

sich eine geringe Menge eines bräunlichen, festen Oxydationsproduktes aus. Der größere Teil davon war in Alkohol sehr leicht löslich und ließ sich so ohne weiteres von einem am Boden des Erlenmeyer-Kölbchens befindlichen, sandigen Rückstande trennen, der auf Hinzufügen von viel Alkohol und nach längerem Kochen auch in Lösung ging und beim Erkalten in langen, farblosen, glänzenden Nadeln auskristallisierte. Schmp. und Mischprobe mit synthetisch dargestelltem Biphenylensulfon: 229—230°.

184. C. Kelber: Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Die Oxydation von Paraffin.

[Aus dem Laboratorium von Kraemer und Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 28. Juni 1920.)

Vor kurzem habe ich¹⁾ über die bei der Oxydation von Paraffin mit Sauerstoff entstehenden Produkte berichtet und insbesondere die Art der bei dieser Oxydation erhaltenen flüchtigen Verbindungen beschrieben.

In der Zwischenzeit haben L. Ubbelohde und S. Eisenstein²⁾ die Oxydation von Paraffin unter Zuhilfenahme von Manganstearat als Katalysator durchgeführt. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte fanden sie Buttersäure, Valeriansäure und wahrscheinlich Caprylsäure. Unter den höhermolekularen Säuren konnten sie solche bekannter Konstitution nicht nachweisen.

In letzter Zeit hat H. Franck³⁾ ebenfalls über die Oxydationsprodukte von Paraffin berichtet. Seiner Veröffentlichung ist über die Art und Weise, wie er die Oxydation durchführte, nichts zu entnehmen. Die von ihm erhaltenen Reaktionsprodukte scheinen ähnlicher Natur zu sein, wie die nach meinem Verfahren gewonnenen; es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß die Oxydation bei den zum Crack-Prozeß nötigen hohen Temperaturen ausgeführt wurde. Die Gegenwart von Katalysatoren, welche die zur Erreichung der »Krackung« nötigen Temperaturen herabsetzen, werden wohl diese Reaktion bei bedeutend niedriger Temperatur verlaufen lassen.

Über die Art der entstandenen Fettsäuren äußert sich H. Franck, außer über den Nachweis der Arachinsäure nach Renard, nicht. Seine Vergleiche der Siedepunkte und Molekulargewichte mit denen bekannter Säuren beweisen natürlich nichts. Besonders bei den außerordentlich verschiedenartigen Säuren, die bei der Oxydation der Paraffine entstehen, läßt sich irgend ein Schluß daraus nicht ziehen.

¹⁾ B. 53, 66 [1920]. ²⁾ C. 1920, II, 22. ³⁾ Ch. Z. 44, 309 [1920]

Es kommt sogar öfters vor, daß Fraktionen mit dem genauen Molekulargewicht bekannter Säuren völlig frei von diesen sind.

Eben vor Absendung vorliegender Arbeit erscheinen in den Berichten zwei Abhandlungen über die Oxydation von Paraffin: F. Fischer und W. Schneider¹⁾ oxydieren Paraffin in Gegenwart von Sodalösung mit Sauerstoff²⁾ und weisen unter den entstandenen höhermolekularen Fettsäuren die Säuren $C_{13}H_{26}O_2$, $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{17}H_{34}O_2$ und $C_{19}H_{38}O_2$ nach; es scheint, daß es sich hier um die normalen Säuren Tridecansäure, Pentadecansäure, Heptadecansäure und Nona-decansäure handelt.

Die Ansicht von F. Fischer und W. Schneider, daß bei der Oxydation von Paraffin mit Luftsauerstoff »gar nicht die Fettsäuren, sondern deren Anhydride entstehen«, trifft nicht zu. Das oxydierte Paraffin hat eine Säurezahl, die zwar kleiner ist, als die Verseifungszahl, aber doch auf einen hohen Prozentsatz freier Fettsäuren schließen läßt. Daß teilweise Anhydrid- oder Lacton-, aber auch Esterbildung eintritt, ist sicher, schon die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl spricht dafür.

Ob als Zwischenprodukte bei der Oxydation Aldehyde entstehen, die durch den Sauerstoff unter Wasserabspaltung zu Säureanhydriden oxydiert werden, oder ob dieser Vorgang auf andere Weise verläuft, ist schwer zu entscheiden. Die Oxydation geht wohl verschiedene Wege, neben Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen im »Unverseifbaren«, lassen sich auch labile organische Perverbindungen unter besonderen Bedingungen durch ihre Oxydationswirkungen nachweisen. Inwieweit diese Verbindungen bei der Oxydation und dem Abbau der Kohlenwasserstoffe eine Rolle spielen, werden vielleicht weitere Untersuchungen ergeben.

