

Je 12 g Kaliumlinolat werden mit der berechneten Menge α, α -Dichlorhydrin (= 2,4 g) unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes am Rückflußkühler in einem Metallbad unter häufigem Umschwenken auf 120–140° erhitzt. Das Kaliumlinolat schmilzt dabei allmählich und geht in Lösung. Das Reaktionsprodukt wird in niedrig siedendem Ligroin oder in Äther aufgenommen und die Lösung vom Chlorkalium und unverbrauchtem Kaliumlinolat filtriert. Das Filtrat zeigt eine geringe Trübung, verursacht durch das mitgerissene, fein verteilte Kaliumlinolat; es wird zweimal mit ein wenig kaltem Wasser geschüttelt, um das Dilinolein vom Dichlorhydrin und Kaliumlinolat zu befreien. Dieses Waschen muß sehr rasch vor sich gehen, da das Dilinolein gegen Wasser empfindlich zu sein scheint, und wenn die Lösung etwas länger damit in Berührung bleibt, schwach saure Reaktion erhält.

Die ätherische Lösung wird nun mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, nach 12 stündigem Stehen filtriert und der Äther abdestilliert. Das auf diesem Wege erhaltene α, α -Dilinolein stellt ein helles Öl von neutraler Reaktion dar. Es ist bis auf kaum nachweisbare Spuren von halogenhaltiger Substanz rein.

0,2331 g Substanz verbrauchen 28,85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Hüb-
scher Jodlösung,

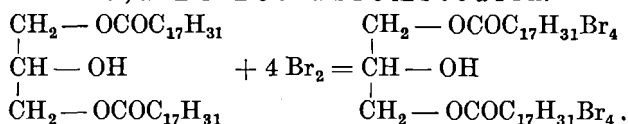
0,7552 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 4,85ccm
 $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

0,1948 g Substanz gaben 0,5434 g CO₂ und 0,1995 g H₂O.

$C_{39}H_{68}O_5$:	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	164,83	157,1
Verseifungszahl	182,4	180,30
C	75,97%	76,07%
H	11,04%	11,46%

Das Dilinolein sollte durch Überführung in das Octobromid charakterisiert werden:

Überführung des α, α -Dilinoleins in
 α, α -Di-Tetrabromstearin.



Zu 11 g α, α -Dilinolein, in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurde eine Lösung von 11,5 g Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Umrühren und starker Kühlung tropfenweise zufließen gelassen. Die Temperatur stieg während der ganzen Reaktionsdauer nicht über – 5°. Eine Bromwasserstoffentwicklung konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Auch sonst verlief die Bromanlagerung anscheinend glatt, indem erst nach Zugabe des letzten Kubikzentimeters Bromlösung, die durch einen kleinen Bromüberschuß bedingte Färbung des Reaktionsgemisches auftrat.

Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs blieb ein mißfarbiges Produkt von halbfester Konsistenz zurück. Der feste Anteil desselben konnte durch Digerieren mit mäßig (ca. 50°) warmem Alkohol, in dem er sich löste, von der Hauptmenge, einem dicken, dunkelfarbigem Öl abgetrennt werden. Er wurde durch weiteres Digerieren und Umkrystallisieren von der flüssigen Beimengung vollständig befreit und erwies sich bei der Analyse als das gesuchte Di-Tetrabromstearin.

0,1725 g Substanz gaben 0,2051 g AgBr.

$C_{39}H_{68}O_5Br_4$: . . Brom: Ber. 50,9 Gef. 50,5.

