

Über Erukasäure und deren Anhydrid.

Von D. HOLDE und C. WILKE.

I. Tell.

(Eingeg. 11./2. 1922.)

1. Reine Erukasäure: Zur Herstellung des bisher noch nicht rein gewonnenen Erukasäureanhydrids ($C_{22}H_{41}O_2$) bedurften wir reiner Erukasäure. Wir mußten uns aber überzeugen, daß diese in dem fetten Öl der Cruciferen in beträchtlicher Menge vorkommende Säure, die auch das Ausgangsmaterial für das Sajodin (jodbeheinsaures Calcium) von E. Fischer darstellt, bisher kaum genügend rein aus diesem Öl gewonnen sein dürfte. Die benutzten Herstellungsmethoden ließen noch erhebliche Mengen der im Rüböl neben den ungesättigten Säuren und Stearinsäure vorkommenden Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ (bis zu 1,4%) und anderer noch höher schmelzender gesättigter Säuren in der gereinigten Erukasäure zurück. Dies würde natürlich bei der Sajodinerstellung nicht belangreich sein, da Behensäure selbst eine der höher schmelzenden gesättigten Säuren ist, die im Rüböl wahrscheinlich vorkommen und auch kleine Beimengungen von arachinsäurem Calcium die therapeutische Wirkung des jodbeheinsäuren Calciums kaum beeinträchtigen dürften. Außer der Behensäure dürften aber noch höher molekulare gesättigte Säuren nach den unten mitgeteilten Befunden im Rüböl vorkommen, so daß sich in der nach den bisherigen Methoden aus dem Rüböl gewonnenen Erukasäure bis gegen 5% hochmolekularer gesättigter Säuren anreichern konnten. Daß diese Verunreinigung bisher nicht genügend erkannt wurde, lag daran, daß die in Frage kommenden Autoren¹⁾ sich bei der Kennzeichnung der Reinheit der dargestellten Säure mit Elementaranalyse und Schmelzpunkt begnügten, diese Kriterien aber bei der ähnlichen Elementarzusammensetzung von Eruka- und Arachinsäure und der kaum merklichen Veränderung des normalen Schmelzpunktes der Erukasäure durch jene Beimengungen zur Feststellung der letzteren nicht ausreichten.

Auch die späterhin von A. Grün und Janko²⁾ vorgenommene Darstellung der Erukasäure über die fraktioniert im Vakuum gereinigten Rübölsäuremethylester, welche gemäß der gefundenen Verseifungszahl 159 als reines Ausgangsmaterial für die aus ihnen durch Verseifung und nachheriges Umkristallisieren aus Alkohol bis zum normalen Schmelzpunkt + 34° gewonnene Erukasäure dienten, dürfte, wie auch unsere Versuche zeigten, die Erzielung einer von höher schmelzenden gesättigten Säuren ganz freien Erukasäure nicht sicher gewährleisten.

Denn 352,35 g Erukasäuremethylester $C_{22}H_{41}O_2 \cdot CH_3$ und 328,35 g Arachinsäuremethylester $C_{20}H_{39}O_2 \cdot CH_3$ verbrauchen je 56,11 g KOH, entsprechend einer Verseifungszahl des ersteren von 159,24 und des letzteren von 170,88. Hieraus berechnet sich die Verseifungszahl einer Mischung des ersteren mit 5% Arachinsäureester zu 159,82.

Eine Methode zur Darstellung der reinen Säure wurde schließlich durch fraktioniertes Fällen der nach modifizierten bekannten Methoden vorgereinigten Säure mittels Lithiumacetat, das zuerst von Meyer und Beer³⁾ zur Abtrennung der gesättigten Säure $C_{17}H_{34}O_2$ aus den festen gesättigten Säuren des Daturöls benutzt worden war, gefunden.

So gelang es, aus Erukasäure, welche durch kein anderes Reinigungsverfahren von etwa 5% gesättigter hochschmelzender Säuren befreit werden konnte und immer wieder die Jodzahl 70—71 zeigte, diese Säuren genügend herauszufällen und eine Erukasäure von fast völlig normaler Jodzahl 74,3 und Verseifungszahl oder Molekulargewicht zu erhalten.