Ad. Grün³⁾ berichtet über Oxydationsversuche von Paraffin mit sauerstoffarmen Gasen und bringt viele interessante Einzelheiten über diesen Vorgang, die sich meist mit meinen Erfahrungen, die in der letzten Arbeit⁴⁾ niedergelegt sind, decken. Was die Analogie zwischen der Wasserstoff-Abspaltung bei der »Krackung« und dem Oxydationsprozeß der Kohlenwasserstoffe anbetrifft, so werde ich weiter unten näher darauf eingehen.

Die bei der Oxydation des Paraffins erhaltenen Produkte bestehen aus dem Destillat, welches in der Hauptsache niedermolekulare Fettsäuren, neben Ketonen, Alkoholen und verschiedenartigen organischen Verbindungen enthält und über welches ich in der letzten Arbeit⁵⁾ berichtet habe. Ferner verbleibt im Reaktionsgefäß eine

¹⁾ B. 53, 922 [1920].

²⁾ Vergl. dazu Schaal, D. R.-P. 32705.

³⁾ B. 53, 987 [1920].

⁴⁾ B. 53, 66 [1920].

⁵⁾ B. 53, 66 [1920].

gelbliche, im Geruch an Kokosfettsäuren erinnernde Masse, deren Menge 90—100 % vom Ausgangsmaterial beträgt, deren Jodzahl zwischen 1 und 2, Verseifungszahl zwischen 250—300 und deren Säurezahl bei 200 liegt.

Die Untersuchung dieses Hauptreaktionsproduktes der Paraffin-Oxydation soll der Zweck vorliegender Arbeit sein.

Die außerordentlich zahlreichen Bestandteile der Paraffine des Handels, die neben den Kohlenwasserstoffen mit normaler Kette, beispielsweise vom Octadecan bis zum Octakosan, auch zahlreiche mit verzweigter Kette enthalten, machen es verständlich, daß das bei der Oxydation entstehende Produkt aus einem Gemisch zahlreicher, verschiedenster Säuren besteht, besonders, wenn man in Betracht zieht, daß sowohl die Kohlenwasserstoffe mit normaler, wie verzweigter Kette, beim Angriff des Sauerstoffs zerbrochen werden können und jeder einzelne wieder verschiedene Spaltprodukte entstehen lassen kann.

In den Ölen und Fetten des Tier- und Pflanzenreichs kommen Säuren mit ungeraden Kohlenstoffzahlen nicht vor; sind solche scheinbar gefunden worden, so haben sie sich stets als Gemenge von Säuren mit geraden Kohlenstoffzahlen erwiesen. Diese Fettsäuren, fast ausschließlich Säuren mit normalen Kohlenstoffketten¹⁾, sind gründlich untersucht und meist eingehend beschrieben worden. Im Gegensatz hierzu findet sich über die Säuren mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen und über die unendlich vielen isomeren Säuren mit geraden und ungeraden Kohlenstoffatomzahlen in der Literatur nur wenig.

Es ist begreiflich, daß viele Säuren als Oxydationsprodukte des Paraffins entstehen können, die unbekannt sind, da die direkte Oxydation unpaarer Kohlenwasserstoffe Säuren mit ungerader Kohlenstoffzahl liefern kann, ferner auch durch Spaltung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe mit normaler oder verzweigter Kette und gerader Kohlenstoffzahl wieder Säuren mit ungeraden Kohlenstoffzahlen entstehen können. Außerdem können nun noch durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Ketten die verschiedensten Isomeren entstehen.

Das mannigfaltige Gemenge von Säuren, das hierdurch gebildet wird, gestattet auch nicht, eine Trennung der Fettsäuren nach den üblichen Methoden durchzuführen; erst durch Anwendung verschiedener kombinierter Verfahren gelingt es, einzelne Säuren mit schon

¹⁾ Die im Arachisöl vorkommende Lignocerinsäure hat sich nicht als identisch mit der normalen Tetrakosansäure erwiesen (M. 34, 1113 [1913]).

bekannten zu identifizieren. In erster Linie wurde Wert darauf gelegt, die festen gesättigten normalen Fettsäuren von $C_{10}H_{20}O_2$ an, die im Tier- und Pflanzenreich vorkommen, aus dem Oxydationsprodukt des Paraffins zu isolieren und zu identifizieren.

