

gische Reichsanstalt ist, an der Durchforschung des Gebietes hat. Durch die Biologische Reichsanstalt und die mit ihr verbundenen Hauptstellen für Pflanzenschutz werden die Mittel in den sogenannten Reichsbeizversuchen geprüft und der Praxis zugänglich gemacht. Auch die Saatgutwirtschaften, für deren Erfolge die Beiztechnik von besonderer Bedeutung ist, haben vollen Anteil an der Erprobung und der praktischen Auswertung der chemischen Mittel.

[A. 194.]

Über chinesisches Holzöl.

I. Mitteilung.

Aus der Organischen Abteilung des Forschungslaboratoriums des Siemenskonzerns.

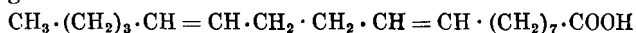
Von Dr. W. NAGEL und Dr. J. GRÜSS.

(Eingeg. 10./9. 1925.)

Die Tatsache, daß das chinesische Holzöl beim Erhitzen auf Temperaturen über 150° fest wird, hat schon seit langem das Interesse der Chemiker erregt. Der Stoff, der auf Grund seines Trocknungsvermögens, seiner Lösungsfähigkeit und anderer wertvoller Eigenschaften schon seit seinem Bekanntwerden eine wichtige Rolle in der Lackindustrie gespielt hat, ist neuerdings noch mehr in den Vordergrund getreten, da er bei den ständig wachsenden Anforderungen an die Güte der Lacke sich wie kein anderer bewährt hat. An Untersuchungen des Holzöls hat es nicht gefehlt, mit wenigen Ausnahmen beschäftigen sie sich mit seiner Fähigkeit zu gelatinieren. Nicht als ob dieses die wichtigste Eigenschaft wäre. Gerade für die Lacktechnik ist sie weniger bedeutend und es genügt, sie als Tatsache hinzunehmen und zu berücksichtigen. Aber es ist die hervorstechendste und instinktiv hofft man, daß mit dieser Gelatinierfähigkeit der ganze Komplex anderer Eigenschaften zusammenhängt. Eine Annahme, die wenigstens teilweise sicherlich berechtigt ist.

Es ist unmöglich, alle Arbeiten über das chinesische Holzöl an dieser Stelle zu berücksichtigen. Nur die wichtigsten, die zur Bildung der gegensätzlichen Ansichten führen, seien erwähnt.

Das chinesische Holzöl besteht aus α -Trieläostearin und Triolein. Der Gehalt an letzterem ist schwankend und kann für gewöhnlich vernachlässigt werden. Die α -Trieläostearinsäure ist eine zweifach ungesättigte Säure von folgender Konstitution:



Sie schmilzt bei 47–48° im Gegensatz zu der ihr wahrscheinlich geometrisch isomeren β -Eläostearinsäure, welche bei 71–72° schmilzt. Man kann die β -Eläostearinsäure aus der α -Eläostearinsäure durch Destillation der α -Ester und nachfolgende Verseifung erhalten. Bei diesem Vorgang findet also eine Umlagerung statt. Ebenso bei der Einwirkung von 3% iger methylalkoholischer Salzsäure auf α -Eläostearinsäure; denn es wird β -Methylester erhalten. Überhaupt tritt diese Umlagerung ganz allgemein bei der Einwirkung starker anorganischer Säuren ein. Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf α -Eläostearinsäure entsteht das β -Eläostearinsäurechlorid. Weiter findet diese Umlagerung von α - in β -Säure unter der Einwirkung des Lichtes oder geringer Mengen Schwefel oder Jod statt. Als doppelt ungesättigte Säure kann sich die α -Eläostearinsäure leicht oxydieren. Sie läßt sich ozonisieren. Aus den Ozonidsplaltprodukten konnte Majima¹⁾ die Lage der doppelten Bindungen ermitteln. Weiterhin

¹⁾ B. 43, 676.

ist sie infolge ihrer ungesättigten Bindungen in der Lage, sich zu polymerisieren.

