

führung von Gerb- und Färbversuchen zur Stelle, die es ermöglicht, ohne den Gang der in Rotation befindlichen Serien kleiner Gerb- und Färbetrommeln zu unterbrechen, ein einzelnes Gefäß zu entnehmen, neu zu beschicken und wieder in den Gang des Versuches einzuschalten. Reichhaltige Musterkarten von Farbledern, die auf Grund der Ostwaldschen Farbenlehre von Schülern der Anstalt gefertigt sind, gaben der Bestrebung Ausdruck, die Ostwaldsche Lehre praktisch in die Lederfärberei einzuführen.

Betrachtete man diese Heerschau aller Arten von Leder, so mußte man feststellen, daß es kaum einen Textilstoff gibt, dem das moderne Leder nicht an die Seite treten könnte, in manchen Fällen unter erstaunlicher Verleugnung des ihm eigentümlichen Charakters. Auffallend war die von der Mode diktierte Reichhaltigkeit an gegerbten Reptilien-, Schlangen-, Fisch-, Chamäleon- und Ochsenfroschhäuten. Zu ihnen gesellte sich die schön gezeichnete und profilierte Straußenhaut. Die Gerbung und Zurichtung dieser früher kaum gekannten Materialien hat das Gewerbe vor neue, aber, wie man sieht, rasch gelöste Aufgaben gestellt.

Ein altes, praktisches, bisher nicht befriedigend gelöstes Problem der Gerberei ist hingegen die Gerbung mit Eisensalzen. Hatte doch schon Friedrich Knapp die gerbende Wirkung der Chrom- und Eisensalze voll gewürdigt. Der technische und wirtschaftliche Erfolg blieb ihm nur deshalb versagt, weil er die in Deutschland seltenen und kostspieligen Chromverbindungen nicht genügend berücksichtigte und dem verlockenden Gedanken unterlag, das Eisen, welches in Deutschland in Massen vorkommt, für die Lederbereitung auszunutzen. Auf der Internationalen Lederschau sah man zwei verschiedenartige, gut aussehende Eisenleder, von denen das eine in einer Kombination mit Eisen- und Kieselsäuregerbung ausgegerbt ist (Röhm und Haas, A.-G., Darmstadt), das andere durch Tränken der Haut mit Ferrosulfat und Einleiten von Stickoxyd in die Brühe hergestellt wird (J. H. Stürmer, G. m. b. H.,

Prühlitz). Beiden Produkten werden geringe Gestehungskosten und rascher Fabrikationsgang nachgerühmt. Es wäre nur zu wünschen, daß im Interesse unserer Volkswirtschaft sich diese Neuerung einen Markt erobern würde.

Eine Anzahl von Firmen zeigte schwere Chromlederlaufsohlen. Das Problem der dauerhaften, in der Nässe nicht gleitenden Chromledersohle dürfte als praktisch gelöst gelten.

Der Siegeszug der „Kollodiumdeckfarben“ und der wasserlöslichen Casein- und Albuminlederfarben und Finishe in der Lederindustrie äußerte sich nicht nur auf den in herrlichsten Farben prangenden Ledern, sondern auch in der Ausstellung und Anpreisung solcher Präparate durch eine immer größer werdende Anzahl von Spezialfirmen. Als Neuerung auf dem Gebiete der Fette-mulsionen ist das leicht zu beschaffende Lecithin der Sojabohne als Emulgator zu nennen, dessen Anwendung in Fettungsmitteln auftaucht und sicher des Studiums wert ist. Auch die seit längerer Zeit studierte enzymatische Ätzerung und Enthaarung scheint sich, wie die ausgestellten Präparate und Statistiken beweisen, in der Chevreaugerberei durchgesetzt zu haben.

Endlich waren die verschiedensten Lederklebmittel zu sehen. Die ehemals ausschließlich typischen Lederklebstoffe „Eiweißkleber“, „Kautschukzemente“ sind weitaus überflügelt durch Klebstoffe auf Cellulose-esterbasis, die in der lederverarbeitenden Industrie in allergrößtem Maßstabe verwendet werden und in der Schuhindustrie wahrhaft umgestaltend gewirkt haben.

Es war eine kühne Tat unserer schwer mit politischen Lasten beladenen Industrie, in einer Zeit weltwirtschaftlichen Tiefstandes zum friedlichen Wettbewerb dieser ersten „Lederolympiade“ eingeladen zu haben. Der große, unbestreitbare Erfolg rechtfertigte reichlich Mühe und Aufwand; er durfte dem Ausland und vor allem uns selbst zeigen, wieviel ungebrochenes Wollen und Können unser Volk in Not aufrecht hält in der Hoffnung auf eine bessere Zukunft. [A. 138.]

## Reindarstellung natürlich vorkommender höherer Fettsäuren und ihre Eigenschaften.

Von D. HOLDE und W. BLEYBERG,

Laboratorium für Öl- und Fettchemie der Technischen Hochschule Berlin.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 12. Juni 1930.

(Eingeg. 26. Juni 1930.)

### 1. Allgemeiner Teil.

(Vorgetragen von D. Holde.)

Vor etwa 7 Jahren beabsichtigten wir, im Anschluß an die von Holde vor etwa 15 Jahren aufgenommenen Arbeiten über die Herstellung von Fettsäureanhydriden die noch nicht bekannten Anhydride der Arachin- und Lignocerinsäure zu synthetisieren. Bei den Vorarbeiten zur Gewinnung dieser Säuren aus Erdnußöl stießen wir aber auf solche Widersprüche der Literatur über die Eigenschaften dieser Säuren und dementsprechende Schwierigkeiten in deren Reindarstellung, daß wir zunächst die Säuren selbst, insbesondere auch im Vergleich zu synthetischen, reinen Säuren, genauer zu studieren benötigt waren. Die Arbeiten wurden in Gemeinschaft mit N. N. Godbole, I. und F. Rabinowitsch aufgenommen und in ihrem weiteren Verlauf auch mit den Herren H. Vohrer, L. Grubits und M. Mattisson auf die gesättigten Säuren des Bienenwachses, Chinesischen Insektenwachses und Montanwachses ausgedehnt.

