

Zeitschrift für angewandte Chemie

38. Jahrgang S. 145–164

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

19. Februar 1925, Nr. 8

Hauptversammlung 1925.

Die Hauptversammlung 1925 des Vereins deutscher Chemiker findet vom
1.—5. September in Nürnberg statt.

Anträge, die in der Mitgliederversammlung am Mittwoch, den 2. September, zur Verhandlung kommen sollen, sind nach Satz 16 Abs. 1 der Satzungen mit zugehöriger Begründung 8 Wochen vorher, also spätestens bis zum 8. Juli d. J., dem Vorsitzenden des Vereins, zu Händen der Geschäftsstelle, einzusenden.

Anträge auf Satzungsänderungen bedürfen nach Satz 25 der Satzungen der Unterstützung von 5 v. H. der am 31. 12. 1924 vorhandenen Mitglieder, das sind 375. Solche Anträge sind spätestens 12 Wochen vor der Mitgliederversammlung, also bis 10. Juni d. J., einzureichen.

Die Vorstände der **Fachgruppen** werden freundlichst gebeten, sich rechtzeitig um Vorträge für ihre Sitzungen zu bemühen und diese der unterzeichneten Geschäftsstelle mitzuteilen. Diese nimmt auch Anmeldungen von Vorträgen aller Art von Fachgenossen entgegen, die dem Hauptverein oder einer Fachgruppe bisher nicht angehören. Hierbei sei auch schon daran erinnert, daß die Vortragenden verpflichtet sind, ein Autoreferat ihres Vortrages noch vor der Versammlung abzuliefern, gleichzeitig aber alle gleichgerichteten Wünsche von Fachzeitschriften abzulehnen und diese an unser Pressebüro (Herrn Mag. pharm. Rob. Plohn und Frau Dr. Clara Plohn, Berlin-Halensee, Johann-Georg-Str. 21) oder an uns zu verweisen.

Leipzig, Nürnberger Str. 48 I. Die Geschäftsstelle des Vereins deutscher Chemiker e. V.
Dr. Scharf.

Zur Kenntnis der Katalyse.

Auf der 88. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte, Innsbruck, September 1924, vorgetragen

von KARL W. ROSENMUND.

(Eingeg. 25./10. 1924.)

Zur Klarlegung der bei der Katalyse mitwirkenden Faktoren ist es notwendig, möglichst verschiedenartige Reaktionen genauer zu studieren, um aus der Eigenart der Einzelreaktion und der Fülle der Beobachtungen ein Bild von dem zugrundeliegenden Gesamtmechanismus zu gewinnen. Ich übergehe die Ergebnisse meiner Untersuchungen, soweit sie bereits veröffentlicht sind¹⁾ und berichte lediglich über die in den letzten Jahren gewonnenen Resultate, soweit sie für die Beurteilung katalytischer Vorgänge neues Material liefern.

Es sei begonnen mit der Kondensation unter Wasserabspaltung, welche an der Umsetzung von Alkoholen mit Aminen studiert wurde. Der Gedanke des direkten Austausches von alkoholischem Hydroxyl gegen die Amino-Gruppe auf katalytischem Wege ist in den Arbeiten von Sabatier und Maillie²⁾ erfolgreich durchgeführt worden. Ammoniak und Alkoholdämpfe werden über hocherhitzte Tonerde, Thoroxyd oder andere Metalloxyde geleitet, wobei Amine entstehen. Da diese Reaktion auf solche Stoffe beschränkt ist, welche unzersetzt verdampft werden können und Temperaturen von 300—400° zu vertragen vermögen, so ist ihr Anwendungsgebiet verhältnismäßig klein. Aus diesem Grunde, und um auch andere katalytische Reaktionen richtig deuten zu können, war es von Wichtigkeit, festzustellen, ob Wasserabspaltung durch einen Katalysator auch bei niedrigeren Temperaturen und im flüssigen Medium stattfinden konnte. Deshalb habe ich mit Herrn Yoith vor ungefähr drei Jahren dementsprechende Versuche angestellt.