Von den älteren Theorien über den Gelatinierungsprozeß sei die Theorie der euthymorphen und der mesomorphen Polymerisation von Kronstein²⁾ erwähnt. Nach Kronstein entsteht bei der euthymorphen Polymerisation ein in noch vorhandenem Monomeren, d. h. nicht polymerisierter Substanz, unlöslicher Körper, der sich sofort ausscheidet. Bei der mesomorphen Polymerisation dagegen bildet sich ein zunächst noch lösliches Polymerisationsprodukt, das, wenn es eine bestimmte Menge erreicht hat, sich plötzlich mit dem noch unveränderten Rest zu einer festen Masse verbindet. Bei dem Holzöl haben wir es nach Kronstein mit einer mesomorphen Polymerisation zu tun. Diese Theorie ist, wie verschiedene Forscher H. Wolff³⁾, Fahrion⁴⁾ nachgewiesen haben, unhaltbar.

Wohl zu beachten ist ferner die Ansicht von J. Marcuss⁵⁾. Er gelangt auf Grund von Versuchen auch zu der Annahme eines Polymerisationsproduktes, und zwar stellt er sich dieses als dimeres Eläostearinsäuretriglycerid vor, das dann bei höherer Temperatur gerinnt. Er schließt aus seinen Versuchen, daß sich im geronnenen Holzöl neben Oxydationsprodukten und Anhydriden drei Bestandteile vorfinden: unverändertes Öl, öliges und festes Polymerisationsprodukt in wechselnden Mengenverhältnissen, je nach den Erhitzungsbedingungen. Das ölige und feste Polymerisationsprodukt ist chemisch nicht verschieden, es verhält sich wie ein Sol zum Gel. Er unterscheidet allgemein bei der Polymerisation fester Öle zwischen intramolekularer und gewöhnlicher Polymerisation, wobei er unter intramolekularer Polymerisation eine solche innerhalb eines Glyceridmoleküls versteht. Welche Struktur das Polymerisationsprodukt des Holzöls besitzt, läßt er eine offene Frage.

In seinem soeben erschienenen Buche bespricht A. Grün⁶⁾ ebenfalls in einem kurzen Abschnitt die Polymerisation des Holzöls. Gleich zu Anfang stellt er zwei Prozesse fest, die zu festem Holzöl führen. Es handelt sich nach ihm dabei um die von Maquenne beobachtete Eigenschaft des Holzöls, sich beim Belichten oder beim Zusatz einer geringen Menge Schwefel von dem im Holzöl vorhandenen Glycerid der α -Eläostearinsäure zu demjenigen der β -Eläostearinsäure umzulagern, welches sich dann kristallinisch abscheidet. Die andere Art des Festwerdens ist die durch Erhitzen erzielte. Im ersten Falle handelt es sich um eine reine Umlagerung von untergeordneter Bedeutung, während der zweite Fall die Hauptrolle spielt. Uns scheint, daß es nicht angängig ist, die beiden Prozesse gesondert zu betrachten. In jedem Falle, in dem Dickwerden beobachtet wird, muß eine Umlagerung des α -Glycerids in die β -Form angenommen werden. Weiter bezeichnet Grün das Gelatinierungs- oder Verdickungsprodukt ohne weiteres als Polymerisationsprodukt, eine Bezeichnungsweise, die nicht richtig sein kann, da das Polymerisationsprodukt nicht fest zu sein braucht, wie Marcuss⁵⁾ gezeigt hat, der aus festgewordenem Holzöl flüssiges Polymerisat isolierte.

Eine neue Theorie zur Erklärung des Verdickungsprozesses hat H. Wolff⁷⁾ aufgestellt. Er beobachtete die Viscosität des Holzöls in ihrer Abhängigkeit von der Brom-

²⁾ B. 49, 724.

³⁾ H. Wolff, Z. ang. Ch. 37, 729–32 [1924].

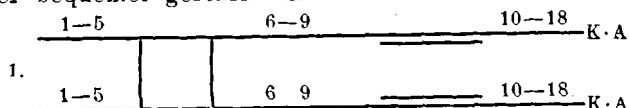
⁴⁾ Fahrion, Farbenztg., 17. Jahrg. Nr. 47–50 [1912]

⁵⁾ J. Marcuss, Z. ang. Ch. 33, 231–32 [1920].

