

Zeitschrift für angewandte Chemie

35. Jahrgang S. 289—292

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

13. Juni 1922, Nr. 47

Über Erukasäure und deren Anhydrid¹⁾.

Von D. HOLDE und C. WILKE.

III. Teil.

(Eingeg. 24./4. 1922.)

1. Darstellung der reinen Erukasäure.

Als Ausgangsprodukt diente ein viel freie Fettsäure enthaltendes (Säurezahl 99,4 entsprechend 59,9%, ber. als Erukasäure) Rüböl von folgenden Kennzahlen: Verseifungszahl 181,4 und 181,7. (Der höhere Wert gegenüber demjenigen von 171—179 bei normal säurefreiem oder schwach säurehaltigem Rüböl erklärt sich aus dem hohen Gehalt an freier Fettsäure.)

Jodzahl nach Waller: 98,6 (reine Rüböl 97—105),

Brechungsindex: $n_{20} = 1,4720$ (reine Rüböl 1,472—1,476).

a) Fraktionierte Vakuumdestillation der Methylester nach Grün und Janko²⁾:

Destillation I: 490 g Rüböl mit der gleichen Menge Methylalkohol, der 1,5% Chlorwasserstoff enthielt, 48 Stunden am Rückflußkübler gekocht; die gebildeten Ester werden nach Abtreiben des überschüssigen Methylalkohols mineralsäurefrei gewaschen, getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Nach Abnahme eines bei 33 mm Druck bis 240° siedenden Vorlaufs — entsprechend den Angaben der genannten Verf. — wurde die Hauptmenge der Methylester bei 12 mm bis 248° abdestilliert, bei höherer Temperatur ging nur wenig über, und bei 290° und 12 mm zeigte sich starke Zersetzung. (Crackgeruch und zwei Schichtenbildung im Destillat, vermutlich von Wasserbildung herrührend.)

1,0240 g der aus der Hauptfraktion durch Verseifen und Zersetzen mit Mineralsäure abgeschiedenen freien Fettsäure verbrauchte beim Titrieren 30 ccm $\frac{1}{10}$ n. alkohol. Lauge entsprechend Säurezahl 164,4 (Theorie für reine Erukasäure 165,8). Wegen dieser guten Übereinstimmung mit der Theorie (wie bei Grün und Janko) wurde aus der gesamten Hauptfraktion durch Verseifung und Mineralsäure die freie Fettsäure abgeschieden und nach Grün und Janko aus Alkoholacetone (1:1) bei —5 bis —12° umkristallisiert, auf Ton abgesaugt und nochmals umkristallisiert. Die Säure hatte nunmehr den Schmelzp. 34° (Literatur 33—34°) und das durch Titration ermittelte Molekulargewicht von 337 (Theorie 338,3).

1,1272 g Säure verbrauchten 6,69 ccm $\frac{1}{2}$ n. alkoholische Lauge.

Die Jodzahl nach Hanus wurde aber zu 71,4—71,3 und 70,9 gefunden (Theorie 75,03).

0,2356 g Säure, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, nehmen JBr in Tetrachlorkohlenstofflösung entsprechend 13,21 ccm $\frac{1}{10}$ n-Na₂S₂O₃-Lösung (F = 1,0037) auf und0,2214 g Säure nehmen JBr entsprechend 12,39 ccm $\frac{1}{10}$ n-Na₂S₂O₃-Lösung auf.0,2294 g Säure nehmen JBr entsprechend 12,76 ccm $\frac{1}{10}$ n-Na₂S₂O₃-Lösung auf.

Nach Hübbl-Waller (Einwirkungsdauer 24 Std.) nehmen

0,2247 g Substanz Halogen = 12,45 ccm und 0,2097 g = 11,48 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (Jodüberschuss > 50%) auf. Gefundene Jodzahl 70,6 und 69,74.

Nach der älteren Methode Hübbl (also ohne Zusatz von konzentrierter Salzsäure zum Jodüberträger) nehmen

0,2035 g Substanz eine 11,18 ccm und

0,2083 g Substanz eine 11,62 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung entsprechende Halogenmenge auf. Gefundene Jodzahl 70,0 und 71,06.

Die drei Methoden geben also ziemlich gut untereinander übereinstimmende Werte, die aber noch einen Gehalt von etwa 5%, später auch in Substanz abgeschiedener gesättigter fester Säuren in der Erukasäure, trotz normalem Molekulargewicht und normalem Schmelzpunkt, anzeigen.

