

dabei auch fast dieselben Schmelzpunkte 63,2 bis 64,2° bzw. 68,8 bis 69,8° wie die fraglichen C₁₉- und C₂₁-Säuren aus Erdnußöl; Mischungen der letzteren mit den entsprechenden künstlich hergestellten Gemischen ergaben denn auch bei der C₁₉-Säure den Schmelzpunkt 63 bis 64°, bei der C₂₁-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 C₁₉H₃₈O₂ und C₂₁H₄₂O₂ doch keine Individuen, sondern ebenfalls Mischungen der benachbarten Säuren mit gerade C-Atomzahlen darstellten.

Einen besonders zu erwähnenden Punkt unserer Arbeitsmethodik bildete die fraktionierte Mikrodestillation im Hochvakuum. Wiederholte 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-Säbelkölchen (Fassungsvermögen etwa 0,5 bis 2 cm³); 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 Coops²⁰) zur Zersetzung der C₁₇-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

²⁰) Biochem. Ztschr. 206, 468 [1929].

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 C₂₀H₄₀O₂ und C₂₂H₄₄O₂, aus Bienenwachs die Säure C₂₄H₄₈O₂, aus chinesischen Insektenwachs die Säure C₂₆H₅₂O₂ und aus Montanwachs die Säuren C₂₈H₅₆O₂ und C₂₈H₅₆O₂. 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. Taylor²¹) hat vor kurzem aus dieser Säure die n-Tetrakosansäure abgeschieden, nachdem er noch einige Jahre zuvor in einer gemeinsamen Arbeit mit Levene²²) die Lignocerinsäure als einheitliche Iso-Tetrakosansäure angesprochen hatte.

²⁰) Proceed. Soc. Exper. Biol. Med. 27, 25 [1929].

²¹) Journ. biol. Chemistry 61, 157 [1924].

[A. 96.]

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. Zeller²³) festgestellt, daß beim Erhitzen der Rizinolsäure, also einer ungesättigten Monooxyfettsäure, in Koh-

lendioxydatmosphäre je nach der Höhe der Temperatur und der Dauer des Erhitzens 2, 3, 4 und mehr Moleküle Rizinolsäure sich vereinigen.²⁴) Wir haben dann die oben genannten polyhydroxylierten Fettsäuren auf ihr Verhalten beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen in CO₂-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.

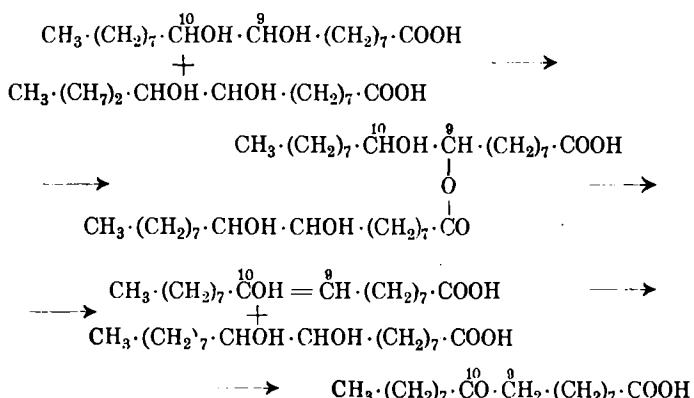
Bei der hochschmelzenden Dioxystearinsäure (F. P. 133°) haben wir, als wir auf 200° erhitzten, in der Gasleitungsröhre einen schwachen Anflug eines Sublates

²³) Zeller, Dissertation, Stuttgart 1927.

²⁴) Siehe auch Rassow, Ztschr. angew. Chem. 1913, 316.

oder Destillates festgestellt. Dieser Beobachtung sind wir dann nachgegangen und haben zunächst die Dioxystearinsäure auf 300° im CO₂-Strom erhitzt. Die Menge des Sublates hat dann beträchtlich zugenommen und betrug in den meisten Fällen etwa 60% der angewandten Dioxystearinsäure. Es stellte eine sehr gut kristallisierende Säure mit dem Schmelzpunkt 72—73° dar, die bei der weiteren Untersuchung als die von Baruch³⁾ durch Wasseraddition an die Stearolsäure erhältliche 10-Ketostearinsäure CH₃·(CH₂)₇·CO·(CH₂)₈·COOH erkannt wurde.