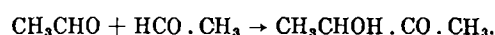
Es gelang in etwa siebenjähriger Arbeit, über deren Ergebnisse zum Teil bereits in mehreren Zeitschriften<sup>1)</sup> berichtet wurde, die bisherigen Widersprüche in der Literatur über die natürlich vorkommenden, als Arachinsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure bezeichneten Säuren aufzuklären und die richtige Formelgröße der reinen Säuren, ihre Schmelzpunkte und ihre Einfügung in die Reihe der normalen Fettsäuren durch sehr mühselige Reinigung der Präparate, meistens auch durch schließliche Mischschmelzpunkte mit den normalen synthetischen Säuren festzulegen.

So mußten wir die ursprüngliche Aufgabe, die Anhydride hochmolekularer gesättigter Fettsäuren oberhalb C<sub>18</sub> herzustellen, vorläufig bis zu dem Zeitpunkt zurück-

<sup>1)</sup> Holde und Godbole, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 36 [1926], und Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 46, 129, 145, 163, 179 [1926]; Holde, Bleyberg und I. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 177 [1929], und Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 245 [1929]; Holde, Bleyberg und Vohrer, Brennstoff-Chem. 10, 101, 124 [1929]; 11, 128, 146 [1930].

stellen, an welchem wir genügende Mengen der zwar in den natürlichen Fetten und Wachsen in beachtenswertem Maße vorkommenden, aber nur in sehr kleinen Mengen aus ihnen in reinem Zustand erhältlichen bzw. synthetisierten hochmolekularen Fettsäuren besitzen werden. Die zum Teil schon oben angedeuteten Ergebnisse unserer bisherigen Fettsäurearbeiten deckten sich im Hinblick auf das Gesetz der paaren C-Atomzahl für hochmolekulare, natürlich vorkommende aliphatische Fettsäuren mit dem Ergebnis der von Holde vor 25 Jahren in Gemeinschaft mit L. Ubbelohde und J. Marcusson durchgeführten Feststellungen an der vermeintlich im Daturaöl, Palmfett, Schweinefett usw. vorkommenden Heptadecansäure. Diese Säure konnte damals, wie auch ganz neuerdings in einer ausgezeichneten Untersuchung von Verkade und Coops<sup>2)</sup> bestätigt wurde, im Einklang mit den alten Beobachtungen von W. Heintz<sup>3)</sup> als Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure festgestellt werden. Die paare Kohlenstoffzahl wurde nunmehr aber auch für alle höhermolekularen gesättigten natürlichen Fettsäuren sicher bis C<sub>28</sub>, mit ziemlicher Sicherheit auch für die höhermolekularen, im Montanwachs vorkommenden Säuren erhärtet.

Diese Paarigkeit der C-Atomzahlen deckt sich mit den bekannten biochemischen Theorien der Entstehung der Fettsäuren aus Zucker, bzw. dessen intermediären Abbauprodukten Brenztraubensäure und Acetaldehyd durch Aldolkondensation und Sauerstoffverschiebung nach Nencki, Buchner und Meisenheimer, Smedley und E. Lubrzinska, H. v. Euler und insbesondere auch mit den Ermittlungen von C. Neuberg und Reinfurth. Diese zeigten, daß Acetaldehyd mittels Carboligase<sup>4a)</sup> eine Verkettung mehrerer Acetaldehydmoleküle zu einem Körper mit paariger C-Atomzahl, sog. Acetylmethylcarbinol<sup>4)</sup>, erleidet, der den Aldolen isomer ist, in diese übergehen und somit ein Zwischenprodukt der biologischen Fettsäuresynthese darstellen kann.



Neuberg und Arinstein<sup>5)</sup> zeigten auch, daß die Buttersäurebakterien aus Brenztraubensäure nicht allein Butylalkohol und Buttersäure, sondern auch höhere Fettsäuren, Capron- und Caprinsäure, aufbauen. Der Hefepilz *Endomyces vernalis* gab reichliche Fettmengen, wenn die Nährlösung Acetaldehyd enthielt.

Eine Ausnahme von dem Gesetz der paaren C-Atomzahl und der Zugehörigkeit zur normalen Reihe findet sich bei den natürlichen Fettsäuren in erster Linie in der niedrigmolekularen, optisch inaktiven Isovaleriansäure, die zuerst von Chevreul im Delphintran aufgefunden und neuerdings in unserem Institut von Dr. H. Mendel in erheblicher Menge in diesem Tran als nahezu einzige flüchtige Säure wiedergefunden wurde. Hier könnte ein Eiweißabbauprodukt vorliegen, doch sind weitere Studien dieser Frage an reinem Delphintran vorbehalten.

Vereinzelte Angaben finden sich über das Vorkommen von Fettsäuren mit 11, 13 und 15 C-Atomen in

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 206, 468 [1929].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 66, 1 [1855].

<sup>4a)</sup> Nach W. Dirscherl, Ztschr. angew. Chem. 43, 676 [1930], soll die Existenz der Carboligase unbewiesen sein; aus naheliegenden Gründen möchten wir einstweilen hierzu nicht Stellung nehmen, sondern die Kritik gegebenenfalls Herrn C. Neuberg überlassen.

<sup>4)</sup> Neuberg und Reinfurth, Biochem. Ztschr. 143, 553 [1923].

<sup>5)</sup> Ebenda 117, 269 [1921].

natürlichen Fetten, jedoch erscheint im Hinblick auf unsere Ergebnisse eine Nachprüfung dieser schon von A. Grün<sup>6)</sup> mit einem Fragezeichen versehenen Angaben erforderlich.

Als zweites, oben schon gestreiftes Ergebnis unserer Forschungen stellten wir fest, daß alle von uns aus natürlichen Fetten und Wachsen abgeschiedenen höhermolekularen gesättigten Säuren — von der Isovaleriansäure aus Delphintran war hier abzusehen — der normalen Reihe angehörten.