Die Bromzahlbestimmung nach Winkler ergab zwar zufällig die nahezu theoretischen Jodzahlen 75,41 und 75,56 (0,2120 g Substanz nehmen Halogen auf entsprechend 12,55 ccm und 0,2276 g = 13,50 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat), indessen können diese Werte wegen der Unsicherheit der Methode³⁾, die auch durch die spätere Abscheidung merklicher Mengen gesättigter Säuren aus der nach der Winkler-Jodzahl scheinbar reinen Erukasäure bestätigt wurde, nicht als maßgebend angesehen werden. Durch fraktioniertes Fällen von 10 g der Erukasäure in deren alkoholischer Lösung mittels alkoholischer essigsaurer Magnesia wurden bereits 0,1 g einer bei 53—54° schmelzenden Säure gewonnen, aus welcher durch nochmaliges Fällen mit dem genannten Reagens eine Säure vom Schmelzp. 62° erhalten wurde.

Destillation II: 1 kg Rüböl wurde, wie oben beschrieben, in die Methylester übergeführt und dann durch Vakuumdestillation in 7 Vorlauffraktionen bis 240° bei 32—35 mm Druck und 7 Hauptfraktionsteile zerlegt, die bei 245—238° und 16,5—7,5 mm über-

gingen. Vorlauf- und Hauptfraktion werden nochmals auf genaue Siedegrenzen destilliert und von der Hauptfraktion eine Fraktion von 240—243° (bei 33 mm Druck) entnommen. So wurden 64 g Ester vom Kp. 240—243° bei 33 mm und 265 g als über 243° bei 33 mm siedender Rest der Hauptfraktion entnommen. Aus letzterem wurde die Säure abgeschieden und aus Alkoholaceton (1:1) bei —18° umkristallisiert; sie zeigte Schmelzp. 33,2—33,5° und nach nochmaligem Umkristallisieren Jodzahl nach Hanus 70,67 (0,2155 g = 12,00 $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat).

Auch diese Säure enthielt also, trotzdem sie einer weiter differenzierten, nach Grün und Janko vorgenommenen Vakuumdestillation der Ester entstammte, noch erhebliche Mengen gesättigter Säuren.

Etwa 75 g der von flüssigen ungesättigten Säuren durch Umkristallisieren gereinigten Säure wurden nun durch Kochen mit 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm konz. Salzsäure in die Methylester übergeführt und diese bei 33 mm Druck destilliert. Bis 258° ging die Destillation langsam, dann nach Herabminderung des Druckes auf 12,5 mm bei 248—250° flott, so daß 18 g Vorlauf und 57 g bei 248° und 12,5 mm siedend aufgefangen wurden.

47 g der aus letzterer Fraktion gewonnenen Erukasäure wurden in der 2,5fachen Menge 94 gewichtsprozentigen Alkohols gelöst und auf +12° abgekühlt. Die sich abscheidenden Kristalle (2 g) wurden abgesaugt und schmolzen bei 65—65,5°. 0,2551 g nahmen nach Hanus Jodbrom entsprechend 5,65 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat (F = 1,157) auf. Jodzahl 32,5 (bei Jodüberschuss > 100%).

0,2231 g verbrauchte 6,51 ccm $\frac{1}{2}$ n. alkohol. Lauge (F = 1,03). Molekulargewicht gef. 332,5 (Theorie für Erukasäure 338,3 für Arachinsäure 314,34).

Es dürfte also in der hochschmelzenden Säure ein Gemisch von Erukasäure mit Arachinsäure und anderen hochschmelzenden gesättigten Säuren vorliegen.

Durch fraktioniertes Fällen von 1 g der hochschmelzenden Säure in alkoholischer Lösung mittels alkoholischen Bleiacetats wurden 0,34 g Fettsäure vom Schmelzp. 72,5—73°, 0,2 g vom Schmelzp. 58,5° usw. 0,19 g vom Schmelzp. 37,5° erhalten.

Die erstgenannte Säure hatte, titrimetrisch geprüft, das Molekulargewicht 331,4 (0,2528 g = 7,40 ccm $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer KHO) und 327,0 (0,2430 g = 7,21 ccm $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer KHO).

Da nach dem hohen Schmelzp. 72,5—73° irgendwie erhebliche Mengen Erukasäure nicht zugegen sein konnten, mußte mit der Gegenwart von Behrensäure (Molekulargewicht 340,36) oder Lignocerinsäure (Molekulargewicht 368,4) neben Arachinsäure (Molekulargewicht 314,3) zu rechnen sein.

Aus 10 g der durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol bei +12° von der hochschmelzenden Säure (Schmelzp. 65—65,5°) befreiten Erukasäure wurden nochmals durch fraktionierte Fällung mit 0,66 g Bleiacetat in Alkohol 1 g einer bei +47° schmelzender Fettsäure isoliert. Die aus dem Filtrat bei niedriger Temperatur auskristallisierte Erukasäure schmolz bei 33,5°, hatte titrimetrisch bestimmt (1,0630 g = 6,19 ccm $\frac{1}{2}$ n. alkoholische Lauge), das Molekulargewicht 343,5 (Theorie 338,3), aber Jodzahl nach Hanus nur 71,4, so daß also auf dem kombinierten Wege der weiter differenzierten Vakuumdestillation der Ester und Umkristallisieren der aus ihnen hergestellten Erukasäure nur eine nach Schmelzpunkt und Molekulargewicht scheinbar reine Säure erhalten wurde, die noch merkliche Mengen gesättigter Säuren (wenigstens 4%) nach der Jodzahl enthalten mußte.