⁶⁾ A. Grün, Analyse der Fette und Wachse, J. Springer, 1925.

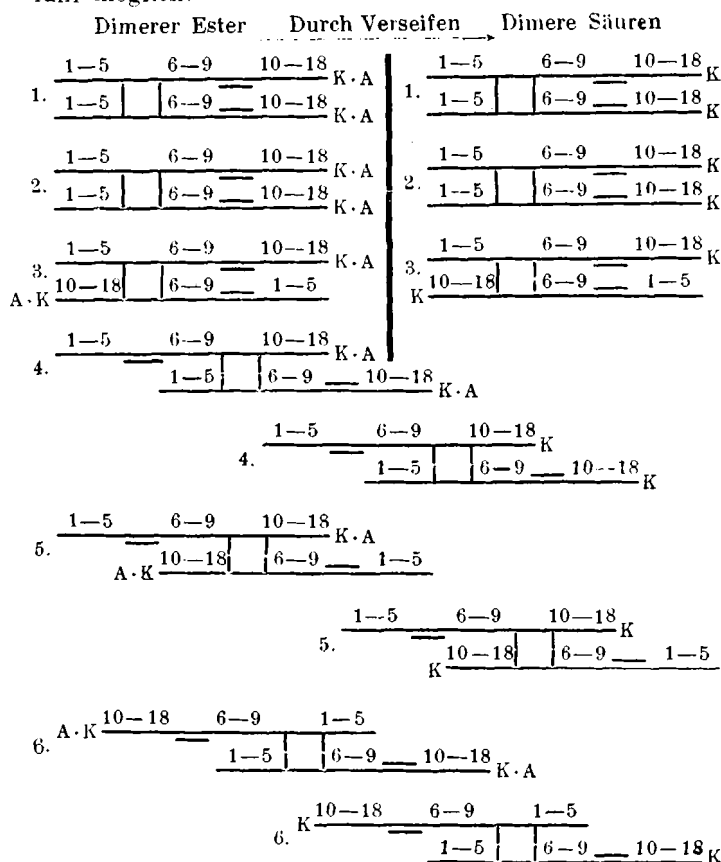
⁷⁾ H. Wolff, loc. cit.

oder bequemer geschrieben:



wobei 1-5, 6-9 und 10-18 die Anzahl der C-Atome, K die Karboxylgruppe und A ein Alkyl (hier Methyl) bedeuten.

Betrachtet man die Konfiguration, so sind außer dieser, die wir als (1.) bezeichnen wollen, noch folgende fünf möglich:



Aus dieser schematischen Darstellung erkennt man, daß damit sämtliche Möglichkeiten einer flächenhaften Anordnung erschöpft sind. Denkbar wären noch räumliche Isomerien nach Art der Hexahydrophthalsäuren.

Die theoretische Jodzahl für Methyl ester liegt bei 172,5, für den dimeren Methyl ester demnach bei 86,2. Bei den von uns angestellten Erhitzungsversuchen wurden Jodzahlen von 81-87 gefunden. Diese Zahlen stimmen also mit den errechneten überein. Dem Einwand, daß es sich etwa um Oxydationsprodukte handeln könne, möchten wir gleich mit dem Hinweis entgegentreten, daß bei diesen Versuchen unter möglichstem Luftabschluß in Kohlen-säureatmosphäre gearbeitet wurde.

Ehe wir weitere Schlüsse aus dem Verhalten des Methyl esters und des ebenfalls hergestellten Äthyl esters, welcher sich beim Erhitzen ebenso wie Methyl ester verhält, ziehen, wollen wir zur Betrachtung des Holzöls, also des Glycerinesters selber übergehen.

Erhitzt man chinesisches Holzöl gleiche Zeiten auf steigende Temperaturen, so findet man, daß dabei eine Abnahme der Jodzahl stattfindet, welche, wenn man so arbeitet, daß gerade ein Produkt erhalten wird, welches kurz vor dem Gelatinieren ist, einen Wert zwischen 110-120 erreicht.