Drittens konnten wir feststellen, daß nur geschlossene Reihen von höhermolekularen gesättigten Fettsäuren mit paariger Kohlenstoffatomzahl in Abständen von zwei C-Atomen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Säuren in den natürlichen Fetten und Wachsen vorzukommen scheinen. Die Natur macht also auch hier offenbar keine Sprünge. Die freie sog. Cerotinsäure im Bienenwachs oder die sog. Montansäure im Montanwachs, welche früher von vielen Autoren als einzelne Individuen angesehen wurden, enthalten also ganze Reihen von Fettsäuren mit den erwähnten Abständen von zwei C-Atomen. Analoges gilt für die Arachinsäure aus Erdnußöl und die Lignocerinsäure aus dem gleichen Öl und aus Buchenholzteerparaffin, dem letztere ihren Namen verdankt. Es wäre daher zu erwägen, ob man diese labilen Herkunftsnamen nicht besser durch die jetzt für die natürlichen gesättigten Säuren sichergestellten wissenschaftlichen Bezeichnungen n-Eikosan-, n-Tetrakosan-, n-Hexakosan-, n-Oktokosan-, n-Triakontansäure usw. ersetzen soll.

Unsere Feststellungen bei den natürlichen Fettsäuren sind durch genaue röntgenspektrographische Vergleiche mit reinen synthetischen Säuren von Prof. Francis in Bristol bestens bestätigt worden, wofür wir ihm zu besonderem Dank verpflichtet sind.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat unsere Untersuchungen in dankenswerter Weise durch Sachmittel, insbesondere durch Überlassung einer mechanischen Hochvakuumpumpe unterstützt.

## 2. Spezieller Teil<sup>\*)</sup>.

(Vorgetragen von W. Bleyberg.)

Die eingangs erwähnten Widersprüche zwischen den Angaben verschiedener Autoren über Vorkommen und Zusammensetzung der hochmolekularen Fettsäuren, die auf den ersten Blick befremden könnten, werden verständlich, wenn man die allmähliche Entwicklung der Arbeitsmethoden in Betracht zieht.

Die ersten Autoren begnügten sich damit, die auf die eine oder andere Weise aus dem Rohmaterial (Erdnußöl, Bienenwachs, chinesisches Insektenwachs, Montanwachs) abgeschiedenen Fettsäuren bis zum konstanten Schmelzpunkt der Kristalle — in der Regel aus Alkohol — umzukristallisieren; die so erhaltenen Säuren galten damit als einheitlich; ihre Formeln wurden in den älteren Arbeiten aus der Elementaranalyse, später auf Grund von Titrationen berechnet.

So wurden aufgefunden: die Arachinsäure C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 74,5 bis 75° als schwerstlösliche Fettsäure des Erdnußöles von Gößmann<sup>7)</sup>, die Cerotinsäure C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 78 bis 79° als alkohollöslicher Anteil des Bienenwachses („Cerin“) sowie als einzige Fettsäurekomponente des chinesischen

<sup>6)</sup> Analyse der Fette und Wachse, Bd. 1, S. 9, 1925.

<sup>\*)</sup> Wegen Beschränkung der Redezeit mußten einige hier ausführlich gebrachte Angaben stark gekürzt vorgetragen werden.

<sup>7)</sup> LIEBIGS Ann. 89, 1 [1854].

Insektenwaxes von Brodie<sup>8)</sup>), die Montansäure  $C_{26}H_{50}O_2$  vom Schmp.  $86^\circ$  als einzige Säure des — NB. destillierten, nicht des rohen — Montanwaxes von Hell<sup>9)</sup>).

Durch eine zunächst noch ziemlich primitive fraktionierte Kristallisation aus Alkohol stellte Kreiling<sup>10)</sup> neben der von ihm ausdrücklich bestätigten Arachinsäure die Anwesenheit der noch schwerer löslichen Lignocerinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$  vom Schmp.  $81^\circ$  im Erdnußöl fest, während M. T. Marie<sup>11)</sup> aus der Brodie'schen Bienenwachs-Cerotinsäure noch eine zwischen  $89$  und  $91^\circ$  schmelzende Säure (Melissinsäure  $C_{30}H_{60}O_2$  oder  $C_{31}H_{62}O_2$ ) isolierte, ebenfalls, ohne die Individualität der daneben erhaltenen Cerotinsäure vom Schmp.  $77,5$  bis  $79^\circ$  in Zweifel zu ziehen.

Nachdem Heintz<sup>12)</sup> am Beispiel der natürlichen Margarinsäure  $C_{17}H_{34}O_2$  gezeigt hatte, daß Säuren, die bei der Kristallisation aus Alkohol scheinbar als Individuen erhalten worden waren, unter Umständen durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat zerlegt werden können, prüfte Nafzger<sup>13)</sup> die Einheitlichkeit der Cerotinsäure aus Bienenwachs durch fraktionierte Fällung und Analyse verschiedener Metallsalze (Mg, Pb, Cu). Die Säure erschien hiernach einheitlich, bezüglich ihrer Formel schwankte Nafzger aber auf Grund der verschiedenen Analysen zwischen den Werten  $C_{26}H_{50}O_2$ ,  $C_{26}H_{52}O_2$  und  $C_{27}H_{54}O_2$ . Henriques und Lewkowitsch betrachteten lediglich die Ungenauigkeit der Analysenmethode (Elementaranalyse bzw. bei Salzen Metallgehaltsbestimmung) als Ursache der Unsicherheit in der Formelgebung. Nachdem daher Henriques<sup>14)</sup> für die Cerotinsäure des Insektenwaxes, Lewkowitsch<sup>15)</sup> für diejenige des Bienenwaxes nach der wesentlich genaueren Titrationsmethode übereinstimmend ein der Formel  $C_{26}H_{52}O_2$  entsprechendes Molekulargewicht gefunden hatten, wurden diese beiden Säuren ohne weitere Diskussion der Frage ihrer Einheitlichkeit als miteinander identische Hexakosansäuren angesehen.

Erst über zwei Jahrzehnte später wurde die Uneinheitlichkeit der Cerotinsäure aus Bienenwachs von Gascard und Damoy<sup>16)</sup> durch systematische fraktionierte Kristallisation der Säure aus Alkohol nachgewiesen. Die Autoren erhielten nicht weniger als vier verschiedene Säuren, für welche sie folgende Formeln und Schmelzpunkte angeben: 1.  $C_{25}H_{50}O_2$ , Neocerotinsäure, Schmp.  $77,8^\circ$ ; 2.  $C_{27}H_{54}O_2$ , Cerotinsäure, Schmp.  $82,5^\circ$ ; 3.  $C_{26}H_{50}O_2$ , Montansäure, Schmp.  $86,8^\circ$ ; 4.  $C_{31}H_{62}O_2$ , Melissinsäure, Schmp.  $90^\circ$ , auffallenderweise also nur Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen.

