

Mittheilungen aus Prof. Lieben's Laboratorium an der Universität zu Prag.

(Eingelaufen am 9. August 1873.)

(Der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung vom 24. Juli 1873.)

1. Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene Capronsäure;

von *Adolf Lieben*.

Die Untersuchungen Grillone's *) über die aus roher Gährungsbuttersäure abgeschiedene Capronsäure haben es wahrscheinlich gemacht, daß dieselbe identisch mit der von mir und Rossi synthetisch dargestellten normalen Capronsäure sei. Indessen hatte sich Grillone damals auf die Darstellung und Untersuchung des Baryum- und Calciumsalzes beschränkt und die freie Säure selbst, die freilich nur schwer ganz rein zu gewinnen ist, nicht weiter geprüft. Ich hielt daher ein weiteres Studium der Gährungscapronsäure sowohl zur Entscheidung der obigen Frage als auch als Grundlage zur Vergleichung der Capronsäuren verschiedenen Ursprungs für nothwendig und stellte, da die Siedepunkte bei der Vergleichung isomerer fetten Säuren und Alkohole besonders wichtig sind, aufser möglichst reiner Gährungscapronsäure auch deren Aether dar. Zugleich veranlafste ich Herrn Kottal, im hiesigen Laboratorium aufser dem bereits von Grillone dargestellten Calcium- und Baryumsalz noch einige andere Salze darzustellen und auf Krystallwassergehalt und Löslichkeit zu untersuchen.

*) Diese Annalen **165**, 132.

Die folgenden Untersuchungen haben trotz mancher nicht ganz aufgeklärten Abweichung mich in der Meinung bestärkt, daß die Gährungscaprönsäure mit der synthetischen normalen Säure identisch, sowie daß sie jedenfalls von der aus Gährungsamylalkohol dargestellten verschieden ist. Die folgende Zusammenstellung zeigt, worauf sich dieser Schlufs stützt und welche Abweichungen dabei beobachtet wurden.

	<i>Synth. normale Säure</i>	<i>Gährungssäure</i>	
Capron- säure	siedet bei 204,5-205° bei 738,5 MM. (Lieben und Rossi)	siedet bei 205° bei 746 MM. (Lieben)	
Aethyl- capronat	siedet bei 165,5-166° bei 735,8 MM. (Lieben und Rossi)	siedet bei 166,9-167,3° bei 738 MM. (Lieben)	
Calcium- capronat	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten 2,70 Theile wasserfreies Salz (Lieben und Rossi)	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 100 Theile der bei 21—22° gesättigten Lösung enthalten 4,4 Th. wasserfreies Salz (Grillone)	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ 100 Th. der bei 19,5° gesättigten Lösung enthalten 2,75 Th. wasserfreies Salz (Kottal)
Baryum- capronat	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ 100 Th. der bei 18,5° gesättigten Lösung enthalten 8,49 Theile wasserfreies Salz (Lieben und Rossi)	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ 100 Theile der bei 21 - 22° gesättigten Lösung enthalten 8,3 Th. wasserfreies Salz (Grillone)	$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 100 Th. der bei 23° gesättigten Lösung enthalten 11,53 Th. wasserfreies Salz (Kottal)

Woran es liegt, daß das von Kottal aus Gährungscaprönsäure dargestellte Baryumsalz eine andere Zusammensetzung (in Bezug auf Krystallwasser) und eine etwas andere Löslichkeit als das von Grillone dargestellte Salz zeigt, ist vorläufig nicht klar, ebensowenig wie die Ursache der von Grillone und Kottal etwas verschieden gefundenen Löslichkeit des Calciumsalzes. Doch muß hervorgehoben werden, daß die Zusammensetzung des gährungscaprönsauren Calciums stets gleich der des normalcaprönsauren gefunden

