

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 wurde¹⁴⁾, 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 ersteren 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 Kohlensäureatmosphäre (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.

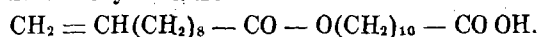
Konstanten erhitzter Fettsäuren nach Salvay.

		Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Palmölfettsäuren.	unerhitzt	199	200	55
	erhitzt	198	201	54,5
Leinölfettsäuren.	unerhitzt	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 Krafft und Brunner³⁾ beim Destillieren der Rizinusölsäure erhaltenen Bisundecylensäure



¹⁴⁾ 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. Schappringer⁴⁾ 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.

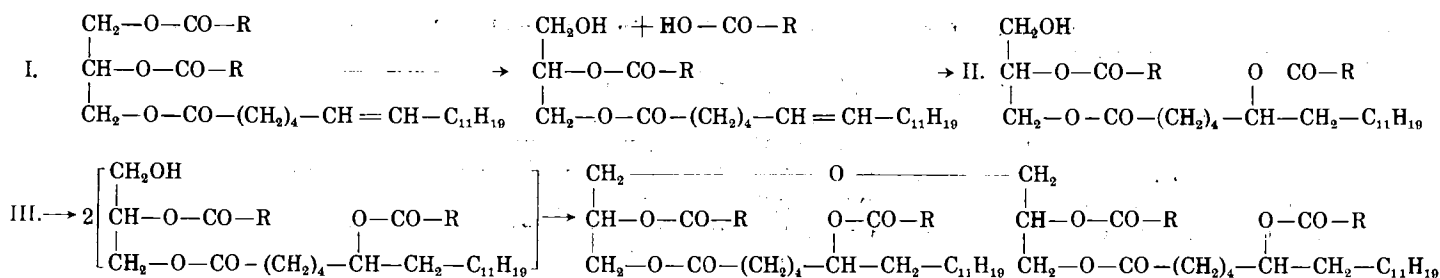
Erhitzungsdauer	Jodzahl	Säurezahl	Verseifungszahl
1 Stunde	132	192	197
2 Stunden	109	192	203
3 "	103	186	199
4 "	99	176	—
5 "	96	—	—
6 "	93	—	—
7 "	89	—	—
8 "	88	—	—

Ubbelohde und v. Schappringer schließen aus ihren Versuchen: „Während des Erhitzens wurde das Produkt immer weicher, die Jodzahl sank sehr schnell, ebenso der Brechungsindex, was auf Polymerisation deutet. Auch die Säurezahl sank, während die Verseifungszahl konstant blieb. Das will heißen, daß keine Zersetzung bei dem Vorgang eintritt. Andererseits 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 zersetzt.

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.



einander zu trennen. Diese Trennung läßt sich am leichtesten beim chinesischen Holzöl vornehmen, weil die Polymerisationsprodukte ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Gel bilden. Bei einem hier vorgenommenen Versuch wurde das Holzöl in einer Kohlensäureatmosphäre auf 280° erhitzt und nach dem Gerinnen noch etwa eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde in feiner Verteilung zunächst mit Aceton, dann mit Benzol und schließlich mit Alkohol extrahiert. Die beiden letzteren lösten nur noch wenig. Der unlösliche Rückstand (50–60% des Holzöls) wurde verseift, die abgeschiedenen Säuren waren im Gegensatz zum Ausgangsmaterial nicht kristallinisch, sondern dickflüssig und hatten das Molekulargewicht 560, bestimmt nach Rast in Campher und 440, bestimmt nach Beckmann in Eisessig, im Mittel also 500.

Schwieriger als beim Holzöl liegen die Verhältnisse beim Leinöl. Dieses wird unter normalen Umständen beim Erhitzen nicht fest. Es entstehen beträchtliche Mengen freier Fettsäuren, welche die Gelbildung verhindern. Man gelangt jedoch zum Ziele, wenn man durch das Leinöl während des Erhitzens auf 280–300° einen lebhaften Kohlensäurestrom hindurchleitet; die Kohlensäure reißt einen Teil der sich bildenden Fettsäuren mit sich fort. Aus der entstehenden Gallerte wird das unveränderte Öl durch wiederholtes Behandeln mit einem Gemisch von Benzol und Aceton ausgezogen (wobei allerdings auch ein Teil des Gels in Lösung geht); der unlösliche Rückstand wird verseift. So erhält man dickflüssige Fettsäuren, für deren Molekulargewicht nach Rast der Wert 574, nach Beckmann in Eisessig der Wert 460, im Mittel also 517 gefunden wurde. (Normale Fettsäuren haben Molekulargewicht 280.)

Damit ist erwiesen, daß beim Erhitzen fetter Öle wahre Polymere entstehen, die durch Alkali nicht depolymerisiert werden. Pseudopolymere bilden sich im günstigsten Falle in geringer Menge als Nebenprodukt. Die von Salva aufgestellten Gleichungen I und II (siehe oben) kennzeichnen also nicht den wesentlichen Verlauf der Polymerisation.