Ebenfalls eine Säure  $C_{27}H_{54}O_2$  vom Schmp.  $82$  bis  $82,5^\circ$  hatte Gascard<sup>17)</sup> kurz zuvor aus der Cerotinsäure des Chinesischen Insektenwaxes durch Kristallisation aus Äther erhalten, ohne sich aber über die Frage der Einheitlichkeit dieser Cerotinsäure im ganzen oder über die Art der bei der Umkristallisation entfernten Stoffe (niedere Säuren?) zu äußern.

Eine entscheidende Verschärfung der Trennungsmethoden bedeutete die Anwendung der fraktio-

nierten Destillation im Vacuum, die vorher nur bei den niederen Säuren — bis zur Arachinsäure<sup>18)</sup> — benutzt worden war, auch auf die hochmolekularen Säuren des Erdnußöles und des Montanwaxes. Durch fraktionierte Hochvacuumdestillation der Methylester konnten z. B. Tropisch und Kreutzer<sup>19)</sup> die Montansäure, die Meyer und Brod<sup>20)</sup> auf Grund erfolgloser Fraktionierungsversuche mittels der Lithium- und Magnesiumsalze als einheitliche Oktokosansäure angesprochen hatten, in eine ganze Reihe homologer Säuren zerlegen, und zwar hielten sie die dabei erhaltenen Fraktionen nach Schmelzpunkten und Molekulargewichten für identisch mit den von Gascard und Damoy aus Bienenwachs dargestellten Säuren  $C_{25}H_{50}O_2$ ,  $C_{27}H_{54}O_2$  und  $C_{28}H_{56}O_2$ .

In der Untersuchung der Erdnußölsäuren wurde die fraktionierte Destillation neuerdings mit Erfolg von Ehrenstein und Stuewer<sup>21)</sup> sowie besonders — etwa gleichzeitig mit unseren ersten eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete — von W. D. Cohen<sup>22)</sup> herangezogen. Die erstgenannten Autoren erhielten nach diesem Verfahren eine „Arachinsäure“, die im Schmp.  $74,5$  bis  $75^\circ$  und Schmp. des Methylesters  $54^\circ$  den älteren Angaben über die Arachinsäure entsprach, aber bei der Titration ein der Formel  $C_{22}H_{44}O_2$  statt  $C_{20}H_{40}O_2$  entsprechendes Molekulargewicht zeigte, so daß Ehrenstein und Stuewer die Arachinsäure als Isobehensäure betrachteten. Cohen dagegen isolierte durch Destillation der Äthylester bei  $0,001$  mm Druck eine Arachinsäure vom gleichen Schmp.  $74,5$  bis  $75^\circ$ , die aber durch direkten Vergleich mit synthetischer n-Eikosansäure unzweifelhaft mit letzterer identifiziert werden konnte.

Auf die Untersuchung der Säuren des Bienenwaxes und des chinesischen Insektenwaxes war die fraktionierte Destillation bis zum Beginn unserer eigenen Versuche noch nicht angewandt worden.

Eine Aufklärung der vorstehend gekennzeichneten Widersprüche war nur möglich durch weitere Verfeinerung der Arbeitsmethoden und insbesondere durch eine kritischere Einstellung gegenüber der Frage, ob ein im Verlauf der Untersuchungen erhaltenes Fettsäurepräparat wirklich als Individuum betrachtet werden durfte. Wir stellten hierfür folgende Richtlinien auf:

1. Beim Umkristallisieren einer Säure (oder eines Säurederivates) mußten stets die Mutterlaugenrückstände mit untersucht werden. Solange diese noch einen anderen Schmelzpunkt zeigten als die Kristalle, durften letztere unter keinen Umständen als einheitlich betrachtet werden, auch wenn sie bei wiederholtem Umkristallisieren ihren Schmelzpunkt selbst nicht änderten.

2. Jede nach vorstehenden Merkmalen einheitlich erscheinende Säure mußte nochmals durch Hochvacuum-Destillation auf etwaige Zerlegbarkeit geprüft werden; die hierbei erhaltenen — möglichst zahlreichen — Fraktionen waren auf Übereinstimmung in Schmelzpunkten und, wo immer möglich, in Molekulargewichten zu kontrollieren.

3. Die schließlich mit allen zur Verfügung stehenden Methoden nicht mehr zerlegbaren und daher als Individuen betrachteten Säuren mußten, soweit die ent-

<sup>8)</sup> Ebenda 67, 180 [1848].

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 13, 556 [1900].

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 880 [1888].

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. VII 7, 145 [1896].

<sup>12)</sup> Journ. prakt. Chem. 66, 1 [1855].

<sup>13)</sup> LIEBIGS Ann. 224, 225 [1884].

<sup>14)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1415 [1897].

<sup>15)</sup> Jahrb. d. Chem. 7, 369 [1897].

<sup>16)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 177, 1122 [1923].

<sup>17)</sup> Ebenda 170, 1326 [1920].

<sup>18)</sup> Schweizer, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 222, 757 [1884].

<sup>19)</sup> Brennstoff-Chem. 3, 177, 193, 212 [1922].

<sup>20)</sup> Monatsh. Chem. 34, 1143 [1913].

<sup>21)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 105, 199 [1923]; H. Stuewer, Dissertation, Hamburg 1922.

<sup>22)</sup> Proceed. Section of Science, Kgl. Akad. Wiss. Amsterdam 28, 630 [1925].

sprechenden Säuren synthetisch erhalten werden konnten, durch direkten Vergleich (vor allem Mischschmelzpunkt) auf ihre Identität mit diesen Säuren geprüft werden.