Wir kamen zu der gleichen Säure, als wir die durch Erhitzen auf 200° erhaltenen Estolide erneut auf 300° erhitzten. Auf Grund dieser Feststellung hat man sich die Bildung der 10-Ketostearinsäure-1 in der Weise zu denken, daß beim Erhitzen der Dioxystearinsäure primär Estolidbildung eintritt, daß aber diese Estolide beim stärkeren Erhitzen wieder Dioxystearinsäure abspalten unter Bildung einer 10-Oxy-9,10-Ölsäure-1, die sich dann als Enol in die 10-Ketostearinsäure umlagert.



Aus der niederen Säurezahl ist zu entnehmen, daß die Reaktion bei der Kondensation zweier Moleküle Dioxystearinsäure im angedeuteten Sinne nicht stehenbleibt, sondern, daß wahrscheinlich Estolide aus fünf und mehr Molekülen Dioxystearinsäure entstehen, die aber beim weiteren Erhitzen sich im angedeuteten Sinne unter Bildung der Ketostearinsäure wieder spalten.

In einem gewissen Gegensatz hierzu haben Grün und Czerny⁴⁾ aus der 12-Oxystearinsäure durch Erhitzen ihrer Ester mit β-Naphthalinsulfosäure eine einfache Wasserabspaltung und Bildung der Δ-12,13-Octadecensäure festgestellt.

Dieselbe Ketostearinsäure erhielten wir auch, als wir die niedrigschmelzende Dioxystearinsäure (F. P. 98°), die durch Permanganatoxydation aus der Elaidinsäure erhalten wird, der gleichen Operation unterwarfen. Die Bildung der 10-Ketostearinsäure erfolgt hier noch glatter, da die Ausbeute sich auf 70% erhöhte.

Leider erhielten wir beim Erhitzen der Sativinsäure und Linusinsäure keine entsprechende Di- und Triketostearinsäure, da hier die zersetzbare Einwirkung der höheren Temperatur weitergehend ist. Es entstanden Produkte mit niedriger Säurezahl und niedriger Esterzahl, die aber andererseits eine Jodzahl gaben. Außerdem wurden z. B. bei der Sativinsäure etwa 35% unverseifbare Substanz gefunden, die wohl als Kohlenwasserstoffe und zwar als ungesättigte anzusehen sind, da wir bei ihnen eine Jodzahl von 45,2 feststellten. Aehnlich liegen auch die Verhältnisse bei der Linusinsäure, doch konnten hierbei außer flüchtigen, unverseifbaren Substanzen (Kohlenwasserstoffe) auch flüchtige Säuren festgestellt werden, deren Menge allerdings beim Erhitzen bis zu 290° gering

ist, aber bei Steigerung der Temperatur sehr rasch zunimmt. Dieses Verhalten der Sativin- und Linusinsäure ist wohl mit den zwischen der Gruppe CH(OH) — CH(OH) stehenden CH₂-Gruppe in Verbindung zu bringen, denen ja auch bei der leichten Autoxydation dieser Säuren eine gewisse Rolle zukommt.

Experimenteller Teil.

Erhitzen der hochschmelzenden 9,10-Dioxystearinsäure im CO₂-Strom auf verschiedene Temperaturen zwischen 140 und 200°.

Die Versuche wurden in einem kleinen kurzhalsigen etwa 100 cm³ fassenden Jenaer Rundkolben ausgeführt, der mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen war, durch den eine bis in die Mitte des Kolbens reichende als Gaszuleitung dienende Glasröhre von etwa 0,4 cm lichter Weite, sowie ein dicht oberhalb des Kolbenrandes leicht abwärts geneigtes und noch innerhalb des Stopfens endendes als Gasableitungs- und Destillierrohr dienendes Glasrohr von etwa 0,8 bis 1 cm lichter Weite führte. Die Länge dieses Rohres betrug etwa 30 cm.

Es wurde eine bestimmte Menge Substanz eingewogen und der Kolben von 5 zu 5 Stunden gewogen. Außerdem wurde von dem nach annähernder Beendigung der Wasserabspaltung verbleibenden Rückstand die Säure- und Verseifungszahl bestimmt.