Destillation III ergab bei 110 g Methylester, die bei 33 mm oberhalb 243° siedeten, im stärkeren Vakuum (4 mm) unter Benutzung der Vollmerschen Hochvakumpumpe bei 216—225° bei starker Dephlegmation⁴⁾ nach dem Verseifen der letzten Fraktion auch nur eine Erukasäure von der Jodzahl (Hanus) 71,0 die also noch etwa 5% gesättigte Säuren enthielt.

Von dieser wurden 5 g in gesättigter alkoholischer Lösung mit alkoholischer gesättigter Lithiumacetatlösung partiell gefällt, wobei zunächst 5 Fällungen von fast gleichem Schmelzp. 33—33,25° (eine 32°) erhalten wurde. Bei wiederholter fraktionierter Fällung der ersten Fraktion und eines Teiles der letzten Fraktion (zusammen etwa 2,3 g) wurde in der ersten Fraktion eine Säure vom Schmelzp. 40,5 und Jodzahl (Hanus) 56,0 erhalten, die also schon beträchtliche Mengen fester gesättigter Säuren enthielt, in der letzten Fällung eine Säure vom Schmelzp. 33,75° und Jodzahl (Hanus) 72, die auf etwas weitere Entfernung von gesättigten Säuren hinwies.

b) Bleisalzäthermethode:

Etwa 6 g Bleisalz der nach Destillation III aus den Methylestern erhaltenen Erukasäure von der Jodzahl 71, die also noch etwa 5% höherer gesättigter Säuren (Arachinsäure bis Lignocerinsäure) enthielt, wurden im Extraktionsapparat (Graefe) mit ein-

¹⁾ S. diese Zeitschr. 35, 105 u. 186 [1922].
²⁾ loc. cit.
³⁾ Holde u. Tacke, Chem. Ztg. 1921, Nr. 118.

⁴⁾ Benutzt wurde ein Claisenkolben, in dessen seitlichem, das Thermometer tragenden Ansatz die Glaswand an mehreren Stellen nach innen spitz derartig eingezogen war, daß abwechselnd etagenweise horizontale und schräg nach unten angeordnete spitze Einbuchtungen entstanden.

geschliffenem Kühler mit 110 ccm Äthyläther extrahiert. Es löste sich in der Wärme die gesamte Seife, die sich im Kolben bei etwa 34° zum Teil wieder ausschied. Die Bleisalze der gesättigten Säuren hatten sich also bei der Siedetemperatur des Äthers gelöst, so daß diese Methode, wie auch die folgenden Versuche zeigten, keine genügende Trennung ermöglichte. 2 g Arachinsäure vom Schmelzp. 76,5–77° wurden in das Bleisalz übergeführt und mit 80 ccm Äther im Graefapparat 2 Stunden lang extrahiert. In Lösung gingen 0,026 g Bleisalz (entspr. etwa 0,02 g Arachinsäure), aus dem eine etwas gelbliche Säure vom Schmelzp. 73° gewonnen wurde.

Einige weitere Löslichkeitsversuche an erukasaurem getrockneten Blei mit Petroläther (Kältep. 30–50°), Aceton, Alkohol, Chloroform und Tetra, sowie von arachinsaurem Blei in letzteren beiden Lösungsmitteln ergaben folgendes: In je 20 ccm Petroläther lösten sich bei 22° nur 0,016 g, bei 28° in 20 ccm Aceton 0,019 g und in 20 ccm Alkohol 0,017 g erukasaures Blei.

Bei Siedetemperatur wurden im Extraktionsapparat von 1,3 g erukasaurem Blei durch Petroläther in 3½ Std. nur 0,2 g gelöst. Diese Lösungsmittel waren also wegen ungenügender Lösung des erukasauren Bleies zur etwaigen Trennung von Bleisalzen der Arachinsäure usw. ungeeignet.

Chloroform und Tetra in der Stiedehitze mit überschüssigen Mengen Bleisalzen von Erukasäure und Arachinsäure behandelt, ergaben nach zweistündigem Stehen der Lösungen bei 22° einen Gehalt der geklärten Lösung von 1 g erukasaurem Blei in 13,4 ccm Chloroform und die gleiche Menge gelöst in 5,4 ccm Tetra, während 1 g arachinsaures Blei bei 22° etwa 18000 ccm Chloroform und 6700–8800 ccm Tetra zur Lösung bei 22° benötigte. Bei einem Versuch mit dem gleichen Salz in Chloroform schien Übersättigung vorzuliegen, denn es hatte sich abweichend von vorstehenden Versuchen 1 g in 847 ccm Chloroform gelöst.