Die lückenhafte Kenntnis der Eigenschaften der reinen (synthetischen) normalen hochmolekularen gesättigten Fettsäuren war übrigens sicher ein Hauptgrund für die einander widersprechenden Literaturangaben bezüglich der natürlich vorkommenden Säuren. Synthetisch waren früher nur einzelne Säuren oberhalb  $C_{18}$  (Stearinsäure) hergestellt worden [ $C_{19}H_{38}O_2$  und  $C_{20}H_{40}O_2$  von Schweizer (l. c.),  $C_{21}H_{42}O_2$  von Le Sueur und Withers<sup>23)</sup>,  $C_{22}H_{44}O_2$  (n-Behensäure) von mehreren Autoren durch Hydrierung von Erucasäure,  $C_{24}H_{48}O_2$  von Meyer, Brod und Soyka<sup>24)</sup>], wobei der Umstand, daß die verschiedenen Säuren von verschiedenen Autoren synthetisiert worden waren, die Vergleichbarkeit der Eigenschaften dieser Säuren — im wesentlichen ihrer Schmelzpunkte und der Schmelzpunkte ihrer Ester — noch erschwerte. Die Säuren  $C_{23}H_{46}O_2$ ,  $C_{25}H_{50}O_2$  und alle höheren Säuren waren synthetisch überhaupt nicht bekannt, so daß z. B. Tropisch und Kreutzer annehmen konnten, die von ihnen aus Montanwachs abgeschiedenen Säuren mit 25, 27 und 29 C-Atomen wären mit den entsprechenden normalen Säuren identisch. Erst die eingehende Arbeit von Levene und Taylor<sup>25)</sup>, welche die Säuren von  $C_{18}H_{36}O_2$  bis  $C_{26}H_{52}O_2$  durch Nitril-Synthese Stufe für Stufe aufbauten, schuf hier die nötige Klarheit. Z. B. ergab sich aus den Schmelzpunkten dieser Säuren (s. Tab. 1), bzw. durch weitere Extrapolation, daß die erwähnten natürlichen Säuren mit 25, 27 und 29 C-Atomen sicher keine reinen normalen Säuren sein konnten, weil ihre Schmelzpunkte hierfür zu niedrig waren. (Wir glauben nach unseren eigenen Ergebnissen, nicht nur die Identität dieser Säuren mit den entsprechenden normalen Säuren, sondern überhaupt ihre Einheitlichkeit bestreiten zu dürfen.)

Tabelle 1.  
Schmelzpunkte der normalen gesättigten Fettsäuren  
nach Levene und Taylor.

Säuren mit gerader C-Atom-Zahl	Schmp. °	$\Delta^0$	Säuren mit ungerader C-Atom-Zahl	Schmp. °	$\Delta^0$
$C_{18}H_{36}O_2$	70,5–71,5	} 5,5 5 4 3	$C_{19}H_{38}O_2$	69–70	} 6 5 4
$C_{20}H_{40}O_2$	76–77		$C_{21}H_{42}O_2$	75–76	
$C_{22}H_{44}O_2$	81–82		$C_{23}H_{46}O_2$	80–81	
$C_{24}H_{48}O_2$	85–86		$C_{25}H_{50}O_2$	84–85	
$C_{26}H_{52}O_2$	88–89				

Für Vergleichsversuche in unserer eigenen Arbeit haben wir die Säure  $C_{20}H_{40}O_2$  durch Kalischmelze aus Erucasäure, die Säure  $C_{22}H_{44}O_2$  durch Hydrierung von Erucasäure und die Säuren  $C_{23}H_{46}O_2$  und  $C_{24}H_{48}O_2$  durch Aufbau aus Behensäure nach Levene und Taylor selbst hergestellt; eine Probe synthetischer n-Hexakosansäure stellte uns F. Francis freundlichst zur Verfügung.

Neben den obenerwähnten prinzipiellen Richtlinien ergaben sich im Verlauf unserer Arbeiten noch folgende empirischen Regeln bzw. Beobachtungen:

1. Komplizierte Säuregemische, d. h. solche, die mehr als zwei verschiedene Säuren enthalten, sowie solche Mischungen von nur zwei Säuren, in denen keine der beiden sehr stark überwiegt, lassen sich nur durch Destillation genügend zerlegen. Umkristallisation allein führt bei solchen Mischungen — auch bei häufiger Wiederholung — überhaupt nicht zu einer eigentlichen Zerlegung bzw. Reindarstellung von Individuen — abgesehen von den schwerstlöslichen Anteilen, die vielleicht bei sehr großer Ausdauer auf diese Weise rein gewonnen werden können —, sondern nur zu einer allmählichen Verschiebung in der Zusammensetzung der

Kristalle in dem Sinne, daß die höhermolekularen Anteile auf Kosten der niedrigermolekularen angereichert werden. Jede Untersuchung der natürlichen, durchweg recht komplizierten Säuregemische aus Fetten oder Wachsen wird daher am besten mit einer gründlichen fraktionierten Destillation der Säuren — oder auch ihrer Ester, was aber keinerlei Vorteile bietet — begonnen. Die Nichtbefolgung dieser Regel erklärt es, daß von den älteren, ohne Anwendung der Destillation arbeitenden Autoren kein einziger ein wirklich reines Präparat einer hochmolekularen gesättigten Fettsäure (Arachinsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure) in der Hand gehabt hat.

2. Bei der weiteren Verarbeitung der durch die anfängliche Destillation erhaltenen Fraktionen müssen die Reinigungsoperationen der Destillation und Kristallisation sich in geeigneter Weise ablösen; ist z. B. in einer bestimmten Fraktion ein Fettsäure-Individuum schon stark angereichert, aber noch durch kleine Mengen höherer und niedriger homologer Säuren verunreinigt, so entfernt man erstere zweckmäßig durch Destillation, wobei sie im Rückstand bleiben, letztere dagegen durch Kristallisation, da sie als leichter löslich in die Mutterlaugen gehen.

3. Für die Beurteilung der Reinheit einer Säurefraktion ist es vorteilhaft, wenn die Annäherung an das reine Präparat des Säure-Individuums von oben her, d. h. aus Mischungen mit höheren Homologen durch Destillation erfolgt; entsprechend der bekannten Kurve der Mischschmelzpunkte zweier homologer Fettsäuren

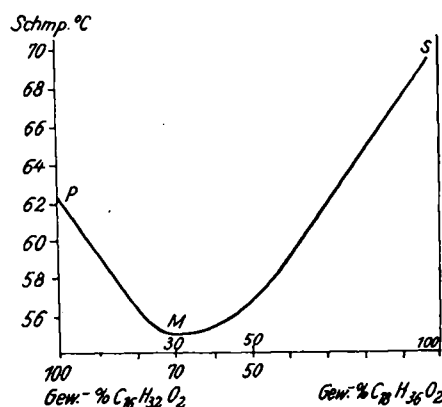


Abb. 1.