Als einzig sichere Methode, die Abwesenheit gesättigter Säuren in der dargestellten Erukasäure festzustellen, erkannten wir die Bestimmung der Halogenaufnahme, ausgedrückt als prozentige Jodaufnahme (Jodzahl) bei der Einwirkung von Bromjod nach Hanus⁴⁾, welche bei reiner Erukasäure mit genügender Annäherung (74,1 und 74,3) der theoretischen Jodzahl 75,1 entsprach, während schon 4% Beimengung gesättigter Säuren (Jodzahl 0) die Jodzahl auf 72,1 herabdrückten.

2. Erukasäureanhydrid: Aus der so genügend rein gewonnenen Erukasäure wurde alsdann mittels Essigsäureanhydrid im Druckrohr nach Albitzky unter den von D. Holde und J. Tacke⁵⁾ beschrie-

benen Modalitäten das Erukasäureanhydrid in ziemlich guter Ausbeute (97,3% Rohprodukt, 84,5% Endprodukt) gewonnen und durch Umkristallisieren aus abs. Alkohol gereinigt. Es wurde so ein bei 46—46,5 schmelzendes, gut kristallisierendes Anhydrid vom Molekulargewicht 670,5 und 666,6 (Theorie 658,7), mit Jodzahl 76,4 und 76,2 (Theorie 77,05) und auf die Theorie stimmender Elementaranalyse erhalten, das gegen $1/10$ -n. alkoholische Lauge, aber auch gegen Pyridin und Alkohol, sowie gegen kochenden absoluten Alkohol die von den letztgenannten Autoren bei anderen höheren Anhydriden gegenüber $1/10$ -n. alkoholischer Lauge festgestellte hälftige Umsetzung zeigte und gegen wässrige $1/10$ -n. Lauge und starke Salzsäure (25%) sehr widerstandsfähig war, durch siedendes Wasser und Wasserdampf indessen völlig in Erukasäure vom Schmelzpunkt 33° umgesetzt wurde.

Die im vorstehenden kurz zusammengefaßten Arbeiten, über die wir weiterhin an dieser Stelle ausführlicher berichten werden, wurden mit Unterstützung der Wissenschaftlichen Zentrale für Öl- und Fettforschung E. V. ausgeführt, der wir hierfür zu lebhaftem Dank verpflichtet sind. [A. 41].

Wärmewirtschaft bei Spitzenleistungen¹⁾.

Von Baurat DE GRAHL.

(Eingeg. 15./1. 1922.)

Wo Dampf erzeugt wird und große Kohlenmengen gebraucht werden, wird der Wärmetechniker sein Hörrohr zunächst da anlegen, wo die Kohle verbrannt wird, also im Kesselhaus. Wir wissen, daß der Feuerungswirkungsgrad mit der Zunahme der Betriebsstunden wächst und sein Maximum bei Dauerbetrieb erreicht. Das dürfte allgemein erklärlich sein, aber dennoch wollen wir mit kurzen Worten darauf eingehen. Ein Kessel, der nur 12 Stunden im Betrieb ist, kommt nie in den Beharrungszustand, denn er kühlt während der Ruhepausen von 12 Stunden ab, gibt also einen Teil der empfangenen und aufgenommenen Wärme ab, um sie bei erneutem Anheizen gebieterisch zurückzufordern. Dasselbe gilt von allen mit dem Kessel zusammenhängenden Rohrleitungen, Maschinen, Heizkörpern. Überall muß eine Menge Eisen, Wärmeschutzmasse, Umfassungswände auf eine für den ordnungsmäßigen Betrieb erforderliche Temperatur beim Anheizen gebracht werden. Man kann füglich den Kessel mit dem Herzen vergleichen, das den zur Arbeitsleistung bestimmten „arteriellen“ Betriebsstoff durch die Dampfleitung schickt, während die Kondensleitung den verbrauchten Betriebsstoff zur Wiederauffrischung dem Kessel zurückführt. Das Hörrohr dient also dazu, den ganzen Gang des Betriebes zu kontrollieren. Ein Kessel kann wie ein Herz überanstrengt werden und ermüden; seine Erholung bieten ihm nur die Ruhepausen, aber an seinem Kräfteverbrauch läßt sich nichts mehr ändern: er hat in der Verschlechterung des Wirkungsgrades, d. h. in einem auffallenden Mehrverbrauch an Brennstoff seinen Ausdruck gefunden.