Das bei der Oxydation des Paraffins entstandene, im Reaktionsgefäß verbliebene Produkt wird zur Entfernung wasserlöslicher Substanzen¹⁾ mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und darauf mit Alkalilauge verseift. Nach Entfernung des Unverseifbaren werden die Fettsäuren aus der Seifenlösung mit Mineralsäuren freigemacht und die petroläther-löslichen Fettsäuren hergestellt. Da bei der Destillation dieser Fettsäuren unter Minderdruck eine Zersetzung, besonders stark gegen Ende der Destillation, eintritt, wurden die Fettsäuren in die Äthylester übergeführt und diese der Destillation bei 8–10 mm Druck unterworfen.

Destillation der Äthylester.

Fraktion	Druck mm		Aggregatzustand der Ester			Ausbeute in %
	System	Kolben	20°	0°	–15°	
I. —120°	5	8	flüssig	flüssig	flüssig	5
II. a. 120/130°	5	8	»	»	»	9
b. 130/145°	5	8	»	»	»	8
c. 145/160°	5	9/10	»	»	»	9
d. 160/170°	6	9/10	»	»	teilweise fest	9
e. 170/180°	6	9/10	»	fest	fest	7
f. 180/190°	6	9/10	»	»	»	4
g. 190/200°	6/7	9/10	»	»	»	10
III. 200/230°	6/7	9/10	Krystall- Abscheid.	»	»	25
IV. 230/250°	7	9/10	Krystall- Abscheid.	»	»	14

Unter 120° gingen nur geringe Mengen Ester über, was sich durch die Flüchtigkeit der niedermolekularen Säuren mit dem Gasstrom erklären läßt; diese Säuren wurden deshalb im »Destillat« gefunden.

Die einzelnen Esterfraktionen wurden verseift und die Fettsäuren isoliert. Die Eigenschaften dieser Säuren finden sich in nachfolgender Tabelle aufgezeichnet.

¹⁾ Über die Eigenschaften dieser Substanzen soll später berichtet werden. Es scheint, als ob hier durch weitgehende Oxydation des Paraffins meist niedermolekulare Verbindungen — Oxyssäuren und Dicarbonsäuren — entstanden sind.

Eigenschaften der Säuren.

Esterfraktion	Schmelzpunkt	Verseif.-Zahl	Mol.-Gewicht	Jodzahl
I. —120°	flüssig	287.8	195	0.5
II. 120—200°	»	244	230	2.9
III. 200—230°	30°	207	271	6.4
IV. 230—250°	38°	184.6	304	16.3

Die Fettsäuren aus den verschiedenen Esterfraktionen ließen sich durch Umkrystallisieren nicht in befriedigender Weise in ihre Bestandteile zerlegen. Zur weiteren Trennung habe ich deshalb die verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze der Fettsäuren in Aceton herangezogen. Dieses Verfahren, besonders auch zur Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren, haben Fachini und Dorta¹⁾ bei der Isolierung der Arachin- und Lignocerinsäure aus Erdnußöl vorgeschlagen. Die Resultate dieser Trennung zeigt nachstehende Tabelle.

Kalium-Aceton-Methode.

Esterfraktion	Beginn der Krystallisation	Schmelzpunkt	Verseif.-Zahl	Mol.-Gewicht
I. —120°	—5°	flüssig	299.4	187.5
II. 120—200°	27°	39°	236.8	236.9
III. 200—230°	38°	50—52°	215.5	260.3
IV. 230—250°	40°	58°	182.4	307.8

Eine Trennung in die einzelnen Säuren gelang aber auch hierdurch nicht, wenn sich auch die aus den Kaliumsalzen gewonnenen Fettsäuren durch fraktionierte Krystallisation in Säuren von verschiedenen Schmelzpunkten und Molekulargewichten trennen ließen. Besonders die Esterfraktion II bot; infolge des Vorhandenseins zahlreicher Säuren, große Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde wurde mit genannter Fraktion die Fällung nach Heintz²⁾ ausgeführt, die darauf beruht, daß die höchstmolekulare Säure in alkoholischer Lösung mit Magnesiumacetat zuerst ausfällt.