Schmelzpunkte von Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemischen.

(z. B. Palmitinsäure und Stearinsäure, s. Abb. 1), die in gleicher Form bei allen höheren Fettsäuren wiedergefunden wurde, müssen dann nämlich die Schmelzpunkte der ersten Destillatfraktionen mit steigenden Siedepunkten abnehmen; dies kann als untrügliches Kennzeichen dafür gelten, daß in diesen Fraktionen tatsächlich ein Fettsäureindividuum in ziemlich weitgehender Reinheit enthalten ist. Da die Schmelzpunktsdepressionen, welche diese Erscheinung bedingen, bei komplizierteren Mischungen der Ester offenbar viel weniger ausgeprägt sind als bei Mischungen der freien Fettsäuren selbst, so ist die Fraktionierung am besten mit den freien Säuren vorzunehmen. Eine Zersetzung der Säuren bei der Destillation ist bei gutem Vakuum (nicht über 0,1 mm) anscheinend nicht zu befürchten. Etwa doch auftretende Zersetzungsprodukte — in erster Linie wohl Ketone oder Kohlenwasserstoffe — müssen natürlich sorgfältig entfernt werden, z. B. durch Extraktion der Kalkseifen der Säuren mit Aceton.

<sup>23)</sup> Journ. chem. Soc. London 107, 737 [1915].

<sup>24)</sup> Monatsh. Chem. 34, 1113 [1913].

<sup>25)</sup> Journ. biol. Chemistry 59, 905 [1924].

Für diese Art der Fraktionierung, die wir übrigens bei jedem unserer reinen Fettsäurepräparate anwandten, seien folgende zwei Beispiele angeführt<sup>26)</sup>.

Die fraktionierte Destillation der Methylester der freien Bienenwachssäuren (Cerotinsäure) hatte eine größere Anzahl von Einzelfraktionen geliefert, die nach steigenden Siedepunkten in zehn Gruppen zusammengefaßt wurden. Die Schmelzpunkte der Ester stiegen parallel den Siedepunkten, also, wie ohne weiteres anzunehmen ist, auch mit den Molekular-

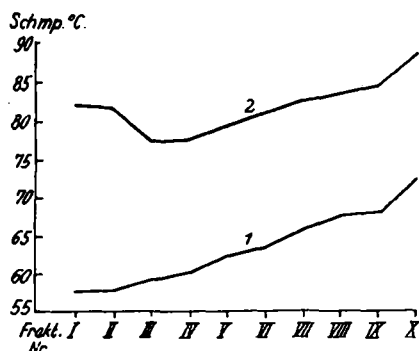


Abb. 2.

Schmelzpunkte der Methylester (Kurve 1) und der daraus abgeschiedenen Fettsäuren (Kurve 2) nach fraktionierter Destillation der Methylester der freien Säuren des Bienenwachses.

gewichten stetig an (Abb. 2, Kurve 1). Als aber die Ester verseift und die Säuren daraus abgeschieden worden waren, zeigten deren Schmelzpunkte in den ersten drei Fraktionen den entgegengesetzten Verlauf (Abb. 2, Kurve 2). Entsprechend den obigen Ausführungen schlossen wir hieraus, daß in den ersten Fraktionen eine bestimmte Fettsäure stark angereichert sein mußte. In der Tat ließ sich aus diesen Fraktionen ohne prinzipielle Schwierigkeit (wenn auch erst nach langwierigen Reinigungsoperationen) reine n-Tetrakosansäure vom Schmp. 84° isolieren, die durch Mischschmelzpunkt mit synthetischer n-Tetrakosansäure vom gleichen Schmelzpunkt sicher identifiziert wurde.

Aus den Säuren des Chinesischen Insektenwachses hatten wir durch ausgedehnte fraktionierte Destillation der Äthylester und weitere Reinigung einer Hauptfraktion durch Umkristallisieren der Ester sowie der daraus abgeschiedenen Säuren eine Säure vom konstanten Schmp. 82,5 bis 82,9° und einem der Formel  $C_{27}H_{54}O_2$  nahezu entsprechenden Molekulargewicht, d. h. etwa die Gascardsche Cerotinsäure, erhalten. Diese scheinbar einheitliche Säure erwies sich aber bei der fraktionierten Hochvakuumdestillation sofort als Gemisch. Die zuerst übergehenden Fraktionen zeigten höhere Schmelzpunkte als die folgenden; außerdem stiegen bei Wiederholung der Operation die Schmelzpunkte der ersten Fraktionen von Destillation zu Destillation, schließlich (nach 25 Destillationen) bis auf 86,5°, während gleichzeitig das Molekulargewicht der ersten Fraktion auf den der Formel  $C_{26}H_{52}O_2$  entsprechenden Wert zurückging. Durch Kombination von Umkristallisieren und Destillieren ließ sich diese Säure bei unverändertem Molekulargewicht noch bis auf einen Schmp. 87,2 bis 87,4° bringen und durch Bestimmung ihres Mischschmelzpunktes mit der entsprechenden (von Prof. F. Francis zur Verfügung gestellten) synthetischen Säure (Schmp. 88,2°) als n-Hexakosansäure identifizieren.

<sup>26)</sup> Alle Versuchseinzelheiten sind in den Dissertationen von L. Grubits (Insektenwachs) und M. Mattisohn (Bienenwachs), Berlin 1930, enthalten, aus denen ausführliche Auszüge demnächst publiziert werden sollen.

Die scheinbare Heptakosansäure vom Schmp. 82,5 bis 82,9° konnte im vorliegenden Falle durch wiederholte Destillationen so weitgehend zerlegt werden, daß auch die zuletzt übergehenden Fraktionen wieder steigende Schmelzpunkte zeigten, so daß also auch der ansteigende Teil der Mischschmelzpunktskurve (Abb. 1) realisiert wurde und nur wenige Mittelfraktionen, die wegen ihrer zu kleinen Menge nicht mehr zerlegt wurden, noch den niedrigen Schmelzpunkt der scheinbaren Heptakosansäure unverändert beibehielten.