Da im übrigen befürchtet wurde, daß die Löslichkeit der Salze der gesättigten Säuren nach dem oben erwähnten Versuch und den anderweitigen Erfahrungen mit der Trennung über die Löslichkeit der Bleisalze in Äther, Benzol durch die gleichzeitige Gegenwart von löslicheren Salzen der Erukasäure zu stark vergrößert wurde, so wurde von der weiteren Verfolgung dieses Weges vorläufig abgesehen und zunächst versucht, durch stärker differenzierte fraktionierte Fällung mit alkoholischem Blei- und Magnesiumacetat zur reinen Erukasäure zu gelangen.

c) Fraktionierte Fällung mit Blei- und Magnesiumacetat:

Als Ausgangsmaterial dienten 2 g Erukasäure (Schmelzp. 33,5°), die gemäß Destillation II über die Methylester und durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol, sowie einmalige partielle Fällung mit Bleiacetat vorgereinigt war, die Jodzahl 71,4 und das Molekulargewicht 343,5 hatte, also offenbar noch mehrere Prozent gesättigter höher molekularer Säuren, z. B. Lignocerin- oder Behensäure enthielt. Weder mit Bleiacetat, noch mit Magnesiumacetat aber gelang es, bei dieser Säure und bei einer anderen Portion Erukasäure (4 g), die durch Umkristallisation der aus den Methylestern gewonnenen Säure bis zur Jodzahl 70,3 vorgereinigt worden war, durch vielfaches partielles Fällen Säuren mit höherem Schmelzp. als 35° neben den bei 34° schmelzenden Säuren mit Jodzahl über 71,3 zu erhalten. Von der Aufzählung der einzelnen Fraktionen soll hier im Interesse der Kürze abgesehen werden.

Es wurde daher schließlich zur fraktionierten Fällung mit alkoholischer Lithiumacetatlösung übergegangen, aber hierzu eine durch geeignete Umkristallisation aus Alkohol vorgereinigte, nicht über die Methylester gereinigte Erukasäure benutzt, da letztere Reinigung keine, von gesättigten Säuren genügend reine Erukasäure ergab.

d) Vorreinigung der Erukasäure durch Umkristallisieren:

Die Umkristallisation aus Alkohol mußte zunächst bei tiefen Temperaturen unter 0° erfolgen, um die ungesättigten flüssigen Säuren zu entfernen und alsdann bei Temperaturen über 0°, um die Hauptmenge der hochschmelzenden gesättigten Säuren zu beseitigen, während alsdann der Rest der in der so vorgereinigten Säure enthaltenen gesättigten Säuren durch fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat beseitigt wurde.

Die früheren Autoren, welche die rohen Säuren des Rübels nur bei 0° umkristallisierten, um die flüssigen Säuren zu entfernen, erkannten nicht die Gegenwart der höher schmelzenden, in der Hauptmenge nur durch Umkristallisation bei höheren Temperaturen zu entfernden gesättigten Säuren.

350 g Rübelsäuren wurden in der gleichen Volumenmenge 96 vol-proz. Alkohols gelöst und, da der Niederschlag sich bei 0 und –10° schlecht abnutzen ließ, wurde auf –17° abgekühlt und abgenutscht, mit kaltem Alkohol gewaschen. Die ausgefallene Säure (130 g) wurde in 50 ccm Alkohol gelöst bei –5° umkristallisiert. Die so gewonnene, mit kaltem Alkohol gewaschene Säure hatte den Schmelzp. 29° und Jodzahl 78,2, enthielt mithin noch sowohl flüssige und gesättigte, als auch feste gesättigte Säuren, die sich durch Umkristallisieren bei 12° aus Alkohol in den ersten beiden Fällungen von zusammen 0,6 g mit den Schmelzp. 67 und 65 nachweisen ließen.

Es gelang schließlich, durch fraktioniertes Auskristallisieren einer bei tiefen Temperaturen von flüssigen Säuren gereinigten Säure (40 g) oberhalb 0° eine für die endgültige Reinigung mit Lithiumacetat ge-

nügend vorgereinigte Säure zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde die Säure in soviel Alkohol (96 vol-proz.) gelöst, daß die Lösung bei Zimmerwärme eben klar blieb. Die Lösung wurde in eisgekühltem Wasser erst auf 12°, nach Abnutzen der auskristallisierenden Säure weiter abgekühlt, die Säure wieder abgenutscht usw., wobei Säuren vom Schmelzp. 67°–65–53–35° in Mengen von 0,2–1,0 g erhalten wurden. Die in Lösung gebliebene Säure wurde unter 0° auskristallisiert, schmolz bei 30,5–31° und hatte Jodzahl 68,1, enthielt also offenbar — nach der Jodzahl zu urteilen — noch gesättigte und — nach dem Schmelzpunkt zu urteilen — ungesättigte Säuren.