Fällung nach Heintz der Esterfraktion II.

	I. Fällung	II. Fällung	III. Fällung	IV. Fällung	V. Fällung	VI. Fällung
Schmp.	55°	49°	48°	45°	43.5°	42°
Vers.-Zahl	211.7	215.2	221.7	224.7	230.0	233.7
Mol.-Gew.	265	260.8	253.1	250.3	244	240

¹⁾ Chem. Revue 19, 77 [1912]; Ch. Z. 38, 18 [1914].

²⁾ J. pr. [1] 66, 1 [1855].

Außer dieser Methode wurde noch das Verfahren von O. Hehner und C. A. Mitchell¹⁾ zum Nachweis der Octadecansäure (Stearinsäure) und die auf dem gleichen Prinzip beruhende Trennung der Hexadecansäure (Palmitinsäure) nach Heiduschka und Burger²⁾ herangezogen.

Nachweis der Hexadecan- und Octadecansäure.

	Schmelzpunkt der		Verseif.-Zahl	Mol.-Gewicht	$n_D^{74.5^\circ}$
	Rohsäure	umkryst. Säure			
Esterfrakt. II	54.5°	58.5°	217.6	257.9	1.4294
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	62°	219.2	256	1.4294
Esterfrakt. III	58°	68°	193.6	290	1.4317
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	69°	197.6	284	1.4317

Aus den Esterfraktionen bis 120° (8 mm), 120/200° (8—10 mm), 200—230° (9—10 mm) und 230—250° (9—10 mm) konnten bis jetzt nachfolgende Säuren mit normalen Kohlenstoffketten nachgewiesen werden:

Decansäure (Caprinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure, Octadecansäure (Stearinsäure) und Eikosansäure (Arachinsäure).

Dazu kommen noch die im Destillat gefundenen Fettsäuren: Methansäure, Äthansäure, Propansäure, Butansäure, Pentansäure, Hexansäure, Octansäure, Nonansäure und Decansäure.

Außerdem wurde in der Esterfraktion 120—200° (8—10 mm) eine Säure C₁₆H₃₂O₂ gefunden, die sich als isomer mit der Hexadecansäure erwies und vielleicht mit der von Bergmann³⁾ gefundenen »Isopalmitinsäure« identisch ist.

Ad. Grün⁴⁾ sucht in seiner Arbeit den Vorgang, nach welchem die Oxydation der Kohlenwasserstoffe stattfindet, aufzuklären. Er hält es für schwer begreiflich, daß der Sauerstoff intakte Methylengruppen angreift, andererseits aber für ebenso schwer erklärlich, daß eine Spaltung der Kohlenwasserstoffe bei den niederen Temperaturen des Oxydationsvorganges eintritt und damit den Angriff des Sauerstoffs erleichtert. Zur Lösung dieser Fragen kann ich einen experimentellen Beitrag geben.

¹⁾ Analyst 21, 316; Fr. 39, 176.

²⁾ Ztschr. für öffentl. Chem. 19, 87 [1913].

³⁾ Z. Ang. 1918, 69.

⁴⁾ B. 53, 987 [1920].

Erhitzt man Paraffin im Sauerstoffstrom bei 150—160°, so dauert es eine gewisse Zeit, bis die »Reaktion« unter positiver Wärmetönung einsetzt. Beläßt man aber, vorher das Paraffin bei 150—160° einige Zeit ohne Sauerstoff durchzuleiten, so setzt beim Einleiten von Sauerstoff die Reaktion sofort ein. Dies deutet darauf, daß die Einwirkung des Sauerstoffs sekundärer Natur ist und erst nach Beginn der Spaltung der Kohlenwasserstoffe die Wirkung des Sauerstoffs einsetzt. Ob die zuerst entstehenden Oxydationsprodukte — vielleicht organische Peroxyde — die Übertragung des Sauerstoffs katalytisch beschleunigen, oder selbst oxydierend unter Abgabe ihres aktiven Sauerstoffs wirken, oder ob diese beiden Prozesse neben anderen stattfinden, ist noch zu beweisen.

Isolierung der einzelnen Fettsäuren aus den Esterfraktionen.

Esterfraktion I, Siedepunkt bis 120° (8—10 mm).

Der Ester wird verseift, die abgeschiedenen Fettsäuren haben eine Verseifungszahl 315, Molekulargewicht 178,1, Jodzahl 0.8. Trennungsversuche wurden mit der Kaliumsalz-Aceton-Methode in konz. Lösung unter Eiskühlung vorgenommen.