Im folgenden seien die Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung der Veresterungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

1. Erhitzen auf 140°	Angewandte Substanz: 4,0940 g
nach Stunden	% abgespaltes H ₂ O
5	2,14
5	1,38
5	0,90
5	0,56
5	0,34
5	0,29
5	0,21
5	0,16
5	0,09
45	6,07

Nach 45stündigem Erhitzen auf 140° war demnach eine Wasserabspaltung von 6,07% zu verzeichnen. Das gewonnene Produkt bildete eine gelbliche, leimartig klebrige Masse, die sich in Alkohol und Äther leicht löste.

Angewandte Substanz: 0,2978 g. Verbr. zur Neutralisation: 1,7 cm³ n/10-KOH. — Verbr. zur Verseifung: 9,0 cm³ n/10-KOH. S. Z.: 32,12; E. Z.: 170,28; V. Z.: 202,40.

2. Erhitzen auf 150°	Angewandte Substanz: 3,8293 g
nach Stunden	% abgespaltes H ₂ O
5	2,65
5	2,06
5	0,98
5	0,67
5	0,35
25	6,71

Das entstandene Produkt glich im allgemeinen dem in Versuch 1 erhaltenen, was Konsistenz und Löslichkeit anbetrifft.

Angewandte Substanz: 0,4031 g. Verbr. zur Neutralisation: 1,35 cm³ n/10-KOH. — Verbr. zur Verseifung: 12,95 cm³ n/10-KOH. S. Z.: 18,63; E. Z.: 182,75; V. Z.: 201,38.

3. Erhitzen auf 180°	Angewandte Substanz: 3,4593 g
nach Stunden	% abgespaltes H ₂ O
5	5,67
5	0,96
5	0,57
5	0,44
5	0,27
25	7,31

Bei einer Temperatur von 180° waren nach 25 Stunden bereits 7,31% Wasser abgespalten. Das gewonnene

³⁾ Baruch, Berl. Ber. 27, 172 [1894].

⁴⁾ Grün und Czerny, Berl. Ber. 59, 54 [1925].

Produkt löste sich in Alkohol und Äther nach einigem Kochen, es bildete eine harzhähnliche, plastische und sehr zähe Masse.

Angewandte Substanz: 0,3006 g. Verbr. zur Neutralisation: 0,15 cm³ n/10-KOH. — Verbr. zur Verseifung: 10,76 cm³ n/10-KOH. S. Z.: 2,80; E. Z.: 200,82; V. Z.: 203,62.

4. Erhitzen auf 200°	Angewandte Substanz: 4,5788 g
nach Stunden	% abgespaltetes H ₂ O
5	5,86
5	2,95
5	0,62
15	9,43

Die abgespaltene Wassermenge betrug also 9,43%. Den Rückstand bildete eine faktisartige Masse, die in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel wie Alkohol, Äther, Benzol, Aceton usw. löslich war. Eine Säurezahl konnte daher nicht bestimmt werden.

Angewandte Substanz: 0,3675.
Verbr. zur Verseifung: 12,95 cm³ n/10-KOH.
V. Z.: 198,67.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure.

5 g 9,10-Dioxystearinsäure werden, wie oben beschrieben, im Ölbad im CO₂-Strom auf 300° erhitzt, und zwar derart, daß das Ölbad diese Temperatur im Verlaufe von etwa ½ Stunde erreicht. Diese Temperatur wird nun während 5–6 Stunden konstant gehalten. In der ersten halben Stunde nach Beginn des Erhitzens ist nur Wasserabspaltung wahrnehmbar. Gegen Ende der zweiten und Anfang der dritten Stunde beginnt ein Produkt überzudestillieren, das sehr bald im Destillierrohr kristallin erstarrt. Das Destillationsprodukt wird mit Äther aus dem Destillierrohr und der Vorlage herausgelöst, der Äther abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an dieser so erhaltenen Rohketostearinsäure beträgt durchschnittlich 2,5–3 g = 50–60% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 72 bis 73°. Die 10-Ketostearinsäure bildet blättchenförmige Kristalle, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Der Rückstand im Kolben besteht aus einer schwammartigen Masse, die in jedem Lösungsmittel unlöslich ist und weder von heißer Natronlauge noch von konz. Mineralsäure angegriffen wird.

