

Über die Oxydation normaler fetter Säuren

von

Robert Margulies.

Aus dem k. k. Universitäts-Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben
in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1894.)

Für die Erforschung der Constitution organischer Verbindungen wird häufig von der Oxydation Gebrauch gemacht und dabei sehr oft das Auftreten fetter Säuren, besonders der niedrigen Glieder der Reihe, beobachtet. Will man aus solchen Beobachtungen Schlüsse ziehen, so drängt sich vor Allem die Frage auf, ob die erhaltenen fetten Säuren unmittelbare Producte der Oxydation sind, oder ob sie aus höheren fetten Säuren, die die unmittelbaren Producte der Oxydation wären, erst secundär durch weitere Oxydation entstanden sein können. Zur Beantwortung dieser Frage, die eine genaue Kenntniss des Verhaltens der fetten Säuren gegen oxydirende Agentien verschiedener Art voraussetzt, liegen nicht wenige Angaben in der chemischen Literatur vor.¹ Gleichwohl bleibt noch manche Lücke (z. B. über das Verhalten der Propionsäure gegen oxydirende Agentien) und liegen einzelne Widersprüche vor, die eine Revision wünschenswerth machen. Dazu kommt, dass in vielen Fällen aus den vorhandenen Angaben nicht zu entnehmen ist, ob die Säuren, deren Oxydation untersucht wurde, völlig rein waren;

¹ Berthelot (Ann. Suppl., VI, 181); Lossen (Ann., 148, S. 174); Richard Meyer (Ann., 219, S. 241); Matteucci (Ann. de ch. et phys., [2], 52, p. 134); Veiel (Ann., 148, S. 164); Chapman und Thorp (Ann., 142, p. 162); Danesi (Ber., 12, S. 2366); Popoff (Ann., 161, S. 291); Salzer (Ber., 21, S. 1911); Grünzweig (Ann., 162, S. 200); Hecht (Ber., 11, S. 1053); Erlenmeyer, Sigel und Belli (Ann., 180, S. 207); Dessaignes (Ann., 74, p. 361); Claus (Ann., 141, S. 73); Erlenmeyer, Sigel und Belli (Ber., 10, S. 636).

ob nicht Säuren, die als in sehr kleiner Menge erhaltene Oxydationsproducte angeführt werden, vielleicht als Verunreinigungen in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Ja, man könnte mit Rücksicht auf die anerkannt schwere Angreifbarkeit mancher Säuren, wie z. B. der Essigsäure, dem Gedanken Raum geben, dass vielleicht die Wirkung der oxydirenden Agentien sich nur auf die begleitenden Verunreinigungen der Säure erstreckt hat.

Mit Rücksicht auf diese Umstände forderte mich Herr Hofrath Prof. Lieben auf, unter Anwendung von möglichst reinen Materialien einige Oxydationsversuche bei Säuren der Fettsäurereihe vorzunehmen. Ich werde die genauere Beschreibung meiner Versuche in einer demnächst zu veröffentlichenden Dissertationsarbeit geben, und möchte hier nur kurz die erlangten Resultate mittheilen. Meine Versuche beziehen sich auf Essigsäure, Propionsäure, Normal-Buttersäure und Normal-Heptylsäure. Die Reinheit der in Untersuchung gezogenen Säuren wurde durch Bestimmung des Siedepunktes, ferner mit Hilfe der Methode der fractionirten Sättigung festgestellt; es wurde nämlich zunächst die ganze Säuremenge mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodann $\frac{1}{20}$ der Säure mit Schwefelsäure freigemacht und destillirt, hierauf die Hauptmenge ($= \frac{18}{20}$), und schliesslich eine Endfraction, wieder gleich $\frac{1}{20}$. Von der ersten und letzten Fraction wurden Silbersalze dargestellt, deren Silbergehalte dem für die untersuchte Säure berechneten genau entsprachen.

Als oxydirendes Agens wurde Kaliumpermanganat, einerseits in durch Schwefelsäure saurer, andererseits in durch Natriumcarbonat alkalischer Lösung verwendet. In einem Falle (bei der Buttersäure) wurde ausserdem auch die Wirkung von Natriumsuperoxyd untersucht. Die letztere Reaction wurde in der Kälte, die Einwirkung des Kaliumpermanganates stets im siedenden Wasserbad vorgenommen. In allen Fällen ohne Ausnahme erfolgte Einwirkung und wurde bei Anwendung von Permanganat Braunstein ausgeschieden. Dabei ergab sich, dass Essigsäure am schwersten und langsamsten, die übrigen normalen Säuren um so leichter angegriffen wurden, je höher ihr Moleculargewicht ist. Während der Einwirkung war immer

Gasentwicklung zu beobachten, die wohl hauptsächlich durch Bildung von Kohlensäure bewirkt wurde, welche letztere auch durch Barytwasser nachgewiesen werden konnte.

Bei der Oxydation der Essigsäure mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von überschüssiger Sodalösung konnte neben unveränderter Essigsäure nur Kohlensäure und Oxalsäure nachgewiesen werden, vielleicht auch Spuren von Ameisensäure, während bei Gegenwart von Schwefelsäure, also in saurer Lösung, kein anderes Oxydationsproduct als Kohlensäure aufgefunden wurde.

Propionsäure mit überschüssiger Soda und Permanganat oxydiert lieferte gleichfalls Oxalsäure, während sie bei Gegenwart von Schwefelsäure keine Oxalsäure, dagegen aber Essigsäure als Oxydationsproduct ergab.

Normale Buttersäure, mit überschüssiger Soda und Permanganat behandelt, lieferte als Oxydationsproducte Oxalsäure und Essigsäure; in schwefelsaurer Permanganatlösung keine Oxalsäure, wohl aber Essigsäure. Propionsäure konnte nicht aufgefunden werden, doch kann bei der Schwierigkeit des Nachweises kleiner Mengen dieser Säure neben Buttersäure und Essigsäure nicht mit voller Sicherheit behauptet werden, dass nicht Spuren davon entstehen. Bei der in der Kälte vorgenommenen Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Buttersäure wurde Essigsäure und etwas Ameisensäure, dagegen keine Oxalsäure erhalten.

Normale Heptylsäure lieferte bei der Oxydation mit Soda und Permanganat Oxalsäure und Essigsäure, sowie Ameisensäure; bei Oxydation mit Permanganat und Schwefelsäure Essigsäure und Spuren von Ameisensäure. Ob durch den bei der Oxydation erfolgenden Abbau auch die zwischen Heptylsäure und Essigsäure liegenden Säuren entstehen, vermag ich vorläufig nicht mit Sicherheit anzugeben, doch sprechen meine Versuche nicht dafür.