Die Verbindung bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 71° schmilzt; der Schmelzpunkt stimmt mit dem eines auf anderem Wege (siehe unten) erhaltenen Präparates von Ditetrabromstearin überein. Die Substanz war demnach rein, aber die Ausbeute sehr gering, kaum 10% der Theorie; das Hauptprodukt der Reaktion bildete das oben erwähnte dickflüssige Öl, das leider nicht in reinem Zustand erhalten — bzw. nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. Es war neutral, vollkommen gesättigt, konnte auch kaum Bromsubstitutionsprodukte enthalten, da bei der Einwirkung des Broms auf das Dilinolein kein Bromwasserstoffaustritt erfolgte — es sei denn, daß etwa entbundener Bromwasserstoff sofort addiert wurde. Vielleicht lag ein

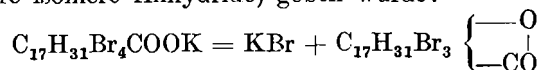
isomeres Ditetrabromstearin vor oder ein Gemenge von Stereoisomeren.

Die schlechten Ausbeuten bei der Synthese des Dilinoleins aus Dichlorhydrin und Kaliumlinolat veranlaßte uns, die Darstellung dieser Verbindung auf einem anderen Wege zu versuchen. Dabei lag es nahe, statt von der so leicht veränderlichen Linolsäure selbst, von ihrem Tetrabromid — d. h. von dessen Kaliumsalz — auszugehen. Wir wollten diese Verbindung durch Einwirkung von α, α -Dichlorhydrin in Ditetrabromstearin überführen und dieses durch Entbromung in das Dilinolein verwandeln.

Reaktionsfolge:

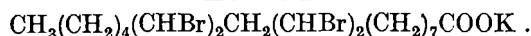
- $C_{17}H_{31}Br_4COOH \rightarrow C_{17}H_{31}Br_4COOK$
- $2C_{17}H_{31}Br_4COOK + C_3H_5(OH)Cl_2$
 $= 2KCl + C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{31}Br_4)_2$
- $C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{31}Br_4)_2 - 8Br$
 $= C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{31})_2$

Es schien allerdings a priori leicht möglich, wenn nicht sogar wahrscheinlich, daß das tetrabromstearinsäure Kalium unter den Reaktionsbedingungen statt in der gewünschten Richtung, intramolekular unter Abspaltung von Bromkalium reagieren und ein Tribromoxystearinsäureanhydrid (oder mehrere isomere Anhydride) geben würde:



Immerhin mußte das Experiment entscheiden; wir bereiteten uns für diesen Zweck das Kaliumsalz des Linolsäuretetrabromids und aus diesem das entsprechende Diglycerid auf folgende Weise:

9, 10—12, 13-Tetrabromstearinsäures
Kalium.



10 g Linolsäuretetrabromid werden in Alkohol-Äther gelöst und mit einem kleinen Überschuß von halbnormaler alkoholischer Kalilauge behandelt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Salz ist ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 171°, löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0,1256 g Substanz gaben 0,1470 g AgBr
0,4984 g Substanz gaben 0,0694 g K₂SO₄.

$C_{18}H_{31}Br_4O_2K$:	Berechnet	Gefunden
Br	50,18%	49,80%
K	6,14	6,25.

(Schluß folgt.)

Zur Ölhärtung in Gegenwart von Nickelborat.

Von H. SCHÖNFELD, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 4./1. 1916.)

In einer Abhandlung über die „Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen durch katalytische Absorption“ (Angew. Chemie 28, I, 365 [1915]) wurde von Prof. Dr. E. Bosshard und Dr. E. Fischli die Ansicht ausgesprochen, daß die katalytische Wirkung von Nickelborat, NiB₂O₄, bei der Hydrogenisation von Ölen erst nach erfolgter Zersetzung des Nickelsalzes zustande komme.

Der mir inzwischen durch Herrn Dr. Fischli freundlichst zugesandten Dissertation entnehme ich folgendes. Die Feststellung über die Zersetzung des Nickelborates bei der Fetthärtung stützt sich auf folgenden Versuch: 100 g Ölsäure wurden unter Zusatz von 3 g Nickelborat-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff während 3 Stunden auf 250° erhitzt. Die Jodzahl sank nur auf 75. Der Katalysator enthielt nach erfolgter Härtung 25,4% metallisches Nickel und 74,6% NiO. Borsäure konnte im Katalysator nicht mehr nachgewiesen werden. Der Ni-Gehalt der Ölsäure betrug 0,03%.