Bestimmung der Säurezahl der 10-Ketostearinsäure.

Angewandte Substanz: 0,2765 g. Verbr. zur Neutralisation:

9,30 cm³ n/10-KOH = S. Z. = 188,7.

Daraus Molekulargewicht: 297,1.

Berechnet für C₁₈H₃₄O₃: S. Z. = 188,2; Mol.-Gew.: 298,0.

Elementaranalyse:

4,2520 mg Sbst.: 4,3800 mg H₂O; 11,2600 mg CO₂.

C₁₈H₃₄O₃. Ber.: H 11,41; C 72,48.

Gef.: H 11,53; C 72,21.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure aus den Estoliden der 9,10-Dioxystearinsäure.

Eine bestimmte Menge 9,10-Dioxystearinsäure wurde in CO₂-Atmosphäre bei 200° so lange erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr stattfand. Letztere wurde jeweils von 5 zu 5 Stunden durch Bestimmung des Gewichtsverlustes festgestellt.

Angewandte: 4,5788 g Dioxystearinsäure

nach Stunden	% abgespaltes H ₂ O
5	5,86
5	2,95
5	0,62
15	9,43

Die nach 15ständigem Erhitzen auf 200° erhaltene faktisartige Substanz, die in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel mehr löslich war, wurde nun 5 Stunden unter weiterer CO₂-Zuführung auf 310–320° erhitzt. Ungefähr ½ Stunde nach Beginn des Erhitzens ging die 10-Ketostearinsäure über und erstarrte im Destillierrohr und in der Vorlage. Die Ausbeute an Rohketostearinsäure betrug 59,1% der ursprünglich angewandten Menge Dioxystearinsäure oder 65,1% der nach 15ständigem Erhitzen auf 200° erhaltenen Estolide.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure aus niedrigschmelzender Dioxystearinsäure.

3 g der niedrigschmelzenden 9,10-Dioxystearinsäure wurden auf dieselbe Weise wie die hochschmelzende Säure im CO₂-Strom auf 300–320° erhitzt. Nicht ganz eine Stunde nach Beginn des Erhitzens begann ein Produkt überzugehen, das im Destillierrohr und in der Vorlage kristallin erstarrte. Nach 4ständigem Erhitzen wurde das Destillat in Äther gelöst und der Äther abdestilliert. Die Ausbeute an Rohketostearinsäure betrug etwa 2,2 g = etwa 70% der angewandten Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein Produkt von F. P. 71/72° erhalten.

[A. 93.]

Zur Wertbestimmung aktiver Kohlen.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. W. HERBERT,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Juli 1930.)

Die Verwendung der technischen Adsorbentien, als deren Hauptvertreter die aktiven Kohlen und die Silicagel gelten können, zieht immer weitere Kreise. Um so empfindlicher macht sich der Mangel an einfachen Methoden zur Wertbestimmung dieser Stoffe bemerkbar.

Von vornherein sei festgestellt, daß der Gesamtwert eines aktiven Stoffes, z. B. von A-Kohle, nie durch eine „Methode“ im analytischen Sinne feststellbar ist. Es muß auf Filtrierbarkeit, Regenerierbarkeit, Gehalt an schädlichen Stoffen, bei Gaskohlen auf Körnung, Festigkeit und Schüttgewicht und auf den Preis Rücksicht genommen werden. Es ist klar, daß eine Einzeluntersuchung alle Eigenschaften eines aktiven Stoffes nicht feststellen läßt. Hierzu ist ein ordnungsgemäßer Be-

triebsversuch erforderlich. Trotz allem wird die Industrie die Laboratoriumsmethoden nicht entbehren können.

Für die beiden Haupttypen der technischen Adsorbentien Aktivkohle und Silicagel kann es keine gleich brauchbare Methode geben. Aktive Kohle ist hydrophob; sie stößt Wasser ab, ist demnach für Entfärbungszwecke aus wässrigen Lösungen ganz besonders gut brauchbar, daneben allgemein für die Adsorption hydrophober Stoffe auch aus Gasen. Die Kieselgele, Bleicherden, kolloidalen Metallhydroxyde usw. sind hydrophil, sie adsorbieren Wasser bevorzugt, so daß andere Stoffe in wässriger Lösung benachteiligt werden. Sie sind also