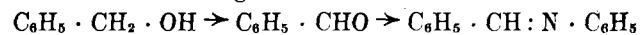
Wir studierten zunächst das Verhalten des Systems Benzylalkohol-Ammoniak gegen verschiedene Katalysa-

toren bei wechselnden Lösungsmitteln und Temperaturen. Thorium-, Titan- und Siliciumoxyd, welche bei der Sabatierschen Versuchsanordnung gute Dienste geleistet hatten, erwiesen sich als schwach wirksam, dagegen war Aluminiumoxyd bestimmter Vorbehandlung brauchbar. Die Ausbeuten an Amin waren am besten bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel und betrugen 72 % der Theorie. Bei der Kondensation von Alkoholen mit Anilin und seinen Homologen ist Tetralin geeigneter, hier werden Ausbeuten von 80% erzielt.

Die hiermit kurz skizzierte Kondensationsreaktion, die durch Verwendung von Aluminiumoxyd als wasserabspaltendes Mittel gekennzeichnet ist, dürfte bei weiterer Durcharbeitung die Grundlage einer synthetischen Arbeitsmethode bilden. Sie hat bereits in einigen Fällen, die ich mit Fräulein Dr. Nothnagel bearbeitete, und bei denen es sich darum handelte, durch intramolekulare Wasserabspaltung zu Ringschlüssen zu gelangen, gute Dienste geleistet, und zwar dort, wo alle übrigen Kondensationsmittel wegen ihres zerstörenden Einflusses auf das Ausgangsmaterial versagten.

Bei unseren Versuchen, Benzylalkohol mit Anilin mittels Tonerde zu kondensieren, stießen wir auf ein unerwartetes Ergebnis gelegentlich des Versuches, Benzylalkohol und Anilin in Nitrobenzol, statt in Tetralin zur Reaktion zu bringen. Bei der Kondensation mit Ammoniak hatte Nitrobenzol, wie erwähnt, maximal gute Resultate ergeben, jetzt erhielten wir jedoch statt des erwarteten Benzylanilins ein anderes Produkt, Benzalanilin, und zwar in 100%iger Ausbeute. Bei Fortlassung der Tonerde trat unter sonst gleichen Bedingungen überhaupt keine Reaktion ein. Es hatte sich also folgendes ereignet:

Unter dem Einfluß des Katalysators war der Benzylalkohol durch das Nitrobenzol zu Benzaldehyd oxydiert worden, und dieser hatte mit dem Anilin unter Bildung von Benzalanilin reagierte.



Da es unwahrscheinlich schien, daß Aluminiumoxyd als Oxydationskatalysator fungierte, so vermuteten wir

¹⁾ B. 54, 425, 638, 1902, 2033, 2058 [1921]; 56, 2258, 2262 [1923].

²⁾ C. r. 148, 898, 900 [1909]; 153, 160, 1204 [1911].

in ihm wirksame Verunreinigungen, insbesondere Eisen. Dieses ließ sich in der Tat nachweisen. Daß die vorhandenen geringen Eisenmengen für den Verlauf der Reaktion verantwortlich seien, ließ sich einwandfrei feststellen. Es gelang, völlig reine, katalytisch unwirksame Tonerde durch Imprägnieren mit Eisen wirksamer zu machen, und ebenso wurde ein schwach wirksames Tonerdepräparat auf Eisenzusatz reaktionsfähiger.

Wenn nach diesem Befund die Ursache der Reaktion aufgedeckt schien, so überraschte immerhin die ungewöhnlich hohe Ausbeute von 99—100 % an Oxydationsprodukten. In früheren Versuchen von Zetsche und mir³⁾ über oxydative Dehydrierung von Alkoholen sind derartige Ausbeuten niemals erzielt worden.

Die nähere Untersuchung der Umstände, unter denen das Eisenoxyd so günstige katalytische Wirkungen äußerte, gab nun interessante Resultate, deren Bedeutung über den Rahmen dieser Arbeit hinausreicht.

Um die Verhältnisse übersichtlicher zu gestalten, und die reine Oxydationskatalyse herauszuschälen, ließen wir zunächst das Anilin als zweite Reaktionskomponente fort und erhitzten Benzylalkohol und Nitrobenzol in molaren Verhältnissen mit unserer eisenhaltigen Tonerde in Cummollösung zum Sieden. Es fand keine Oxydation statt, wurde der Versuch unter den genau gleichen Bedingungen, aber unter Zugabe von Anilin wiederholt, so erhielten wir eine reichliche Ausbeute an Benzaldehyd.