Zu diesem Versuche möchte ich folgendes bemerken. Daß Nickelborat durch freie Fettsäuren angegriffen wird, war

mir längst bekannt; ich habe bereits (Seifensieder-Ztg. 41, 945 [1914]; Angew. Chem. 27, II, 601 [1914]) darauf hingewiesen, daß sich das Borat mit der im Neutralfett stets vorhandenen freien Fettsäure teilweise nach der Formel: $\text{NiB}_2\text{O}_4 + 2\text{HOOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33} = \text{Ni}(\text{OOC} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33})_2 + \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Der zu niedrige Borsäuregehalt in den zur Fethärtung verwendeten Katalysatoren wurde auf diese Reaktion zurückgeführt. Auch konnte ich die Gegenwart von fettsaurem Nickel im Katalysator nachweisen.

Daß diese Reaktion bei Verwendung reiner Fettsäuren (Ölsäure) einen quantitativen Verlauf nehmen wird, war nach diesen Beobachtungen vorauszu sehen. Meine Angaben über das Verhalten von Nickelborat bei der Ölhärtung beziehen sich auf Neutralfette, auf Fettsäureester und nicht auf freie Fettsäuren. Der Ölsäurehärtungsversuch von Prof. B o s s h a r d und Dr. F i s c h l i wurde demnach nicht in Gegenwart von NiB_2O_4 , sondern unter Verwendung eines Gemisches von Nickeloxydul, von (durch Reduktion erhaltenem) Nickel und von freier Borsäure durchgeführt. Selbstverständlich können die Eigenschaften dieses Gemenges nicht mit denjenigen des Nickelborates verglichen werden.

Die Schlußfolgerung, Nickelborat wirke erst nach erfolgter Zersetzung wasserstoffübertragend, ist also nicht gerechtfertigt. Das Gegenteil wird durch den Ölsäurehärtungsversuch bewiesen: Mit zunehmender Zersetzung des Nickelborates nimmt die Aktivität des Katalysators ab. Neutralfette werden durch NiB_2O_4 bei Temperaturen von $170-180^\circ$ glatt gehärtet, während die Wasserstoffanlagerung an freie Fettsäuren, infolge der Spaltung in $\text{NiO} + \text{Ni}$ und in B_2O_3 , schwierig vor sich geht.

Der verhältnismäßig hohe Nickelgehalt der mittels NiB_2O_4 gehärteten Ölsäure ist in gleicher Weise auf die Reaktion zwischen dem Nickelsalz und der Ölsäure zurückzuführen. In unzähligen Fällen habe ich feststellen können, daß mit Ni bzw. mit Oxyd (das Verfahren war mir nicht in allen Fällen bekannt) reduzierte Neutralfette (insbesondere gehärtete Trane) bereits bei der qualitativen Untersuchung einen viel stärkeren Niederschlag mit Dimethylglyoxim liefern, als die mit Borat gehärteten Fette. (Ich habe allerdings auch reine Hartfette untersucht, in welchen erst bei Verwendung von über 100 g Fett Ni nachgewiesen werden konnte.)

Durch die Ergebnisse der Versuche von Prof. B o s s h a r d und Dr. F i s c h l i werden also meine Beobachtungen über das Verhalten des Nickelborates bei der Fethärtung eher gestützt als widerlegt. [A. 2.]

Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen.

(Eingeg. 30./12. 1915.)

Aus dem Felde beurlaubt, werde ich auf die Entgegnung von F. V. K a l l a b (Angew. Chem. 27, I, 632 [1914]) auf eine von mir veröffentlichte Richtigstellung betr. seinen Farbenanalysator aufmerksam gemacht. Der genannte Herr kommt dabei auf Nebensächlichkeiten, welche mit der Brauchbarkeit seines Apparates kaum zu tun haben, in denen aber für mich der Vorwurf liegt, meine Doktorarbeit nicht selbständig und nicht sachgemäß ausgeführt zu haben. Obwohl die Beurteilung meiner Doktorarbeit von berufenerer Seite, als es F. V. K a l l a b ist, erfolgt ist, muß ich den öffentlichen

