 0.0015 Theile Salz (Eisengehalt 20.72 pCt.; berechnet für  $\text{Fe}_4\text{O}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_5 = 20.04$ ).

Manganoxydulsalz scheidet sich auf Zusatz von Manganchlorür zu einer mässig concentrirten Lösung von korksäurem Natron in glänzenden, schwach röthlichen Blättchen ab, welche in Uebereinstimmung mit Arppe's Angaben 3 Moleküle Wasser enthalten. 100 Theile Wasser lösen bei  $13^{\circ}$  1.08 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust des krystallisierten Salzes bei  $110^{\circ} = 18.48$  pCt., berechnet für  $\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 19.31$  pCt., Mangangehalt: gefunden 24.14 und 24.35 pCt., berechnet für  $\text{MnC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = 24.23$  pCt.)

Nickeloxydulsalz lässt sich sowohl durch Sättigen der freien Säure mit Nickelcarbonat, als auch durch Fällen einer erwärmtcn concentrirten Nickelsulfatlösung mit korksäurem Natron erhalten. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum scheidet es sich in apfelgrünen, undeutlichen Krystallkrusten aus, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Beim Fällen einer Nickellösung in der Wärme wird ein Krystallmehl abgeschieden, welches, nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, denselben Krystallwassergehalt besass, durch Trocknen bei  $110^{\circ}$  geht es in ein gelbgrün gefärbtes, wasserfreies Salz über, das aber bei längerem Liegen an feuchter Luft oder unter Wasser sein Krystallwasser wieder vollständig aufzunehmen vermag. 100 Theile Wasser lösen bei  $7.5^{\circ}$  0.791, bei  $18^{\circ}$  1.26 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust beim Trocknen 22.18, 22.54, 23.23 pCt., berechnet für  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + 4\text{H}_2\text{O} = 23.76$  pCt. Nickelgehalt: gefunden 25.49 und 25.30 pCt., berechnet für  $\text{NiC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = 25.54$  pCt.)

Kobaltoxydulsalz lässt sich in gleicher Weise wie das Nickeloxydulsalz erhalten. Ein in blassrothen, glasglänzenden, deutlichen Blättchen krystallisirendes Salz mit 4 Molekülen Wasser (Gewichtsverlust bei  $110^{\circ}$  gefunden = 23.55, berechnet für  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + 4\text{H}_2\text{O} = 23.76$ ) wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Salzes im Vacuum erhalten. Das getrocknete Salz besitzt eine tiefblaurote Farbe, an feuchter Luft oder beim Liegen unter Wasser nimmt es sein Krystallwasser nur zum Theil wieder auf, und geht in ein purpurroth gefärbtes Salz mit 2 Molekülen Wasser (gefunden 13.44 und 13.52, berechnet 13.49 pCt. Wasser) über. Das gleiche purpurrothe Salz mit 2 Molekülen Wasser wird auch beim Fällen einer nicht zu verdünnten Kobaltoxydulsalzlösung mit korksäurem Natron bei gelindem Erwärmen erhalten. Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung des Kobaltsalzes auf dem kochenden Wasserbade scheidet sich dagegen das blaurote, wasserfreie Salz aus. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  1.16; bei  $18^{\circ}$  1.98 und in der Siedehitze nur 0.85 Theile wasserfreien Salzes. (Kobaltgehalt: gefunden = 25.73; berechnet für  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 25.54$  pCt.)

**Zinkoxydsalz** scheidet sich als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Zinksulfatlösung zu einer mässig concentrirten Lösung des korksauren Natrons oder Ammoniaks aus. 100 Theile Wasser lösen bei  $14^{\circ}$  0.041 Theile Salz. (Zinkgehalt: gefunden 27.50, berechnet für  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 27.42$  pCt.)

**Cadmiumsalz** wird wie das Zinksalz als schwerlöslicher, aus feinen Krystallblättchen bestehender Niederschlag durch Cadmiumsulfatlösung gefällt. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser. 100 Theile Wasser lösen bei  $17^{\circ}$  0.080 Theile wasserfreies Salz. (Gewichtsverlust bei  $110^{\circ} = 7.13$  pCt. berechnet für  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + \text{H}_2\text{O} = 5.9$  pCt. Cadmiumgehalt: gefunden 38.95 pCt.; berechnet für  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 39.45$  pCt.).