Kaliumsalz-Aceton-Fällung.

4 g Fettsäuren, in 12 ccm Aceton gelöst, werden mit 2 ccm Normal-Kalilauge versetzt und längere Zeit unter 0° abgekühlt. Der entstehende Niederschlag wird am Eistrichter abgesaugt und mit Mineralsäuren zersetzt. Die so gewonnene Fettsäure wurde aus Alkohol unter starker Kühlung umgelöst und ergab schließlich bei 28/30° schmelzende Krystalle mit der Verseifungszahl 318.8, Molekulargewicht 176. Die Analyse bewies die Gegenwart von Decansäure.

$C_{10}H_{20}O_2$. Ber. C 69.8, H 11.7.

Gef. » 69.5, » 11.9.

Esterfraktion II, Sdp. 120—200° (8—10 mm).

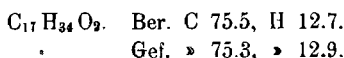
Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali werden die Fettsäuren mit Mineralsäuren frei gemacht. Die zuerst flüssigen Fettsäuren scheiden nach längerem Stehen Krystalle ab. Aus der Verseifungszahl 244 errechnet sich ein Molekulargewicht von 230, die Jodzahl beträgt 2.9.

Zur weiteren Trennung wurde die verschiedene Löslichkeit der Kaliumsalze in Aceton herangezogen und die Fettsäuren mit zur Neutralisation ungenügenden Mengen Normal-Kalilauge in Aceton gefällt.

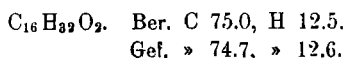
1. Kaliumsalz-Aceton-Fällung.

35 g Fettsäuren werden in 315 ccm Aceton gelöst und die siedende Lösung mit 35 ccm Normal-Kalilauge versetzt. Bei 27° beginnt die Krystallisation, nach mehrstündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Die aus dem gefällten Salz hergestellten Säuren sind rein weiß, schmelzen bei 39° und besitzen die Verseifungszahl 236.8, woraus sich ein Molekulargewicht 236.9 errechnet. Die Säuren werden aus Alkohol umkrystallisiert.

Die zuerst erhaltene Fraktion hatte nach nochmaligem Umlösen aus Essigäther Verseifungszahl 204, Molekulargewicht 275, Schmp. 57°, sie zeigte die Zusammensetzung der Heptadecansäure.



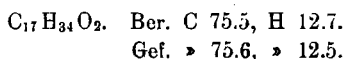
Aus dem Filtrat der ersten Fraktion wurde eine Säure isoliert mit Schmp. 60°, Verseifungszahl 221, Molekulargewicht 254, die Analyse weist auf Hexadecansäure hin.



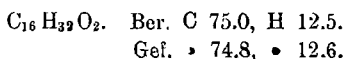
Aus den Rückständen der Palmitinsäure-Fällung konnte eine Säure vom ungefähren Molekulargewicht der Myristinsäure erhalten werden, der Schmelzpunkt dieser Säure konnte jedoch nicht erreicht werden. Deshalb wurden die Säuren der Kalium-Aceton-Methode nach Heintz fraktioniert gefällt.

II. Fällung nach Heintz.

2 g Fettsäuren werden in wenig Alkohol gelöst und heiß mit 1 ccm Magnesiumacetat-Lösung (gleich 0.05 g Magnesiumacetat) gefällt. Die erste Fällung hatte roh den Schmp. 55°, Verseifungszahl 211.7, Molekulargewicht 265; die analytischen Daten deuten auf Heptadecansäure hin.



Die zweite Fällung, ebenso wie die dritte und vierte hatten die Verseifungszahl der Palmitinsäure, und diese Fraktionen zeigten, zusammen aus Alkohol umgelöst, durch den Schmelzpunkt von 59–61° und den analytischen Befund die Gegenwart von Palmitinsäure an.



Fällung 5 und 6 hatten eine etwas niedrigere Verseifungszahl wie Myristinsäure, konnten aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol durch Schmelzpunkt, Analyse und Verseifungszahl als My-

ristinsäure erkannt werden. Es scheint, als ob eine Säure $C_{15}H_{30}O_2$ die rohe Myristinsäure neben Spuren Palmitinsäure begleitet.