Nach Formel III nimmt Salva an, daß die hohen Molekulargewichte polymerisierter Öle (Glyceride) dadurch bedingt werden, daß sich zwei Moleküle eines Diglycerides unter Verätherung, also durch Sauerstoffbindung, aneinanderreihen. Er hat versucht, diese Annahme durch den Nachweis von Diglycerin in der Verseifungslauge polymerisierter Öle zu stützen, aber ohne jeden Erfolg. Auch der Nachweis, daß polymerisierte Öle mehr Sauerstoff enthalten als nicht polymerisierte, konnte von Salva nicht erbracht werden. Hier wurde geprüft, ob Mono- oder Diglyceride in polymerisierten Ölen feststellbar sind. Zu diesem Zwecke wurde ein durch Erhitzen stark eingedicktes Leinöl (Buchdruckerfirnis) acetyliert und die Acetylzahl ermittelt. Der gefundene Wert (16) konnte durch niedrigere Glyceride, aber auch durch Oxysäuren bedingt sein. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, wurden aus dem Öl die Fettsäuren abgeschieden und deren Acetylzahl bestimmt. Sie lag nur wenige Einheiten niedriger als die Acetylzahl des Öles,

war also auf Oxysäuren zurückzuführen. Hiernach haben sich nennenswerte Mengen von Mono- oder Diglyceriden nicht nachweisen lassen, zumal die geringe Differenz der Acetylzahlen auch durch den Verlust wasserlöslicher Fettsäuren beim Auskochen der acetylierten Säuren bedingt sein kann. Die dritte Salvaysche Gleichung trägt also den tatsächlichen Verhältnissen nicht genügend Rechnung. Dagegen ist das hohe Molekulargewicht erhitzter Öle ohne weiteres verständlich bei extramolekularer Polymerisation im Sinne meiner obigen Ausführungen, unter Bildung von Kohlenstoffvierringen.

Neuerdings hat zur Polymerisationsfrage H. Wolff Stellung genommen⁵⁾. Nach seiner Auffassung findet bei der Verdickung fetter Öle unter dem Einfluß der Hitze eine eigentliche Polymerisation überhaupt nicht statt.

Zur Begründung seines Standpunktes führt Wolff an, die in der Literatur vorliegenden hohen Molekulargewichte seien in Benzol und ähnlichen sauerstofffreien Lösungsmitteln bestimmt, in denen leicht Aggregatbildung erfolge; seine in Campher nach dem Rastchen Verfahren vorgenommenen Bestimmungen hätten niedrige, gegen Polymerisation sprechende Werte ergeben. Wolff hat offenbar übersehen, daß die von mir in der ersten Mitteilung⁶⁾ aufgeführten Molekulargewichte, behufs Vermeidung der angeführten, lange bekannten Fehlerquelle, in Phenol und Benzoesäureanhydrid, bei den Fettsäuren in Eisessig bestimmt wurden. Wolff geht also von irrigen Voraussetzungen aus. Die gemäß obigem aus Holzöl- und Leinölgel abgeschiedenen Säuren wurden sowohl in Campher wie in Eisessig geprüft. In beiden Fällen wurde verdoppeltes Molekulargewicht gefunden. Hiernach ist Polymerisation beim Erhitzen von Lein- und Holzöl sicher bewiesen. Übrigens haben auch schon A. Grün und F. Wittka betont⁷⁾, daß die Wolffsche Auffassung des Polymerisationsvorganges nicht haltbar sei. [A. 263.]

Über die Versuche von H. Finger¹⁾ zur Darstellung von Cyanurtriazid.

Von ERWIN OTT.

(Eingeg. 19./1. 1925.)

In einer sehr eingehenden Untersuchung über die Darstellung und die Eigenschaften des Cyanurtriazids hat der Verfasser in Gemeinschaft mit E. Ohse²⁾ den sicheren Nachweis erbracht, daß das von H. Finger unter dem Namen „Cyanurtriazid“ beschriebene, aber durch keine Analyse als Triazid identifizierte Präparat ein Gemisch von hauptsächlich Dihydrazidocyanurmonozid mit Monohydrazidodiazid gewesen ist, und daß dieses Gemisch Triazid überhaupt nicht oder nur in ganz unwesentlicher Menge enthalten hat. Wenn daher L. Wöhler³⁾ in einem Vortrag H. Finger die Auffindung des

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 729 [1924].

²⁾ Z. ang. Ch. 33, 231 [1920].

³⁾ Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44, 375 [1924].

⁴⁾ H. Finger, J. pr. Ch. [2] 75, 103, 104 [1907].

⁵⁾ E. Ott und E. Ohse, B. 54, 180, 186 [1919].

⁶⁾ L. Wöhler, Z. ang. Ch. 35, 548 [1922].