Die Jodzahl für ein normales Triglycerid ist 173,3. Für das dimere Triglycerid ist sie dann gleich der

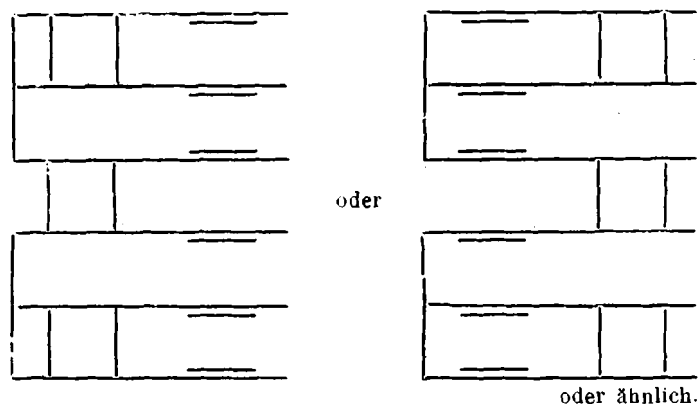
Hälfte = 86,6. Diese Jodzahl würde einem Punkte entsprechen, bei dem alles Holzöl in Dimeres umgewandelt ist. An dem Punkt, bei welchem das Gelatinieren des Holzöls eintritt, sind aber erst etwa 60 % des Triglycerides in dimeres Produkt umgewandelt, während die anderen 40 %, wie schon H. Wolff¹¹⁾ nachwies, noch aus unverändertem Holzöl bestehen. Berechnet man die Jodzahl für ein Gemisch von 50 % Holzöl und 50 % Dimerem, so erhält man eine Jodzahl von 129,9. Rechnet man ferner, daß ca. 60 % in Dimeres übergegangen sind, so erhält man ungefähr einen Wert von 118-120 für die Jodzahl. Dieser Wert stimmt mit dem gefundenen gut überein unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen.

Da es schwierig ist, immer den Erhitzungsprozeß so zu leiten, daß man ein Produkt erhält, welches gerade im Begriff ist, zu gelatinieren, versuchten wir ein Verfahren ausfindig zu machen, gelatinisiertes Holzöl auf möglichst schonende Art wieder zu verflüssigen. Es gelang uns dies mit Hilfe von ätherischer Salzsäure.

Durch Einwirkenlassen von siedender 10 %iger ätherischer Salzsäure als auch von solcher in der Kälte auf gelatinisiertes Holzöl erhielten wir nach Auflösung des gelatinisierten Produktes und Entfernen der ätherischen Salzsäure flüssige Produkte von der Jodzahl 100-120, welche sich durch abermaliges Erhitzen wieder gelatinieren lassen.

Die Jodzahlen auch dieser Produkte stimmen mit den oben errechneten für ein bis zu 60 % in Dimeres verwandeltes Holzöl überein.

Die Art der Verknüpfung zweier Glyceridmoleküle muß man sich etwa in folgender Form vorstellen:



Die Schreibweise ist ähnlich der des Methyl esters und wohl ohne weiteres verständlich.

Bei Betrachtung anderer möglicher Strukturformeln folgt aus den errechneten Jodzahlen, daß sie ausgeschaltet werden müssen. Untersucht man mit Hilfe der Formel die möglichen verschiedenen Gruppierungen in der Ebene, die bei einem derartigen Produkt auftreten können, so ergibt sich, daß dieselben sechs Säuren wie beim Methyl ester entstehen können, daß aber keine freie Eläostearinsäure entstehen kann, und diese ist denn auch beim Verseifen des gereinigten Festproduktes niemals gefunden worden.

Alle diese dimeren Polymerisationsprodukte zeichnen sich durch die Bildung eines Tetramethylenringes aus. Außer der Jodzahl ist eine weitere Stütze für unsere Annahme ein Nachweis dieses Vierringes. Wir sind mit Arbeiten in dieser Richtung beschäftigt.