4. Das Aussehen der aus Lösungen ausgeschiedenen Kristalle (als Lösungsmittel wurde fast ausschließlich Aceton verwendet) gestattete keine sicheren Rückschlüsse auf den Reinheitsgrad einer Fettsäure; zwar kristallisierten die reinen Säuren fast durchweg in schönen perlmutterglänzenden weißen Blättchen, die unter dem Mikroskop die Form schiefwinkliger Parallelogramme zeigten, das gleiche taten aber gelegentlich auch zweifellos noch stark unreine Präparate. (Auf diese Erscheinung weisen übrigens schon Meyer und Brod<sup>27)</sup> in ihrer Arbeit über die Montansäure hin.)

Sehr charakteristisch dagegen war das Aussehen der aus dem Schmelzfluß erstarrten Fettsäuren, wie wir bei unseren zahlreichen Destillationen regelmäßig beobachten konnten. Unreine Gemische bildeten hierbei fest zusammenhängende Massen mit glatter, glänzender Oberfläche und nur mikrokristalliner Struktur, reine Säuren dagegen grobkristalline, leicht zerbröckelnde Massen. Genau die gleichen Beobachtungen machte übrigens schon von 75 Jahren H. Kopp<sup>28)</sup> gelegentlich seiner Untersuchungen über die Volumenänderungen fester Körper beim Schmelzen. Er schreibt:

„Die Stearinsäure zeigt . . ., außerdem aber eine ungemein große Ausdehnung im Moment des Schmelzens und dementsprechend eine so starke Kontraktion im Augenblick des Erstarrens, daß daraus gegossene Stücke immer röhrenförmig durchlöchert und ganz porös erscheinen. Für das Gießen von Kerzen wäre ganz reine Stearinsäure gewiß ein sehr ungeeignetes Material, wenn es sich um die Herstellung schöner Ware handelt, und ein gewisser Gehalt an anderen fetten Säuren ist für die technisch zu verwendende Stearinsäure notwendig, damit sie sich dicht und mit glatter Oberfläche gießen lasse.“

Die Zuverlässigkeit dieses Reinheitskriteriums stellten wir an allen reinen normalen gesättigten Fettsäuren mit 18, 20, 22, 24, 26 und 28 C-Atomen sowie an Mischungen von je zwei aufeinanderfolgenden Säuren dieser Reihe fest. Indirekt konnten wir auf diesem Wege einige Säuren, die wir nicht für einheitlich hielten, trotzdem sie sich weder durch Destillation noch durch Kristallisation oder fraktionierte Fällung genügend oder genügend reproduzierbar zerlegen ließen, als Gemische kennzeichnen; z. B. erhielten wir aus Erdnußöl u. a. zwei scheinbar einheitliche Säurefraktionen, deren Molekulargewichte den Formeln  $C_{18}H_{36}O_2$  bzw.  $C_{21}H_{42}O_2$  ziemlich gut entsprachen, die aber nach ihren Schmelzpunkten 63 bis 64° bzw. 68,4 bis 69,4° sicher nicht die entsprechenden normalen Säuren (Schmelzpunkte mindestens 68 bis 69° bzw. 14 bis 75°) darstellen konnten. Außerlich, d. h. nach ihrer Struktur, erschienen beide Fraktionen wie unreine Gemische, und in der Tat zeigten künstlich hergestellte äquimolekulare Mischungen der Säuren  $C_{18}H_{36}O_2$  und  $C_{20}H_{40}O_2$  bzw.  $C_{20}H_{40}O_2$  und  $C_{22}H_{44}O_2$ , d. h. künstliche Mischungen von den Molekulargewichten der  $C_{18}$ - bzw.  $C_{21}$ -Säure, genau das gleiche Aussehen und

<sup>27)</sup> Monatsh. Chem. 34, 1147, Fußnote 1 [1913].

<sup>28)</sup> LIEBIGS Ann. 93, 184 [1855].

dabei auch fast dieselben Schmelzpunkte 63,2 bis 64,2° bzw. 68,8 bis 69,8° wie die fraglichen  $C_{16}$ - und  $C_{22}$ -Säuren aus Erdnußöl; Mischungen der letzteren mit den entsprechenden künstlich hergestellten Gemischen ergaben denn auch bei der  $C_{16}$ -Säure den Schmelzpunkt 63 bis 64°, bei der  $C_{22}$ -Säure den Schmelzpunkt 68,6 bis 69,6°, also keine Depressionen. Dies konnte wohl als genügender Beweis dafür gelten, daß die aus Erdnußölen abgeschiedenen, scheinbar unzerlegbaren Säuren  $C_{16}H_{32}O_2$  und  $C_{22}H_{44}O_2$  doch keine Individuen, sondern ebenfalls Mischungen der benachbarten Säuren mit geraden C-Atomzahlen darstellten.

Einen besonders zu erwähnenden Punkt unserer Arbeitsmethodik bildete die fraktionierte Mikrodestillation im Hochvakuum. Wiederholt kam es vor, daß wir von einer Säure, deren Einheitlichkeit durch Destillation zu bestätigen oder zu widerlegen war, im entscheidenden Augenblick nur noch 1 bis 2 g, manchmal sogar noch weniger besaßen. Dies zwang uns, eine Mikroapparatur anzuwenden, die sich bei vielen Versuchen bewährt hat. Der Apparat bestand lediglich aus einem mit der Hochvakuumpumpe verbundenen Mikro-Säbelkölbchen (Fassungsvermögen etwa 0,5 bis 2 cm<sup>3</sup>); das Besondere des Verfahrens war, daß der Kolbeninhalt in einem Bade von Wood'scher Legierung bei 0,02 bis 0,05 mm Druck nur eben bis zum Sieden erhitzt wurde, so daß nur 1 bis 2 Tropfen Destillat übergingen, und dann sofort aus dem Bade herausgenommen wurde. Im Vergleich zu der vorher von uns bei größeren Substanzmengen meist angewandten kontinuierlichen Destillationsmethode (Auffangen der Fraktionen in einer Brühlschen Vorlage) wurden recht günstige Fraktionierungswirkungen erzielt. Eine Destillation mit einer richtigen Kolonne, wie sie etwa von Verkade und Coops<sup>29)</sup> zur Zerlegung der  $C_{17}$ -Säure aus Daturaöl benutzt wurde, wagten wir natürlich bei unseren hochmolekularen Säuren nicht auszuführen, da hierbei eine Zersetzung durch Überhitzung kaum vermeidbar schien.