**Kupferoxydsalz** wird durch Fällen einer neutralen Lösung von korksaurem Alkali als pulveriger, blaugrüner Niederschlag mit 1 Molekül Wasser erhalten (Gewichtsverlust: gefunden 7.91 pCt.; berechnet für  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + \text{H}_2\text{O} = 7.10$  pCt.). Bei längerem Stehen unter Wasser verwandelt sich das frisch gefällte Salz unter Aufnahme von einem weiteren Molekül Wasser in tief ultramarinblau gefärbte Krystallkörper (Gewichtsverlust: gefunden 13.67 pCt.; berechnet für  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) + 2\text{H}_2\text{O} = 13.26$  pCt.). Beim Trocknen verliert das Salz alles Wasser und färbt sich dabei rein grün. Längere Zeit mit Wasser in Berührung, nimmt das getrocknete Salz gleichfalls wieder 2 Moleküle Wasser auf und geht in das ultramarinblau gefärbte Salz über. 100 Theile Wasser lösen bei  $16^{\circ}$  0.024 Theile wasserfreies Salz. (Kupfergehalt: gefunden 27.16 pCt.; berechnet für  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 26.93$  pCt.).

**Bleioxydsalz** wird durch Fällen von korksaurem Natron oder Ammoniak mit essigsaurem Blei als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten. 100 Theile Wasser lösen bei  $16^{\circ}$  0.008 Theile Salz (Bleigehalt: gefunden 54.41 und 54.52 pCt.; berechnet für  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 54.61$  pCt.).

**Silberoxydsalz** beim Fällen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, pulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei  $8^{\circ}$  0.0075 Theile Salz. (Silbergehalt: gefunden 55.10 pCt.; berechnet für  $\text{Ag}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 55.67$  pCt.).

**Quecksilberoxydsalz** bildet sich erst nach längerem Stehen und Erwärmen der mit Quecksilberchlorid versetzten Lösung von korksaurem Natron als wasserfreier, weisser, grob krystallinischer Niederschlag. 100 Theile Wasser lösen bei  $7.5^{\circ}$  0.012 Theile Salz. (Quecksilbergehalt: gefunden 53.71 pCt.; berechnet für  $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4) = 53.76$  pCt.).

**Quecksilberoxydulsalz** wurde als weisser, pulveriger, in Wasser gleichfalls sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten. Der-

selbe scheint jedoch etwas freie Säure einzuschliessen, wenigstens wurde bei mehreren Analysen stets ein beträchtlich geringerer Quecksilbergehalt gefunden.

Von besonderem Interesse für unsere vergleichenden Untersuchungen war noch die Darstellung des Korksäureäthylesters, über dessen Eigenschaften fast gar keine Angaben vorliegen.

Wir stellten denselben durch längere Digestion von 15 g Korksäure, gelöst in 25 g Alkohol, mit 25 g concentrirter Schwefelsäure dar; durch Einhalten dieses Verhältnisses erhält man, wie wir uns durch in verschiedener Weise abgeänderte Versuche überzeugt haben, die beste Ausbeute. Nach mehrmaligem Fraktioniren siedete der Ester zwischen 280—282° (uncorrigirt). Ein ganz constanter Siedepunkt war nicht zu erhalten, da immer eine, wenn auch unbedeutende Zersetzung unter Abscheidung von Säure eintritt. Durch verdünnte Natronlauge wird der Ester erst nach längerem Kochen verseift; Ammoniak wirkt nur sehr langsam auf den Ester ein; selbst nach mehrtägigem Erhitzen mit sehr concentrirtem, wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr fand nur eine sehr unvollständige Bildung von Korksäureamid statt, mit dessen näherer Untersuchung wir gegenwärtig noch beschäftigt sind.

Stuttgart, Mai 1880. Chem. Laborat. der tech. Hochschule.

**292. Peter Claesson und Henrik Berg: Ueber die Constitution der  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure.**

(Eingegangen am 8. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die  $\alpha$ -Toluoldisulfosäure wurde zuerst von Blomstrand<sup>1)</sup> dargestellt. Später wurde sie von verschiedenen Chemikern erhalten. Salze und andere Derivate sind besonders von P. Hakansson<sup>2)</sup> untersucht. Die Constitution konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Kalischmelze gab neben Isorcin und Salicylsäure kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure. Es war daher wahrscheinlich, dass es Toluolorthoparasulfosäure war.

Um die Constitution mit Sicherheit festzusetzen, haben wir die isomeren Toluolmonosulfosäuren nach der von dem einen von uns in Gemeinschaft mit K. Wallin<sup>3)</sup> angegebenen Methode dargestellt. Nachher haben wir in jede dieser Säuren noch eine Sulfongruppe eingeführt. Die bisher erhaltenen Resultate erlauben wir uns hier mitzutheilen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 717.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 1084.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1848.