Wir möchten an dieser Stelle noch einmal auf die immerhin merkwürdige Eigenschaft des Methyl- und Äthyl esters gegenüber dem Glycerinester nicht zu gelati-

¹¹⁾ H. Wolff, Farbenztg. 18, 1171 [1912].

nieren hinweisen, um dadurch unsere Annahme, der Bildung eines dimeren Polymerisationsproduktes noch zu stützen.

Die Eigenschaft der Ester des Holzöls beim Erhitzen zu gelatinieren, scheint nach unserer Ansicht von der Molekülgröße oder Konstitution des bei der Veresterung beteiligten Alkohols abzuhängen. Wir haben außer dem Methyl- und Äthylester auch noch den Amyl- und den Glycolester untersucht und bei ersterem gefunden, daß er bis zu 30 % destillierbar ist während der 70 % betragende Rückstand gelatinierter. Der Glycolester wurde beim Erhitzen genau wie der Glycerinester, also Holzöl, fest. Bei dem Versuch, ihn zu destillieren, gab er noch eine Destillationszahl von 36, während Holzöl diejenige von 0 besitzt. Der übergegangene Teil bestand, wie nicht anders zu erwarten war, aus Zersetzungsprodukten.

Bleiben wir vorläufig bei dem nicht gelatinierenden Methyl- und Äthylester einerseits und dem gelatinierenden Glycerinester anderseits.

Die Ansicht H. Wolffs über das Dickwerden gründet sich auf die Bildung eines Aggregationsproduktes nicht polymerer Struktur, bei dem die Fähigkeit, Brom oder Jod entsprechend dem Vorhandensein doppelter Bindungen zu addieren, irgendwie verloren gegangen sein soll, ähnlich wie bei dem Schellack durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure nach Harries und Nagel die Fähigkeit sich mit Alkali zu verseifen, verloren geht.

Angenommen, diese Vorstellung wäre richtig. Wie ließe sich dann aber nach der Wolffschen Annahme das Annähern der Jodzahl des erhitzten Methylesters und Äthylesters an einen dem Dimeren entsprechenden Wert erklären, wo man doch beim Methylester und Äthylester von kolloidchemischen Prozessen absehen muß, da ja sonst auch ein Gelatinieren eintreten müßte? Nur durch Heranziehung einer neuen Hypothese erscheint dies möglich. Zwar werden auch Methyl- und Äthylester beim Erhitzen etwas zähflüssiger, jedoch ist die Viskositätszunahme so gering, daß sie auf Grund der Vergrößerung des Moleküls wie beim Voltolprozeß erklärt werden kann.

Geht man aber von der Annahme aus, daß sich ein dimeres Polymerisationsprodukt beim Holzöl ebenso wie beim Methylester und Äthylester bildet, so läßt sich mit der weiter oben ausgesprochenen Annahme, der Abhängigkeit der Gelatinierungsfähigkeit von der Molekülgröße des bei der Veresterung beteiligten Alkohols und der scheinbar ebenfalls damit zunehmenden Fähigkeit ein Aggregat zu bilden, einwandfrei das Dickwerden des Holzöls erklären, d. h. in Parallele stellen mit der schon bekannten Aggregation des Schellacks. Diese Analogie läßt sich ganz scharf herauspräparieren.

Wie wir schon früher erwähnten, gelang es uns durch Einwirkenlassen von sowohl kochender als auch kalter 10 %iger ätherischer Salzsäure, auf gelatinisiertes Holzöl dieses wieder zu verflüssigen, aber nicht zu depolymerisieren.

Ferner gelang es, durch Einwirkenlassen von 10 %iger ätherischer Salzsäure auf rohes chinesisches Holzöl dieses zu gelatinieren. Das so erhaltene Produkt ist ebenso, wie das durch Erhitzen gelatinierter, in allen Lösungsmitteln unlöslich.