wurde, daß Kottal's Löslichkeitsbestimmung ebenfalls dazu stimmt und daß andererseits Grillone's Angaben über Zusammensetzung und Löslichkeit des Gährungscapronsäuren Baryums vollständig mit meinen und Rossi's Beobachtungen über das normale Capronat übereinstimmen. Auch die bei drei verschiedenen Temperaturen beobachteten specifischen Gewichte des Gährungscapronsäureäthers fallen mit den für den Aether der normalen Capronsäure gefundenen zusammen. Ich betrachte es ferner als wahrscheinlich, daß die in den Fetten enthaltene Capronsäure die normale Säure sei; dafür spricht die annähernde Uebereinstimmung der einst von Chevreul am Calcium-, Baryum- und Strontiumsals ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen mit den an den entsprechenden Salzen der synthetischen normalen und der Gährungscapronsäure gemachten Beobachtungen. Daß ich auch die von Franchimont und Zincke aus Heracleumöl erhaltene Capronsäure für normale Säure zu halten geneigt bin, habe ich schon früher ausgesprochen.

Ich gehe nun zur Darlegung der experimentellen Resultate über.

Aus käuflicher Gährungsbuttersäure wurde durch fractionirte Destillation, wiederholtes Waschen der über 180° siedenden Partie jedesmal mit dem sechsfachen Volum Wasser (um Buttersäure zu entfernen) und dann neuerdings aufgenommene fractionirte Destillation Capronsäure dargestellt. Ich überzeugte mich bei dieser Gelegenheit, daß sehr kleine Mengen von noch höher siedenden und kohlenstoffreicheren Säuren zugegen sind, und dieser Umstand trägt wesentlich dazu bei, die Reindarstellung der Capronsäure auch durch oft wiederholte fractionirte Destillation zu erschweren. Auch die Siedepunktsbestimmung wird dadurch, daß eine vollständig scharfe Trennung der Capronsäure von den niedriger und von den höher siedenden Säuren sich kaum erreichen läßt, etwas minder zu-

verlässig. Ich fand als Mittel mehrerer mit zwei verschiedenen Thermometern, für die ich Correctionstabellen entworfen hatte, ausgeführten Bestimmungen den Siedepunkt 205° unter dem auf 0° reducirten Druck 746 MM., wobei die für den herausragenden Quecksilberfaden angebrachten Correctionen 4 bis 5° betragen. Die einzelnen Bestimmungen wichen innerhalb der Grenzen eines Grades von einander ab *).

*) Ich glaube, daß man bei so hohen Temperaturen mit Siedepunktsbestimmungen, die auch nur auf 1° genau sind, im Allgemeinen zufrieden sein muß und daß bei weitem die meisten der vorhandenen Bestimmungen keineswegs auf 1° zuverlässig sind. Wendet man, wie das so oft geschieht, uncontrolirte oder nur für die Fundamentalpunkte controlirte Thermometer an, so ist man dadurch allein, auch bei tadelloser Ausführung des Versuchs und Anwendung aller sonstigen Cautelen, der Gefahr ausgesetzt, Fehler von mehreren Graden zu begehen. (Bei etwa 260° beträgt der aus dem ungleichen Volum der gleichen Gradezahl entspringende Fehler bei den käuflichen Thermometern häufig 5 und selbst 10° ; gewöhnlich verengt sich das Lumen der Thermometer nach oben.) Aber selbst wenn man durch Verschiebung eines Quecksilberfadens das Thermometer calibriert, die Fundamentalpunkte bestimmt und eine Correctionstabelle entworfen hat, so läßt sich bei über 200° liegenden Temperaturen ein sehr hoher Grad von Genauigkeit doch nicht erreichen. Weder ist die Correctionstabelle absolut genau, noch läßt sich die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden mit vollständiger Genauigkeit machen; wenn nun jede dieser Correctionen mehrere Grade beträgt, wie es bei hohen Temperaturen meistens der Fall ist, so ergibt sich eine ziemlich erhebliche Unsicherheit. Zieht man weiter in Betracht, daß durch von selbst eintretende Aenderung des Gefäßvolums die Fundamentalpunkte sich verschieben und daß derlei Verschiebungen (etwa um $\frac{1}{2}^{\circ}$) mitunter sehr plötzlich während eines Experimentes eintreten können (was auch wieder bei höheren Temperaturen viel leichter als bei niedrigeren stattfindet), so wird man die am Eingang dieser Note hingestellte Bemerkung wohl gerechtfertigt finden. Ueberhaupt scheint mir die Genauigkeit der Thermometer, namentlich von Chemikern, oft überschätzt zu werden. Zur Vermeidung von Selbsttäuschungen über den Grad der erreichten Genauigkeit würde es sich empfehlen, bei Bestimmung besonders von hochgelegenen Siedepunkten 2 oder 3 verschiedene Thermometer in Anwendung zu bringen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat :

0,4712 Grm. gaben 1,0751 CO_2 und 0,4524 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
Kohlenstoff	62,22	62,07
Wasserstoff	10,66	10,34
Sauerstoff	—	27,59.

Die Gährungscapronsäure erwies sich als optisch vollkommen inactiv. Für das specifische Gewicht bezogen auf Wasser von gleichen Temperaturen wurde gefunden :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,9438	0,928	0,9164.

Diese Zahlen sind circa um 1 in der dritten Decimale kleiner als ich früher für die synthetische normale Capronsäure gefunden habe. Die Differenz, wenn auch klein, ist jedenfalls gröfser als die Versuchsfehler ; doch glaube ich nicht daraus schliessen zu müssen, dafs hier eine isomere Säure vorliegt, sondern möchte eher glauben, dafs Unreinheit des Präparates an der Verschiedenheit schuld sei, und zwar bietet die synthetisch dargestellte Capronsäure gröfsere Garantien der Reinheit, als die durch fractionirte Destillation abgeschiedene Gährungscapronsäure.

Aethylcapronat. — Zur Darstellung desselben wurden 11 Grm. der analysirten Säure mit 11 Grm. Alkohol à 99 pC. gemischt und 5,5 Grm. concentrirter Schwefelsäure allmählig einfliefsen lassen. Es trat Erwärmung doch keine Färbung ein und es bildeten sich fast sogleich zwei Schichten. Ich liefs nun bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen, entfernte dann die untere Schicht, wusch die obere Aetherschicht successive mit alkalischem dann mit reinem Wasser und trocknete sie mit Chlorcalcium. Ihr Gewicht in trockenem Zustande betrug 12,5 Grm. (anstatt theoretisch 13,65 Grm.) ; sie bestand, wie die Destillation zeigte, bei der alsbald ein nahezu constant siedendes Product erhalten wurde, fast ganz aus reinem

Capronsäureäther. Die Analyse gab folgende, mit der Formel $C_2H_5C_6H_{11}O_2$ übereinstimmende Resultate.

I. 0,3517 Grm. gaben 0,8592 CO_2 und 0,3602 H_2O .

II. 0,3637 Grm. gaben 0,8901 CO_2 und 0,3773 H_2O .

In 100 Theilen :

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Kohlenstoff	66,63	66,74	66,67
Wasserstoff	11,38	11,52	11,11
Sauerstoff	—	—	22,22.

Der Siedepunkt des Capronsäureäthers wurde bei 166,9 bis 167,3° unter dem auf 0° reducirten Druck von 738 MM. gefunden, wobei die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden 3,5° betrug. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes im Vergleich zu Wasser von denselben Temperaturen gab folgende Werthe :

Temperatur	0°	20°	40°
Spec. Gewicht	0,8898	0,8728	0,8596.

Diese Zahlen stimmen mit den früher für das specifische Gewicht des aus synthetisch erzeugter normaler Capronsäure bereiteten Aethers gefundenen fast vollständig überein und liefern somit ein weiteres Argument für die Identität der Gährungs- und der Normalcapronsäure.

Da die für das specifische Gewicht der Gährungscapronsäure erhaltenen Werthe minder gut stimmten, was, wie ich schon oben bemerkte, wohl nur in der Unreinheit der Säure seinen Grund hat, auch der Siedepunkt der Säure minder constant war als der des Aethers; so dürfte es in Zukunft zur Darstellung reiner Gährungscapronsäure empfehlenswerth sein, die durch Waschen und fractionirte Destillation möglichst gereinigte Säure in Aether überzuführen und aus dem durch fractionirte Destillation leicht rein zu erhaltenden Aether die Säure wieder abzuscheiden.