Will man also Wärmewirtschaft treiben, so muß man danach trachten, möglichst Dauerbetrieb einzuführen und Spitzenleistungen zu vermeiden. Die Dauerbeschäftigung unserer Industrie hängt mit dem Tiefstand unserer Valuta zusammen. Hier bewährt sich also das Spinozasche Wort, daß nichts auf der Welt so schlecht ist, um nicht doch noch der Menschheit zum Nutzen zu gereichen. Solange keine Aussicht besteht, die Kohlenpreise zu erniedrigen, so lange wird kaum an eine Stärkung unseres Geldwertes gedacht werden können. Und das wird wohl auch nicht durch die Kontrolle des Notendrucks eine Änderung erfahren. Wir dürfen daher mit einer weiteren Beschäftigung unserer Industrie für die Zukunft rechnen. Die Spitzenleistungen dagegen sind Störenfriede, die uns jede Kalkulation über den Haufen werfen und unsere Hoffnungen auf Ersparnisse in Zweifel stellen. Wir rechnen, entgegen den praktischen Erfahrungen, stets mit gleichmäßiger Ausnutzung der Energiequelle, sowohl bei dem Erzeuger als dem Verbraucher. Das trifft leider nur zeitweise zu. Wenn sich, wie im Winter, der Lichtbedarf fast mit dem Heizungsbedürfnis deckt, kann man eine Kraftmaschine mit einer Heizungsanlage zur Erreichung eines höchsten thermischen Wirkungsgrades kuppeln. Aber das gibt ja doch nur eine Maßregel für die Heizperiode, deren Wärmebedarf überdies nach den Witterungsverhältnissen stark schwanken kann, nicht aber für das ganze Jahr. Fängt man dagegen allen aus Dampfhämmern, Kocheinrichtungen usw. sonst verlorengehenden Dampf auf, um ihn in einer Abdampfturbine zu verwerten, so ergibt sich hieraus ein Nutzen für das ganze Jahr. Bei Neuanlagen wird man im Falle einer Heizungskraftmaschine frei disponieren können, aber dabei stets so verfahren, daß man von dem Wärmebedarf für die Heizung ausgeht und danach den Maschinentyp wählt. Denn jetzt kommt es

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Unter „Spitzenleistungen“ verstehen wir vorübergehende Überanstrengungen der Kesselanlage durch plötzlich einsetzenden starken Dampfverbrauch, dem die Kessel trotz Aufbietung aller zur Verfügung stehenden Kräfte nicht zu folgen vermögen. Infolgedessen fällt der normale Dampfdruck sehr rasch, während die Maschinenleistungen abnehmen.

¹⁾ Reimer und Will, Ber. 19, 3320 [1886]; H. Albitzky, Z. 31, 103 [1899] sowie M. Jemeljanof und H. Albitzky, ebenda S. 106.

²⁾ Darby, Ann. Chem. Pharm. 69, 1 [1849]; Websky, ebenda 58, 449 [1853]; Otto, ebenda 127, 182. [1863]; Hausknecht, ebenda 143, 41 [1867]. Fitz, Ber. 4, 442 [1871]; Reimer und Will, loc. cit. Fileti und Ponzio, Journ. f. prakt. Chem. 45, 329 [1893].

³⁾ Chem. Umschau 23, 15 [1916].

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. 33, 311 [1912].

⁵⁾ Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1901, Nr. 20. Die lange unbeachtet gebliebene, sehr einfache und expeditiv Hanus-Methode wurde vor vier Jahren von P. Bohrisch und F. Kürschner (Apoth.-Ztg. Nr. 46/51) empfohlen und von D. Holde und J. Tacke an reinem Ölsäureanhydrid usw. als theoretisch zuverlässig erkannt (Chem. Ztg. 45, 949 u. 954 [1921]).