Sie wurde unter Zugabe von weiteren 10 g roher, vorgereinigter Erukasäure nochmals fraktioniert kristallisiert und ergab 5 Fällungen von 0,25 g–0,16–0,35–0,20 und 1,0 g mit dem Schmelzp. 55° bis herab zu 32°. Bei weiterer Temperaturniedrigung der letzten abgenutzen Lösung erschrak die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei, weshalb die ganze restliche Säure bei einer wenig unterhalb 0° liegenden Temperatur auskristallisiert und abgenutscht wurde. Sie hatte Schmelzp. 32 und Jodzahl (Hanuš) 69,7 und wurde nunmehr mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt.

e) Fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat:

50 g der wie vorstehend vorgereinigten Säure wurden in gewöhnlichem Alkohol zu einer bei Zimmerwärme gesättigten Lösung aufgelöst und nun allmählich soviel gesättigte alkoholische Lithiumacetatlösung zugegeben, daß theoretisch etwa je 0,25 g Säure ausfallen sollten. Nach Absaugen jeder einzelnen Fällung wurde die entstandene freie Essigsäure mit 1–2 Tropfen Ammoniak abgestumpft, die ausgefallenen Lithiumsalze wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, getrocknet, mit Salzsäure zersetzt, und die mineralsäurefreigewaschenen freien Fettsäuren getrocknet und gewogen:

Die Fettsäuren der Fraktionen hatten folgende Gewichte und Schmelzpunkte:

Faktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gewicht g	0,27	0,25	0,25	0,26	0,28	0,24	0,26	0,60	0,25
Schmelzp. °C	62	59	57	54,5	54	53,5	53	34–34,8	34–34,8

Der in Alkohol gelöst gebliebene Teil der Erukasäure ergab, bei –15° auskristallisiert, rund 46 g reiner Erukasäure vom Schmelzp. 33,5°. (Aus der Mutterlauge waren noch kleine Mengen Säure vom Schmelzp. 33,3–33,8° zu gewinnen.)

Die Jodzahl (Hanuš) der reinen Säure betrug 74,3 und 74,1 gegenüber 75,02 der Theorie, sprach also mit dem Schmelzpunkt für genügende Reinheit²⁾. [0,2295 g Säure verbrauchen eine 13,01 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat ($F = 1,03$) und 0,2453 g Säure eine 14,18 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat ($F = 1,01$) entsprechende Jodbrommenge.] Die höchstmögliche Beimengung von festen, gesättigten Säuren konnte noch 1% betragen.

Beiläufig sei hier folgendes über die Natur der flüssigen, ungesättigten Säuren des Rübels im Anschluß an das auf S. 187 dieser Zeitschrift bereits Gesagte eingefügt: Etwa 200 g Säuren, die bei den Kristallisationen der aus den Methylestern der Rübelsäuren abgeschiedenen Erukasäuren in die alkoholischen Mutterlaugen gegangen und nach Abdampfen des Alkohols als bei Zimmerwärme flüssige Produkte erhalten worden waren, wurden mit salzsäurehaltigem Methylalkohol verestert. Die reinen Ester wurden im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 223° und 238° bei 20–19 mm schnell übergehende Hauptfraktion – 185 g – wurde durch Verseifen und Behandeln mit Mineralwässern in die freien Säuren übergeführt.

Die Jodzahlbestimmung nach Hanuš ergab bei diesen den Wert 114,7 [0,2225 g verbrauchtes Jodbrom entsprechen 20,18 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat ($F = 0,991$)], also die Gegenwart von Säuren mit mehreren ungesättigten Bindungen, wie sich dies etwa aus der Jodzahl des Rübels (97–105) angesichts der Gegenwart beträchtlicher Mengen Erukasäure (Jodzahl 75) und merklicher Mengen gesättigter Säuren mit der Jodzahl 0 von selbst ergibt.

2. Darstellung des Erukasäureanhydrids.

10 g reine Erukasäure von der Jodzahl 74,3 wurden mit 4,0 g, d. h. der 2,65fachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 7 Stunden auf 170° erhitzt. Aus dem schwach bräunlichen Reaktionsprodukt wurden zuerst beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe, dann bei 1 mm Druck im Hochvakuum im siedenden Wasserbad das überschüssige Essigsäureanhydrid sowie die durch die Reaktion gebildete Essigsäure abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zusatz von 50 ccm Petroläther (30–50°) zwecks Entfernung unanhydriertes freier Erukasäure mit 150 ccm 4–5%iger wässriger Soda-Lösung 5 Minuten und nach Zusatz von rund 150 ccm Alkohol (zwecks Beseitigung von Hydrolyse) noch weitere 10 Minuten ausgeschüttelt. Zur Entfernung von etwa zurückbleibenden Seifen wurde die Petrolätherlösung mit 50%igem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, bis sich der Alkohol durch die Jodformreaktion nicht mehr nachweisen ließ. Die petroätherische Lösung wurde dann mit Natriumsulfat entwässert, filtriert und im Kohlen säurestrom und zuletzt im Vakuum von Petroläther befreit. Es wurden so 9,2 g (= 97,3% der Theorie) eines schwach gelblichen festen Rohanhydrids gewonnen.