Außer der bereits erwähnten Bildung von Neutralstoffen durch Zersetzung der Säuren machten sich noch folgende Fehlerquellen bzw. Störungen für den glatten Verlauf der Aufarbeitung der Produkte bemerkbar:

Die Äthylester der Säuren waren teilweise sehr schwer verseifbar; die nach scheinbar vollständiger Verseifung aus den Estern abgeschiedenen Säuren enthielten wiederholt noch kleine Mengen von unverseiften

Estern, welche die Schmelzpunkte der Säuren herabdrückten und gleichzeitig die scheinbaren Molekulargewichte erhöhten.

Ähnliche Störungen rief bei der Isolierung der Montansäure eine in Benzin sehr schwer, in Aceton leichter lösliche Säure von verhältnismäßig niedrigem Äquivalentgewicht und auffallend hohem Schmelzpunkt — anscheinend eine Oxysäure — hervor, die sich nicht durch Destillation, sondern nur durch Kristallisation aus Aceton von den normalen Fettsäuren trennen ließ.

Das zur Trennung niederer und mäßig hochmolekularer Säuren bewährte Verfahren der fraktionierten Fällung mit Lithiumacetat versagte bei den sehr hochmolekularen und demgemäß sehr schwer löslichen Säuren; z. B. wurde uns in mehreren Fällen hierbei die Einheitlichkeit von Säuren vorgetäuscht, die sich später durch Destillation doch noch zerlegen ließen.

Über die Gesamtergebnisse unserer Arbeiten, die in der Einleitung schon kurz zusammengefaßt wurden, ist noch folgendes zu sagen:

Wir haben die Untersuchungen der einzelnen Wachse nicht durchweg zu Ende geführt, sondern uns damit begnügt, aus jedem unserer Ausgangsstoffe mindestens ein Fettsäure-Individuum in einwandfrei reiner Form zu isolieren, und zwar aus Erdnußöl die Säuren  $C_{20}H_{40}O_2$  und  $C_{22}H_{44}O_2$ , aus Bienenwachs die Säure  $C_{24}H_{48}O_2$ , aus chinesischem Insektenwachs die Säure  $C_{26}H_{52}O_2$  und aus Montanwachs die Säuren  $C_{26}H_{52}O_2$  und  $C_{28}H_{56}O_2$ . Die Untersuchung der höheren Fraktionen der Insektenwachssäuren wird zur Zeit noch von uns fortgeführt, im übrigen haben wir unsere Versuche auf diesem Gebiete vorläufig abgeschlossen, würden aber eine Fortführung bzw. Nachprüfung von anderer Seite begrüßen. Nach den bisherigen Resultaten glauben wir, daß in allen Fällen prinzipiell das gleiche Resultat erzielt werden wird: die Auffindung nur normaler Säuren mit geraden C-Atomzahlen. Bezüglich der Lignocerinsäure aus Erdnußöl ist diese Ansicht inzwischen von anderer Seite bestätigt worden. F. A. Taylor<sup>30)</sup> hat vor kurzem aus dieser Säure die n-Tetrakosansäure abgeschieden, nachdem er noch einige Jahre zuvor in einer gemeinsamen Arbeit mit Levene<sup>31)</sup> die Lignocerinsäure als einheitliche Iso-Tetrakosansäure angesprochen hatte.

[A. 96.]

<sup>30)</sup> Proceed. Soc. Exper. Biol. Med. 27, 25 [1929].

<sup>31)</sup> Journ. biol. Chemistry 61, 157 [1924].

## Über das Verhalten der polyhydroxylierten Fettsäuren beim Erhitzen.

Von Prof. Dr. K. H. BAUER, Leipzig, und Dr. A. EBERLE, Stuttgart.

(Eingeg. 7. Juni 1930.)

Schon vor Jahren hatte der eine von uns beobachtet, daß die polyhydroxylierten Fettsäuren, wie Linusinsäure, Sativinsäure, Dioxystearinsäure, die durch alkalische Permanganatoxydation der Linolen-, Linol- bzw. Ölsäure erhalten werden, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, der bei 205° bzw. 173° bzw. 133° liegt, Gasblasen entwickeln, daß also eine Zersetzung stattfinden muß. Es lag natürlich nahe, anzunehmen, daß hierbei Veresterungen der alkoholischen Hydroxylgruppen des einen Moleküls mit einer Karboxylgruppe eines zweiten, dritten usw. Moleküls der Hydroxysäuren unter Bildung von Estoliden stattfindet. Der eine von uns hat auch schon vor verschiedenen Jahren mit Herrn Dr. Zeller<sup>1)</sup> festgestellt, daß beim Erhitzen der Rizinolsäure, also einer ungesättigten Monoxyfettsäure, in Koh-

lendioxydatmosphäre je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens 2, 3, 4 und mehr Moleküle Rizinolsäure sich verestern.<sup>2)</sup> Wir haben dann die oben genannten polyhydroxylierten Fettsäuren auf ihr Verhalten beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre untersucht und haben in allen Fällen festgestellt, daß beim Erhitzen eine Wasserabspaltung eintritt und, daß das erhaltene Produkt eine erniedrigte Säurezahl, aber auch eine Verseifungszahl zeigt. Die Reaktionsprodukte stellten dicke Öle, bzw. faktisartige Massen dar, die sich zum Teil in Alkohol nicht mehr lösten.

Bei der hochschmelzenden Dioxystearinsäure (F. P. 133°) haben wir, als wir auf 200° erhitzten, in der Gasleitungsröhre einen schwachen Anflug eines Sublimates

<sup>1)</sup> Zeller, Dissertation, Stuttgart 1927.

<sup>2)</sup> Siehe auch Rassow, Ztschr. angew. Chem. 1913, 316.