Auch andere Stickstoffbasen zeigten einen aktivierenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion, wenn auch weniger stark. Chinolin ist z. B. halb so wirksam wie Anilin.

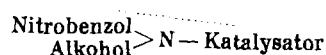
Es war somit erwiesen, daß in der vorliegenden Reaktion der ursprünglich unwirksame Katalysator durch Stickstoffbasen, je nach ihrem Charakter mehr oder weniger aktiviert werden konnte.

Daß diese Erscheinung kein Sonderfall und nicht auf vorliegende Reaktion beschränkt ist, zeigen die mehrere Jahre nach Abschluß unserer Versuche veröffentlichten Arbeiten von Warburg⁴⁾ über Oxydationsvorgänge an Kohleoberflächen, wobei er fand, daß diese Vorgänge nur dann eintreten, wenn die Kohle einen gewissen Eisengehalt besitzt und Stickstoffverbindungen, wie sie sich z. B. beim Verkohlen von Blut bilden, enthält.

Die Versuchsanordnung Warburgs, welche als Modell der Gewebsatmung gedacht ist, ist in ihren Einzelheiten nicht ganz durchsichtig. Einmal, weil verschiedene Kohlesorten Differenzen in ihrer Wirksamkeit zeigen, also die Materialfrage eine gewisse Unsicherheit hineinbringt, und zweitens, weil man über die Stickstoffkomponente der Blut- und anderen Kohlen nichts auszusagen vermag.

Der Vorteil unserer Versuchsanordnung liegt deshalb darin, daß alle Komponenten definiert sind als reine, chemische Stoffe, und daß sich infolgedessen über die wichtige Frage, welche Rolle spielt die Stickstoffkomponente, Angaben machen lassen. Die Tatsache, daß Alkohol und Anilin bei optimalen Reaktionsverhältnissen im stöchiometrischen Verhältnis stehen, weist darauf hin, daß zwischen ihnen bei der Reaktion chemische Beziehungen bestehen, und man geht nicht fehl, die Beeinflussung des Katalysators darin zu erblicken, daß die Stickstoffkomponente den Reaktionsteilnehmer an den Katalysator heranführt und den Kontakt mit ihm vermittelt. Da ferner bekannt ist, daß in Gemischen von Anilin mit Nitrobenzol Molekülverbindungen vorhanden sind, so sind die Möglichkeiten der Komplexbildung so evident, daß sich das

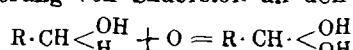
Zustandekommen eines Komplexes⁵⁾ hier folgendermaßen veranschaulichen läßt. Im Zentrum steht das Stickstoffatom, daran die Reaktionsteilnehmer nebst Katalysator:



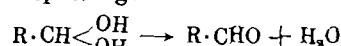
In diesem Komplex spielen sich nun komplizierte Vorgänge ab, auf welche weitere Versuche, die ebenfalls vor einigen Jahren (1922) in der Dissertation von Yoith niedergelegt sind, Licht werfen. Verwendet man reines Eisenoxyd als Katalysator, so erhält man schlechtere Resultate, als wenn man Bimstein mit Eisen imprägniert. Letzterer ist wiederum ein schlechterer Katalysatorträger als Tonerde. Kieselsäure vernichtet die Wirkung überhaupt.

Von den verschiedenen Möglichkeiten, mit denen eine Trägersubstanz Einfluß auf eine katalytische Reaktion nehmen kann, scheidet nach unseren Versuchen die Oberflächenentwicklung aus. Auch die von mir mit Dr. Langer⁶⁾ erwiesene Möglichkeit, daß der Träger Katalysatorgruppe abhängt und dadurch den Katalysator wirksamer macht, kommt nicht in Frage. Zu einem Verständnis der Vorgänge gelangt man jedoch durch folgende Betrachtung: die Umwandlung des Alkohols in einen Aldehyd erfolgt, rein chemisch betrachtet, in mehreren Phasen.