Der Prozeß des Gelatinierens durch ätherische Salzsäure ist nicht ganz einfach zu reproduzieren. Es müssen dabei genau die Einwirkungsdauer und die Konzentration ausprobiert werden. Auch sind die Versuchsbedingungen wieder bei jedem Holzöl andere, wie ja auch jedes Holzöl verschiedene Zeit zum Gelatinieren durch Erhitzen braucht. Uns gelang es gewöhnlich, bei Einwirkung von

10 %iger ätherischer Salzsäure in der Kälte während 7 Stunden. Jedenfalls steht fest, daß Holzöl von der Jodzahl 100—120 durch ätherische Salzsäure koaguliert und festes Holzöl durch dasselbe Agens peptisiert werden kann, wobei keine Änderung der Jodzahl eintritt.

Wir haben hier also denselben umkehrbaren Prozeß vorliegen, wie beim Schellack, wo einmal das Harz durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure in Alkali unlöslich gemacht wird und andererseits derselbe unlöslich gewordene Schellack durch Behandeln mit 2 %iger alkoholischer Salzsäure¹²⁾ wieder in Alkali löslich gemacht werden kann. [A. 174.]

Die Isomerie des Guignetgrüns, eine Erscheinung der Korngröße.

Mitgeteilt aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt

von LOTHAR WÖHLER und J. DIERKSEN.

(Eingeg. 22./8. 1925.)

Das Guignetgrün ist reines Chromoxydhydrat und entsteht technisch durch eine Schmelze aus Kaliumbichromat mit Borsäure und nachfolgende Behandlung mit heißem Wasser. Seine brillantgrüne, lichtechte Lasurfarbe, die zu praktischer Verwendung für Tapeten- und Banknotendruck seit seiner Entdeckung in der Mitte des vorigen Jahrhunderts einladet, legt Isomerie als Ursache der krassen Farbverschiedenheit nahe. Hydratiso-merie wurde durch den einen von uns angenommen, als durch quantitative Messung große Tensionsunterschiede des Wassergehaltes festgestellt waren, und es gelang, gewöhnliches, gefälltes, schmutzig grau-violettes und säurelösliches Chromoxydhydrat geringen Dampfdruckes durch Erhitzen auf 250° im Druckrohr in das brillantgrüne, säureunlösliche Guignetgrün größerer Dampftension überzuführen¹⁾. Es wurde der notwendigen Borsäuremenge entsprechend die Zwischenbildung eines Chromborats: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3$ neben Borax in der Schmelze angenommen mit nachfolgender hydrolytischer Spaltung desselben zum Chromoxydhydrat: $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gemäß der Wassermenge, die man beim Entwässern nicht unterschreiten zu dürfen schien, ohne den Farbton des Grüns zu ändern.

Die häufige Wiederholung der Versuche zur Umwandlung von reinem gefälltem Chromoxydhydrat in Guignetgrün durch Erhitzen unter Wasser im Druckrohr schlug aber stets fehl. Es wurde daher schließlich an eine Verunreinigung als Ursache der früheren Umwandlung gedacht, ähnlich der Wirkung von schmelzendem Kochsalz, Borax, Soda u. a. bei der Kornvergrößerung von rotem Eisenoxyd zum violetten „Caput mortuum“ oder Colcothar²⁾. Dazu kommt, daß die Bildung von Chromborat in der grünen Schmelze unwahrscheinlich wird, seitdem man weiß, daß Chromoxyd in schmelzender Borsäure nur spurenweise sich löst³⁾, und daß man ferner die Temperatur der Chromatschmelze von 750° nicht überschreiten darf, will man nicht gewöhnliches Chromoxyd statt Guignetgrün erhalten. Auch läßt sich die Borsäure der erkalteten Schmelze durch Destillation mit Methylalkohol ohne Zusatz einer Säure sehr leicht abdestillieren, nur die letzten 2—3 % bedürfen etwas längerer Zeit. Schließlich erhält man durch Zusammenschmelzen weder von Borax mit Chromsäure, noch von

¹²⁾ D. R. P. 413 739.

¹⁾ L. Wöhler u. Becker, Z. ang. Ch. 21, 1600—1605 [1908] und 24, 484—487 [1911].

²⁾ L. Wöhler u. Condrea, Z. ang. Ch. 21, 481—486 [1908].

³⁾ Gürtler, Z. anorg. Ch. 40, 226 [1904].