$C_{14}H_{28}O_2$. Ber. C 73.7, H 12.3.

Gef. » 73.9, » 12.6.

Das Filtrat der Kaliumsalz-Aceton-Fällung wurde bei 0° längere Zeit belassen. Der ausgeschiedene Niederschlag, am Eistrichter abgesaugt und mit Säure zersetzt, ergab eine bei 30° schmelzende Fettsäure, die nach Heintz fraktioniert gefällt wurde.

In den ersten beiden Fällungen, die bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur erfolgten, lag nach den Daten verunreinigte Myristinsäure vor. Aus der 3. und 4. Fällung unter Eiskühlung und aus dem Rückstand wurde eine Säure isoliert, die bei 36—37° schmolz, Verseifungszahl 218.4, Molekulargewicht 256.9 hatte und deren Analyse für eine Säure $C_{16}H_{32}O_2$ sprach. Es liegt hiermit ein Isomeres der Hexadecansäure vor, und dürfte diese Säure mit der von Bergmann¹⁾ gefundenen »Isopalmitinsäure« identisch sein, da sie auch die von Bergmann angegebenen Eigenschaften zeigte.

$C_{16}H_{32}O_2$. Ber. C 75.0, H 12.5.

Gef. » 74.7, » 12.6.

III. Palmitinsäure-Nachweis nach Heiduschka und Burger.

1 g der aus der Kaliumsalz-Aceton-Fällung erhaltenen Fettsäure wird in bei 0° gesättigter Palmitinsäure-Lösung bei 0° auskristallisieren lassen. Die ausgeschiedene Fettsäure hatte Schmp. 54.5°, nach einmaligem Umkristallisieren 59—60°, Verseifungszahl 217.6, Molekulargewicht 257.9, $n_D^{74.5}$ 1.4294, auch die Analyse wies auf Palmitinsäure hin.

$C_{16}H_{32}O_2$. Ber. C 75.0, H 12.5.

Gef. » 74.9, » 12.8.

Esterfraktion III, Sdp. 200—230° (9—10 mm).

Aus der Fraktion werden in üblicher Weise die Fettsäuren gewonnen. Die abgeschiedenen Fettsäuren erstarren bei Zimmertemperatur und schmelzen dann bei 30°, die Verseifungszahl beträgt 207, Molekulargewicht 271, Jodzahl 6.4.

Zuerst wurde mit den Fettsäuren die Kaliumsalz-Aceton-Fällung ausgeführt.

I. Kaliumsalz-Aceton-Fällung.

Zu 12 g Fettsäure, in 108 ccm siedendem Aceton gelöst, werden 12 ccm Normal-Kalilauge zugegeben. Die bei 38° beginnende Fällung

¹⁾ Z. Ang. 1918, 69.

des Kaliumsalzes ist nach einigen Stunden beendet. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Aceton gewaschen und die Fettsäuren daraus gewonnen. Der Schmelzpunkt der hellen Säuren liegt bei 50–52°, die Verseifungszahl ist 215.5, das Molekulargewicht 260.3, Jodzahl 2.6.

Durch Umlösen aus Alkohol wurde als erste Ausscheidung eine Säure erhalten, die roh bei 62–63° schmolz, eine Verseifungszahl 184 und ein daraus errechnetes Molekulargewicht 305 hatte. Die analytischen Daten ergaben eine Säure $C_{20}H_{40}O_2$, es liegt demnach die Eikosansäure (Arachinsäure) vor.

$C_{20}H_{40}O_2$. Ber. C 76.9, H 12.9.

Gef. » 76.7, » 13.1.

Da sich aus dem Filtrat der Alkohol-Krystallisation eine reine Substanz nicht gewinnen ließ — die hierbei isolierte Substanz hatte die Eigenschaften der Stearinsäure, der Schmelzpunkt lag aber viel zu tief —, wurde die Fettsäure der Kaliumsalz-Aceton-Fällung dem Verfahren nach O. Hehner und C. A. Mitchell unterworfen.

II. Verfahren nach O. Hehner und C. A. Mitchell.

Bei der üblichen Ausführung dieses Verfahrens fällt neben der Stearinsäure auch die schwer lösliche Arachinsäure aus. Es wurde deshalb 1 g Fettsäure in 100 ccm Alkohol gelöst und bei 0° zur Krystallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedene Rohfettsäure schmolz bei 62.5° und erwies sich durch die Verseifungszahl 178.3, Molekulargewicht 314.9 und Analyse als Eikosansäure (Arachinsäure).