1. Anlagerung von Sauerstoff an den Alkohol, etwa



2. Wasserabspaltung:

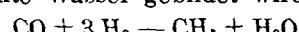


Eisenoxyd ist als wasserabspaltender Katalysator ungeeignet. Die zweite Reaktion verläuft daher träge, und die Gesamtreaktion leidet darunter. Tonerde hat sich in unseren Versuchen als wirksamstes wasserabspaltendes Agens erwiesen. Sie übernimmt den zweiten Teil der Reaktion, während dem Eisenoxyd die erste Phase zufällt. Beide Katalysatoren ergänzen sich infolgedessen durch Arbeitsteilung.

Daß Kieselsäure als ausgesprochen saurer Träger das basische Eisenoxyd etwa unter Bildung von Silicat unwirksam macht, ist wahrscheinlich.

Wasserabspaltende Träger vermögen auch Reduktionskatalysen in sehr erheblichem Umfange zu befördern. Solche Träger sind bewußt z. B. von Medsforth⁷⁾ zur Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan verwendet und ihre Wirkung mit Hilfe der Komplextheorie ähnlich wie in unserem Falle erklärt worden.

Wie bekannt ist, und wie aus Versuchen, die ich mit Dr. Staatsmann ausführte, hervorgeht, wirken solche wasserabspaltenden Träger jedoch nicht nur dann fördernd auf die Reduktionskatalyse, wenn als eines der Reaktionsprodukte Wasser gebildet wird,



sondern auch dann, wenn es sich um Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Bindungen handelt, wie bei der Reduktion von Benzol und Toluol. Wir haben Katalysatoren hergestellt, die Benzol bereits bei 90° hydrieren und Toluol in dreimal kürzerer Zeit in Hexahydrotoluol überführen als die normalen, uns zur Verfügung stehenden Katalysatorgemische. Es liegt nahe, anzunehmen, daß

⁵⁾ Unter Komplex ist das Gebilde verstanden, das sich beim Zusammentreffen der Reaktoren und des Katalysators unter günstigen Bedingungen bildet.

⁶⁾ B. 56, 2262 [1923].

⁷⁾ J. Chem. Soc. 123/24, 1452—69 [1923].

³⁾ B. 54, 1902, 2033 [1921].

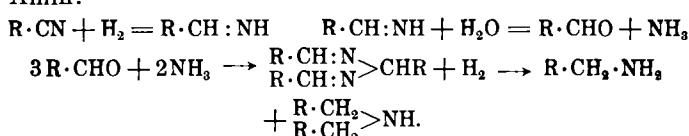
⁴⁾ Biochem. Z. 145, 461 [1924].

auch bei diesen Reduktionen wasserhaltige Komplexe eine Rolle spielen, indem geringe Wassermengen immer wieder an der Reaktion beteiligt sind, und man darf vermuten, daß hier vielleicht der Schlüssel liegt zu der These von Willstätter: „Keine Reduktion ohne Sauerstoff“, da hierbei geringe Wassermengen entstehen müssen.

Aus den bisherigen Ausführungen geht hervor, daß selbst einfach scheinende katalytische Vorgänge auf recht kompliziertem Wege verlaufen, deren Deutung am einfachsten mittels der Komplextheorie möglich ist. Bei dieser Kompliziertheit kann es nicht wundernehmen, daß neben der einfachen, bzw. gewünschten Reaktion auch Nebenreaktionen auftreten oder sich sogar in den Vordergrund drängen. Einen Beitrag hierzu möchte ich mit einer zusammen mit Dr. Jordan ausgeführten Arbeit bringen, die den Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Nitrilen aufklären sollte und zu einer Methode zur Darstellung sekundärer Amine aus primären führte.

Als erste haben Paal und Gerum⁸⁾ Nitrile katalytisch reduziert und dabei gleichzeitig primäre und sekundäre Amine erhalten. Zu ähnlichen Resultaten kamen auch Rupé und Glanz⁹⁾, sowie v. Braun¹⁰⁾, während ich in Gemeinschaft mit Pankuch¹¹⁾ primäre Amine erhielt mit einer Ausnahme, die das p-Oxybenzylcyanid betraf, das ebenfalls primäres und sekundäres Amin lieferte. Wir arbeiteten im Gegensatz zu den genannten Forschern in saurer Lösung.