²⁾ Neuerdings gelang es der Firma C. A. F. Kahlbaum, Adlershof, unter Vermeidung der Benutzung des kostspieligen Lithiumacetats, größere Mengen Erukasäure mit dieser Jodzahl für weitere Arbeiten herzustellen, wofür ich der Firma zu lebhaftem Dank verpflichtet bin. Holde.

Dieses wurde in 400 ccm absolutem Alkohol kurze Zeit auf etwa 35° erwärmt, das zum großen Teil ungelöste Anhydrid abfiltriert, das Filtrat auf — 10° bis — 14° abgekühlt, die Ausscheidung abgenutscht und mit kaltem absolutem Alkohol ausgewaschen. Es wurden so 2 g eines schneeweissen Anhydrids vom Schmelzp. 46° gewonnen. Das Filtrat wurde mit absolutem Alkohol wieder auf 400 ccm aufgefüllt, der oben ungelöst gebliebene Teil zugefügt, auf 35° erwärmt und dann genau so wie oben wieder verfahren. So wurden noch dreimal etwa je 2 g Anhydrid — also 8 g zusammen Reinanhydrid, d. h. 84,5% der Theorie — erhalten (Schmelzp. 46,5, 46 und 47°). Bei dem nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisierten Produkt blieben die Schmelzp. 46, 46,5, 46 und 46,5 konstant. Das Anhydrid war schneeweiss, kristallisierte unter dem Mikroskop aus Alkohol in abgedachten prismatischen Plättchen oder je nach der Schnelligkeit der Kristallisation in Nadelchen und hatte folgende Eigenschaften:

Molekulargewicht: 0,3582 g erniedrigten den Erstarrungspunkt von 22 g Benzol ($r=51$) um 0,124° und 0,4337 g von 0,151°, Molekulargewicht für $C_{44}H_{82}O_3$ berechnet 658,66, gefunden 670,5 und 666,6.

Elementaranalyse: 0,1259 g Substanz: 0,3696 g CO_2 , 0,1410 g H_2O . Für Erukasäureanhydrid berechnet C 80,17, H 12,54, gefunden 80,06; 12,53.

Jodzahlbestimmung nach Hanus: Einwirkung 15 Minuten. 0,2685 g nehmen Jodbrom auf entsprechend 16,00 ccm (log F = 0,0427), 0,2235 g entsprechend 13,29 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung (log F = 0,0427). Berechnet für $C_{44}H_{82}O_3$ 77,08; gefunden 76,38 und 76,22.

Refraktometerzahl: Bei 50° 40—41 Skalenteile, entsprechend $n_D^{20} = 1,4561$.

Verhalten des Anhydrids gegen siedendes Wasser. 0,5 g Anhydrid wurden im Becherglas mit etwas siedendem Wasser unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf $1\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und nach dem Erkalten mit 50 ccm Petroläther (30—50°) und 80 ccm 15%iger Sodalösung versetzt, so daß die gesamte wässrige Lösung 4 $\frac{1}{4}$ % Soda enthielt. Nach 3 Minuten starken Schüttelns wurde so viel Alkohol zugegeben, daß eine etwa 50%ige alkoholische Lösung entstand, und noch 12 Minuten geschüttelt. Die alkoholische Lösung wurde abgelassen, die Petrolätherlösung noch viermal mit 50%igem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, hierauf über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und der Petroläther abdestilliert. Es hinterblieb kein Rückstand.

Aus der alkoholischen Seifenlösung wurde dann der Alkohol verjagt, die Seife mit Mineralsäure zersetzt und 0,5 g einer bei 33° schmelzenden Fettsäure gewonnen.

Das Anhydrid war also durch siedendes Wasser und Dampf völlig zu freier Erukasäure umgesetzt worden.

Verhalten gegen kalte wässrige $\frac{1}{10}$ n-Alkalilösung: 0,4905 g Anhydrid wurden in einer 300-ccm-Stöpselflasche in 50 ccm Petroläther gelöst; nach Zugabe von Methylorange als Indikator und einiger Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ n. wässriger Natronlauge unter starkem Schütteln war eine Umsetzung nicht zu bemerken. Nach Zugabe von im ganzen 50 ccm $\frac{1}{10}$ n. wässriger Natronlauge und zweistündigem Schütteln in der Maschine wurde das Reaktionsprodukt im Scheide-trichter von der wässrigen Natronlauge getrennt. Etwaige Reste von Natronlauge wurden aus der Petrolätherlösung ausgewaschen, die Petrolätherlösung nochmals mit 100 ccm 4—5%iger Sodalösung 5 Minuten geschüttelt, dann Alkohol zugegeben, so daß die Sodalösung 50%ig alkoholisch wurde, und noch weitere 10 Minuten geschüttelt. Die petrolätherische Lösung wurde mit 50%igem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser nachgewaschen und der Petroläther abdestilliert. Der Rückstand betrug 0,4810 g und hatte den Schmelzp. 46,5°, war also unverändertes Anhydrid, so daß wässrige $\frac{1}{10}$ n-Lauge das Anhydrid kaum merklich angreift.