$C_{20}H_{40}O_2$. Ber. C 76.9, H 12.9.

Gef. » 76.6, » 13.1.

Das Filtrat von der Ausscheidung bei 0° wurde eingedampft und 0.7 g der erhaltenen Fettsäure in 70 ccm bei 0° gesättigter alkoholischer Stearinsäure-Lösung gelöst und bei 0° der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedene Säure wurde einmal umgelöst und zeigte dann die Eigenschaften der Stearinsäure. Verseifungszahl 193.6, Molekulargewicht 290, $n_D^{74.5}$ 1.4317.

$C_{18}H_{36}O_2$. Ber. C 76.0, H 12.8.

Gef. » 76.1, » 12.5.

Esterfraktion IV, Sdp. 230–250° (9–10 mm).

Die isolierten Fettsäuren wurden bei Zimmertemperatur fest und hatten den Schmp. 33°, die Verseifungszahl 184.6, Molekulargewicht 304.2 und Jodzahl 16.3.

Kaliumsalz-Aceton-Fällung.

Das Kaliumsalz wurde nach bekannter Weise gefällt. Bei 40° beginnt die Ausscheidung des Kaliumsalzes; die daraus gewonnene

Fettsäure hatte den Schmp. 58° , eine Verseifungszahl 182.4, Molekulargewicht 307.8.

Durch fraktionierte Umkrystallisation aus Alkohol wurde eine Fettsäure gefunden, die bei $71-72^{\circ}$ schmolz, Verseifungszahl 161.2 und Molekulargewicht 348.2 hatte. Trotz mehrmaligem Umlösen ließ sich der Schmp. $82-84^{\circ}$ der Dokosansäure nicht erreichen, obwohl die Analyse dafür spricht.

$C_{22}H_{44}O_2$. Ber. C 77.6, H 13.0.

Gef. » 77.3, » 13.1.

Aus dem Filtrat der Alkohol-Krystallisation wurde eine Säure vom Schmp. $62.5-63^{\circ}$, Verseifungszahl 189, Molekulargewicht 296.5 erhalten. Es liegt hier wahrscheinlich eine Nonadecansäure vor.

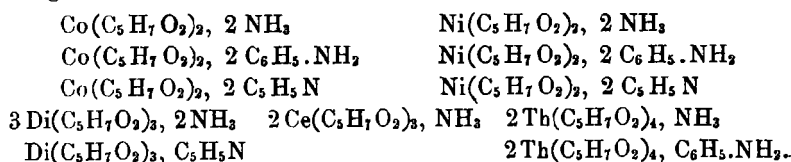
Frl. H. Rheinheimer, die mich mit großem Eifer und Geschick bei Ausführung vorstehender Arbeit unterstützte, spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus.

Die Versuche werden fortgesetzt.¹⁾

185. G. Jantsch und E. Meyer: Über Additionsverbindungen bei den Acetyl-acetonaten der seltenen Erden.

(Eingegangen am 10. Juni 1920.)

Vor längerer Zeit hat W. Biltz zum Teil in Gemeinschaft mit J. A. Clinch²⁾ zeigen können, daß den Acetyl-acetonaten verschiedener Metalle die Fähigkeit zukommt, Ammoniak und substituierte Ammoniake zu addieren. Es wurden von denselben folgende Verbindungen beschrieben:



¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In der Chem.-Ztg. vom 29. Juli 1920 behauptet K. Löffel, daß die von mir in den Oxydationsprodukten des Paraffins aufgefundenen höchstmolekulare Säure die Säure $C_{10}H_{20}O_2$ sei. Es scheint, daß er die Originalarbeit in diesen Berichten nicht kennt, da hierin deutlich von der Untersuchung der im »Destillate« vorgefundenen niedermolekularen Fettsäuren die Rede ist, während die Untersuchung des Oxydationsrückstandes (90—100% des Ausgangsmaterials) in Aussicht gestellt wurde und in oberstehender Arbeit erfolgt ist. Der von ihm gezogene Schluß, daß bei der Oxydationstemperatur von $140-150^{\circ}$ als höchstmolekulare Säure eine solche mit 10 C-Atomen entsteht, wird damit hinfällig.

²⁾ W. Biltz, A. 331, 334 [1904]; W. Biltz und J. A. Clinch, Z. a. Ch. 40, 218 [1904].