Paal erklärt die Entstehung des sekundären Amins folgendermaßen: Wasserstoff bildet mit Benzonitril zunächst Aldimin, dieses liefert infolge hydrolytischer Spaltung Benzaldehyd und Ammoniak und diese Produkte ihrerseits Hydrobenzamid. Dieses gibt unter Aufnahme von Wasserstoff ein Mol primäres und ein Mol sekundäres Amin:



Diese Theorie läßt sich nicht für den Vorgang in saurer Lösung verwenden.

Rupé nimmt ebenfalls Spaltung eines vorgebildeten Aldimins an. Der Aldehyd vermag mit bereits entstandenem Amin eine Schiffsche Base zu bilden, welche bei der Reduktion sekundäres Amin liefert.

Wenn Rupé¹²⁾ auch in einem günstig gelegenen Fall durch Abfangen des gebildeten Aldehyds eine Stütze für seine Ansicht zu bringen vermochte, so kann auch diese Reaktion allein und in jedem Falle keine ausreichende Erklärung geben, worauf bereits v. Braun¹⁰⁾ hinwies. Besonders für den Fall des sauren Mediums ist sie abzulehnen.

Wir hatten seinerzeit zur Erklärung des Vorgangs eine katalytische Nebenreaktion, z. B.



angenommen und uns zunächst auf die von mir und Heise¹³⁾ aufgefundene Analogiereaktion bei Alkoholen



gestützt, die ebenfalls durch metallische Katalysatoren, insbesondere Palladium, hervorgerufen wird. Um unserer

Theorie über die Entstehung des sekundären Amins eine Stütze zu geben, mußten wir den Nachweis führen, daß eine solche Reaktion wirklich möglich ist.

Unsere Versuche zeigten, daß die Bildung sekundärer Amine glatt erfolgt, wenn man primäre Amine mit Palladium in Xylol in nicht oxydierender Atmosphäre erhitzt. Die Reaktion erfolgt in den von uns untersuchten Fällen so glatt und leicht, daß sie als präparative Methode bestens empfohlen werden kann. Damit hat unsere Annahme über den Verlauf der Nitridreduktion eine experimentelle Stütze gefunden.

Da der Verlauf der Reaktion in jedem Stadium durch Titration des entwickelten Ammoniaks quantitativ verfolgt werden kann, so lädt die Reaktion als Modellversuch zum weiteren Studium über das Wesen der Katalyse, zum mindesten über ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, ein.

In früheren Arbeiten haben wir insbesondere die Abhängigkeit einer Katalyse von gewissen Zusatzstoffen studiert. Wir hatten uns über die Rolle, welche der Zusatzstoff dabei spielt, die Vorstellung gemacht, daß die Beziehungen, die zwischen Katalysator und Zusatzstoff bestehen, chemischer Art sein müßten. Dadurch würde der Katalysator in seiner Wirksamkeit beeinflußt.

Da diese Anschauungen bei den meisten Systemen, deren wir uns bei diesen Studien bedienten, genannt sei das System Palladium-Thiochinanthren, nur auf deduktivem Wege gefunden waren, aber nie direkt bewiesen werden konnten, so wurde zur Stütze unserer Ansicht nach einem Beispiel gesucht, in dem der Komplex — Katalysator + Zusatzstoff — in einwandfrei chemischer Bindung auftritt und doch die typischen Veränderungen des normalen Reaktionsbildes, das in einer Verschiebung des Reaktionsverlaufs besteht, zeigt.

Sabatier hat gefunden, daß Benzaldehyd, wenn er bei etwa 220° über Nickel geleitet wird, völlige Zersetzung erfährt. In Gemeinschaft mit Dr. Zippel konnte ich diese Angaben in vollem Umfange bestätigen, jedoch gleichzeitig feststellen, daß nach Beimengung von Chlorwasserstoffgas zu den Dämpfen des Aldehyds dieser unverändert bleibt, selbst wenn man die Temperatur auf 280 und 300° steigert. Der Katalysator ist also unwirksam geworden, er hat sich mit der Salzsäure vereinigt.

Mischt man dem Aldehyd-Salzsäure-Gemisch Wasserstoff bei, so ist die Veränderung des Katalysators, gemessen an seinem Chlorgehalt, geringer, jedoch läßt auch er den Aldehyd unangegriffen. Der Katalysator ist tot.