Nach Autenrieth ist n-Capronsäureanhydrid gegen kalte wässrige Natronlauge äußerst beständig, indessen sind Laugenkonzentration und sonstige Zahlen von ihm nicht angegeben (Ber. 34, 182 [1901]).

Verhalten gegen alkoholische $\frac{1}{10}$ n-Alkalilösung: 0,4825 g Erukasäureanhydrid wurden in neutralem Petroläther (30—50°) gelöst, mit $\frac{1}{10}$ n. absolut alkoholischer Kalilauge titriert. Verbraucht 7,64 ccm (F = 0,990), entsprechend einer scheinbaren Säurezahl von 88,0. 0,5899 g verbrauchten 9,33 ccm $\frac{1}{10}$ n-Lauge, entsprechend scheinbarer Säurezahl von 87,9 (berechnet für hälftige Umsetzung 85,19). Die bei der Titration entstandenen Produkte, d. h. die in Form von Seife übergeführte Fettsäure und das mit Petroläther aufgenommene, von $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer Lauge nicht verseifte Produkt wurden, wie früher beim Ölsäureanhydrid beschrieben⁶⁾, nach Spitz und Hönig getrennt. Es wurden so als Unverseiftes 0,5822 g gelbliches flüssiges Produkt gewonnen, das angenehm esterartig roch. Aus der Hälfte der angewandten Anhydridmenge von 1,0724 g berechnet sich theoretisch eine Äthylestermenge von 0,5965 g.

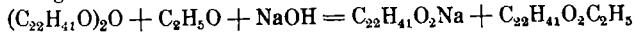
Der gewonnene Ester löste sich zum Unterschied vom Anhydrid leicht in 94%igen Alkohol (1 Tropfen in 1 ccm Alkohol bei 20°); er gab nach dem Verseifen mit wässriger Lauge die Jodoformreaktion und wurde erst unter +10° fest⁷⁾. Beim Verseifen verbrauchten

⁶⁾ Chem. Ztg. 1921, S. 955.

⁷⁾ Nur Reimer und Will (Ber. 19, 3324 [1886]) hatten den Äthylester der Erukasäure, allerdings, wie oben gezeigt, aus nicht genügend reinen Erukasäure dargestellt und ihn nur als flüssig bei Zimmerwärme beschrieben. Die Elementaranalyse hatte mit der Theorie gestimmt, was aber aus den früher erörterten Gründen nicht für die genügende Reinheit ausschlaggebend ist.

0,4325 g, 12,02 ccm $\frac{1}{10}$ n. alkoholische Kalilauge, entsprechend Verseifungszahl von 155,9 anstatt theoretisch 153,15. Die Refraktometerzahl war 47 bei 15°, entsprechend $n_D^{20} = 1,4558$ (nach der Angabe in Beilstein würde sich aus der dort angegebenen Zahl $n^{55,5}$ der Wert zu etwa 1,461 berechnen). Das spezifische Gewicht wurde zu $D_{17} = 0,865$ gefunden. (Nach Beilsteins Angaben ist $d_{55} = 0,860$, woraus sich d_{15} zu etwa 0,888 berechnen würde.)

Aus der von der petrolätherischen Schicht abgetrennten alkoholischen Seifenlösung wurden nach dem Abdampfen des Alkohols die Fettsäuren in Freiheit gesetzt, mineralsäurefrei gewaschen, getrocknet. Ihr Gewicht betrug 0,5469 g gegenüber 0,5509, berechnet für hälftige Umsetzung nach der Formel:



Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Säure war 33°.