und persönlichen Vorwurf auf das bestmögliche zurückweisen. Die Unterweisung und Ausführung von Bestimmungen durch den Erfinder habe ich in der Dissertation ausdrücklich dankend anerkannt. Darüber hinaus muß ich seine Mitwirkung jedoch zurückweisen und feststellen, daß ich zuerst allein mit dem älteren Modell, dann nahezu 2 Tage mit dem verbesserten beim Erfinder und 1912 an der Hochschule mit dem gleichen arbeitete. Ist der Apparat brauchbar, so muß die Zeit von 2 Tagen für 50 Bestimmungen wohl ausreichen. Auch bei schwierigeren Bestimmungen, als es die meist sekundären Mischungen von K a l l a b'sche Normaltöne darstellenden und dabei voneinander stark verschiedenen Ausfärbungen der untersuchten Pyridinfarbstoffe sind, müssen befriedigendere Resultate erzielt werden, was aber nicht der Fall ist. Selbst bei meiner Arbeit sind häufig zahlenmäßige Angaben von Mischönen nicht möglich, sodaß Ausdrücke wie „Spur Blau“ usw. benutzt werden müssen.

Die mangelhafte Ausfärbung, welche mir vorgeworfen wird, ist in meiner Dissertation und der späteren Veröffentlichung (J. prakt. Chem. 193 [N. F. 85], 353 [1912]; Angew. Chem. 25, 2392 [1912]) begründet mit der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Farbstoffe, sie ergibt aber nur Unterschiede von helleren und dunkleren Tönen. Mit dem K a l l a b'schen Apparat findet man aber unter verschiedenen Beleuchtungsverhältnissen verschiedene Werte auch von durchaus gleichmäßig gefärbten Stücken, wie bei Verwendung von Ausfärbungen der bekannten Farbenfabriken.

Die Behauptung K a l l a b's, daß ich zur Vollendung meiner Dissertation, in welcher in üblicher Weise Absorptionskurven von Farbstoffen zur Frage des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution verwendet wurden, seiner Bestimmungen dringend bedurft hätte, erscheint wohl jedem Kenner des Gebietes ohne weiteres absurd. Schon lange vorher und ebenso nachher sind ohne den K a l l a b'schen Apparat die wichtigsten Entdeckungen gemacht worden auf einem Gebiet, zu dem meine Arbeit nur einen winzigen Beitrag darstellt, deren unwesentlichster Teil die Benutzung des K a l l a b'schen Apparates war. Ich kann aber auch versichern, daß ich zur Benutzung des K a l l a b'schen Systems nur auf dringendes Zureden des Erfinders gelegentlich der Frankfurter Hauptversammlung bereit war, weil dieser mich dringend bat, seinen „im Unterricht bereits bewährten Apparat“ auch in die Wissenschaft einzuführen.

K a l l a b lenkt mit seiner Veröffentlichung von der Hauptsache ab: Wie früher schon von anderer Seite (z. B. R. L. v. K l e m p e r e r, Hauptversammlung Freiburg 1912) wurde von K r a i s auf Mängel des K a l l a b'schen Apparates (Angew. Chem. 27, I, 29 [1914]) hingewiesen. Dagegen suchte sich K a l l a b durch einen aus dem Zusammenhang gerissenen Satz meiner Dissertation zu verteidigen, wogegen ich Verwahrung einlegte, da ich K r a i s' Ansicht teile. Da nun K a l l a b bei mir keine Hilfe findet, sucht er durch irrige Angaben mein Urteil, das er selbst herangezogen hat, als unmaßgeblich hinstellen. Das Verfahren des Herrn erledigt sich demnach für diejenigen, die die Angelegenheit von Anfang verfolgten, von selbst.

Auf weitere Entgegnungen beabsichtige ich nicht mehr zu antworten.

Reichenbach (O.-L.).

Dr. G. A. B e c k e r.

[A. 154.]