Aber nur scheinbar, ihm wohnen noch Fähigkeiten inne, die früher durch seine allzu stürmische Kraft nicht zur Entwicklung gelangen konnten. Leitet man über ihn Benzoylchlorid und Wasserstoff, so tritt Reduktion ein, jedoch nur bis zur Aldehydstufe, und so kommt es, daß ein Katalysator, der normalerweise einen Stoff zerstört, diesen nach einem geeigneten Zusatz in einer Ausbeute von fast 90% entstehen läßt.

Es ist gleichgültig, in welcher Weise man den Katalysator darstellt, ob durch Anätzen von Nickel mit Chlorwasserstoff oder durch Behandeln von Nickelchlorid mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen; Bedingung ist nur, daß genügend Chlornickelverbindung auf seiner Oberfläche gebildet ist. So behandelt, vermag er noch andere Reduktionen wie die des Kohlenoxyds zum Methan auszuführen, wenn auch mit gemilderter Kraft.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen; damit kommt auch der Teil meiner Untersuchungen, der das Wesen der Katalyse zwar nicht in Einzelheiten, aber doch in großen Zügen aufklären sollte, zum Abschluß.

⁸⁾ B. 42, 1554 [1909].

⁹⁾ Helv. 5, 937 [1922]; 6, 674 [1923].

¹⁰⁾ B. 56, 1988 [1923].

¹¹⁾ B. 56, 2258 [1923].

¹²⁾ Helv. 6, 865 [1923]; 6, 880 [1923].

¹³⁾ B. 54, 631 [1921].

Ich habe die Befriedigung, daß sich die von uns vertretene und in ihren Einzelheiten entwickelte Theorie der katalytischen Vorgänge, wie sie auf der Naturforscher-Versammlung 1920 in Nauheim vorgetragen wurde¹⁾, als brauchbar und Entwicklungsfähig erwiesen hat.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, durch deren Unterstützung eine Anzahl der skizzierten Untersuchungen ermöglicht wurde, sei auch an dieser Stelle nochmals gedankt. [A. 241.]

Die Polymerisation fetter Öle.

Dritte Mitteilung.

(Aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 2/12. 1924.)

In den früheren Mitteilungen¹⁾ waren die zur Polymerisation fetter Öle führenden Bedingungen behandelt, und es war nachgewiesen, daß die Polymerisation bei niedrigen Wärmegraden intramolekular, bei höherer Temperatur dagegen polymolekular erfolgt, d. h. im ersten Falle schließen sich zwei (ungesättigte) Fettsäureradikale ein- und desselben Glycerides zusammen, im letzteren die Radikale zweier oder mehrerer Glyceride. Der Zusammenschluß der ungesättigten Fettsäuren erfolgt nach meiner Auffassung in gleicher Weise wie bei der Bildung von Truxillsäure aus Zimtsäure, d. h. unter Bildung eines Vierringes. Eine andere Theorie ist neuerdings von A. H. Salvay²⁾ vertreten worden. Salvay hat beobachtet, daß beim Erhitzen von Leinölfettsäure in einer Koblensäureatmosphäre (250—270°) Jodzahl und Verseifungszahl zurückgingen, während bei gleichartiger Behandlung der im wesentlichen gesättigten Palmölfettsäure die Konstanten keine Änderung zeigten, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

Tabelle 1.

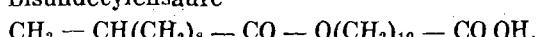
Konstanten erhitzter Fettsäuren nach Salvay.

		Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Palmölfettsäuren . .	unehitzt	199	200	55
	erhitzt	198	201	64,5
Leinölfettsäuren . .	unehitzt	191,5	191,1	200,7
	erhitzt	181,1	198,6	176,9

Wurde entsäuerter Waltran im Einschmelzrohr unter Zusatz freier Fettsäure erhitzt, so sank die Jodzahl stärker als in Abwesenheit der Säure, Zusatz von Glycerin verzögerte die Abnahme.

Salvay schließt aus seinen Versuchen, daß bei der Polymerisation nicht eine gegenseitige Absättigung der Doppelbindungen erfolgt, vielmehr soll sich schon vorhandene oder sich abspaltende freie Fettsäure durch die Carboxylgruppe mit einem ungesättigten, an Glycerin gebundenen Fettsäureradikal verbinden.