Verhalten des Anhydrids gegen Alkohol und Pyridin: 0,5367 g Anhydrid wurden mit 60 ccm absolutem Alkohol und 20 ccm Pyridin gemischt, wobei keine Temperaturhöhung festzustellen war, und dann eine Viertelstunde am Rückflußküller gekocht. Nach Zugabe von 50 ccm Petroläther (30—50°) und Fortwaschen des überschüssigen Alkohols mit wenig Wasser wurden mit Salzsäure die Pyridinsalze der Fettsäure zerlegt und so lange mit Salzsäure gewaschen, als sich in der Waschlösung nach dem Kochen mit etwas Platinchlorid ein gelber Niederschlag von Pyridinplatinchlorid zeigte. Hierauf wurde mineralsäurefrei gewaschen und dann mit alkoholischer Soda-Lösung die Fettsäuren ausgeschüttelt, der Petroläther mit 50%igem Alkohol seifenfrei gewaschen und schließlich der Alkohol durch Waschen mit Wasser entfernt. Die Petrolätherlösung hinterließ nach dem Abdampfen des Petroläthers 0,2389 g eines unter +10° festwerdenden Körpers, der die Jodoformreaktion gab, im Butterrefraktometer bei +17° 45 Skalenteile, entsprechend $n_D^{20} = 1,4547$, anzeigte, also offenbar den Ester der Erukasäure darstellte. Die aus der Seifenlösung abgeschiedene Säure (Schmelzp. 33°) wog 0,223 g (Theorie für hälftige Umsetzung, entsprechend vorstehender Formel, für die Äthylestermenge 0,2985 g, für die Säuremenge 0,275 g). Alkoholisches Pyridin wirkte also ähnlich in der Wärme auf das Anhydrid wie alkoholische $\frac{1}{10}$ n-Lauge in der Kälte. Die weitere Prüfung der Reaktion wird vorbehalten, da die erhaltenen Zahlen quantitativ noch nicht genügend befriedigen. Die gleiche Reaktion, wie wir sie beim Erukasäure-anhydrid mit alkoholischem Pyridin feststellten, hatten früher Verley und Bölsing⁸⁾ beim Essigsäureanhydrid nachgewiesen.

Verhalten des Anhydrids gegen kalte verdünnte Salzsäure: 0,6045 g Anhydrid wurden in einer 300-ccm-Stöpselflasche in 50 ccm Petroläther gelöst, mit 50 ccm Salzsäure ($d_{15} = 1,124$ — also etwa 25%ig) — 2 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Das salzsäurefrei gewaschene Reaktionsprodukt wurde mit alkoholischer Sodalösung schließlich wie oben mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Petroläthers blieben 0,5793 g vom Schmelzp. 46,5° zurück. Bei einer zweiten Probe von 0,5888 g, die genau so, wie oben beschrieben, behandelt wurde, konnten 0,5578 g als unzersetzt zurückgewonnen werden. Es hatte also keine nennenswerte Zersetzung durch die Einwirkung der Salzsäure stattgefunden.

Colson⁹⁾ hatte gefunden, daß Essigsäureanhydrid durch trocknes Salzsäuregas umgesetzt wird. Angaben über die Einwirkung von Salzsäure auf höhere Anhydride hatten gefehlt.

Verhalten des Anhydrids gegen Alkohol: 0,4483 g Anhydrid wurden mit 30 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde lang am Rückflußküller gekocht, dann im Scheide-trichter mit 30 ccm 9%iger Sodalösung und 50 ccm Petroläther 15 Minuten lang geschüttelt. Die petrolätherische Schicht wurde von der alkoholischen Seifenlösung abgetrennt und letztere mit Petroläther nachgewaschen. Die Petrolätherlösung wurde mit 50%igem Alkohol von Seifen frei gewaschen, der Alkohol durch Waschen mit Wasser entfernt und schließlich über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Es wurden so aus dem Petroläther 0,2377 g (statt theoretisch bei hälftiger Umsetzung 0,2494) eines flüssigen Produktes gewonnen, das beim Abkühlen unter +10° kristallinisch wurde und beim Titrieren 0,60 ccm $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer Kalilauge (F = 0,990) verbrauchte, was auf eine Spur unzersetztes Anhydrid oder aus der Seife stammende hydrolysierte Fettsäure hinweist¹⁰⁾. Nach dem Reinigen des titrierten Produktes zeigte es im Butterrefraktometer bei +10° 52 Skalenteile, entsprechend $n_D^{20} = 1,4567$, und in dem wässrigen Verseifungsprodukt konnte durch Jodoformreaktion Äthylalkohol nachgewiesen werden.

Aus der alkoholischen Seifenlösung wurden nach dem Verjagen des Alkohols mit Mineralsäure 0,2030 g Fettsäure vom Schmelzp. 34° gewonnen (Theorie für hälftige Umsetzung 0,2303 g). Der Alkohol hat also das Anhydrid beim Kochen hälftig in Erukasäure und deren Ester umgesetzt so, wie dies Menschutkin bei Essigsäureanhydrid festgestellt hat¹¹⁾. Autenrieth¹²⁾ hatte gefunden, daß abs. Alkohol das gemischte Essigisovaleriansäureanhydrid bei dreistündigem Kochen teilweise in die Äthylester dieser Säuren überführt. Inwieweit daneben die freien Säuren entstehen, hat er nicht geprüft. [A. 102.]

⁸⁾ Ber. 34, 3354 [1901].

⁹⁾ Bull. Soc. Chim. 17, 58 [1897].

¹⁰⁾ Holde, Ztschr. Elektrochem. 12, 436 [1910].

¹¹⁾ Pharm. Chem. 1887, S. 1, 611.

¹²⁾ Ber. 34, 182 [1901].