Es würde sich also nicht um eine wahre Polymerisation, sondern um Pseudopolymerisation (nach Staudinger) handeln, die erhaltenen Kondensationsprodukte wären auf eine Stufe zu stellen mit der von Kraft und Brünnner³⁾ beim Destillieren der Rizinusölsäure erhaltenen Bisundecylensäure.



¹⁾ Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, Bd. 12 [1921]. Verlag Urban & Schwarzenberg.

²⁾ Z. ang. Ch. 33, 231 [1920]; 35, 543 [1922].

³⁾ J. Soc. Ch. Ind. 1920, 524.

⁴⁾ B. 17, 2985 [1884].

Im einzelnen erklärt Salvay den Polymerisationsvorgang folgendermaßen:

Erste Phase: Abspaltung eines Fettsäuremoleküls aus dem Glycerid unter Bildung eines Diglycerides.

Zweite Phase: Anlagerung freier Fettsäure an die Doppelbindung eines ungesättigten Säureradikals des Diglycerides.

Dritte Phase: Verätherung zweier Diglyceridmoleküle unter Abspaltung von Wasser.

Die Reaktionsfolge veranschaulichen die S. 149 oben wiedergegebenen Formeln.

Salvays Hypothese steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen einer älteren Untersuchung von Ubbelohde und v. Schapiringer⁴⁾ über das Verhalten der Holzölsäure beim Erhitzen. Die genannten Forscher haben reine Eläostearinsäure durch mehrfaches Umkristallisieren roher Holzölsäure aus Alkohol hergestellt und diese in Bomben, die mit Kohlensäure oder Stickstoff gefüllt waren, längere Zeit auf 200—250° erhitzt. Nach je einer Stunde wurden Proben entnommen und auf Jodzahl, Lichtbrechungszahl, Säurezahl, Verseifungszahl und Konsistenz geprüft.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Verhalten der
Holzölsäure beim Erhitzen.

Erhitzungsdauer	Jodzahl	Säurezahl	Verseifungszahl
1 Stunde	132	192	197
2 Stunden	109	192	203
3 "	103	186	199
4 "	99	176	—
5 "	96	—	—
6 "	93	—	—
7 "	89	—	—
8 "	88	—	—

Ubbelohde und v. Schapiringer schließen aus ihren Versuchen: „Während des Erhitzen wurde das Produkt immer weicher, die Jodzahl sank sehr schnell, ebenso der Brechungsexponent, was auf Polymerisation deutet. Auch die Säurezahl sank, während die Verseifungszahl konstant blieb. Das will heißen, daß keine Zersetzung bei dem Vorgang eintritt. Anderseits aber weist das Herabgehen der Säurezahl auf eine Anhydrid- oder Lactonbildung“. Diesen Folgerungen ist zuzustimmen. Bemerkenswert ist, daß die Jodzahl weit mehr und schneller sinkt als die Säurezahl. Wäre die Salvaysche Erklärung des Polymerisationsvorganges richtig, so müßten Säure- und Jodzahl in gleichem Maße abnehmen.

Noch weit mehr als die angeführten Versuche spricht gegen die Salvaysche Anschauung das nachstehend beschriebene Verhalten polymerisierter Öle gegen alkoholische Lauge. Diese spaltet Pseudopolymere von der Art der Bisundecylensäure, die als Undecylensäureester einer Oxyundecylsäure anzusehen ist, unter Rückbildung monomolekularer Säure. Wahre Polymere, welche den Kohlenstoffvierring enthalten, werden dagegen nicht zerstört.

Es kommt also darauf an, die Molekulargröße der aus polymerisierten Ölen abscheidbaren Fettsäuren zu ermitteln. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Öle Mischungen von umgewandeltem und unverändertem Öl darstellen. Zur Erzielung eindeutiger Ergebnisse bei der Molekulargewichtsbestimmung ist es daher erforderlich, die beiden Ölbestandteile vor der Verseifung von-

⁴⁾ Ubbelohde, Chemie, Analyse und Technologie der Öle und Fette, Bd. II, Leipzig 1920, S. 351.