

246. Alfred Schaarschmidt und Max Thiele: Über die Darstellung von Oxydationsprodukten des Paraffins (I).¹⁾

[Aus dem Technisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 20. August 1920.)

Auf das Paraffin wirkt von den üblichen Agenzien wohl Chlor am leichtesten ein, und die Reaktion kann in jedem Stadium kontrolliert und festgehalten werden. Wir »öffneten« daher das Paraffin-Molekül mit Hilfe des billigen Chlors und schufen damit einen »Angriffspunkt« für weitere Reaktionen. Im Folgenden haben wir aus mehr oder weniger hoch chlorierten Paraffinen zunächst Chlorwasserstoff abgespalten und die erhaltenen Olefine zur Gewinnung von Fettsäuren mit Oxydationsmitteln behandelt.

Die Chlorierung verläuft nun allerdings nicht einheitlich; neben isomeren Monosubstitutionsprodukten bilden sich zum Teil schon Disubstitutionsprodukte, ehe alles Paraffin in ein Monochlorderivat übergeführt ist. Wir leiteten in geschmolzenes Paraffin bei 160° das Chlor durch einen Wittschen Rührer ein und verstäubten den Gasstrom durch rasche Rotation des Rührers. Die Umsetzung ist eine fast vollständige und verläuft ohne äußere Wärmezufuhr. Wir konnten das eingeführte Chlor quantitativ wieder in Form von Chlorwasserstoff abspalten durch Erhitzen der Chlorparaffine auf ca. 300°. Die so erhaltenen Olefine zeigen eine wesentlich niedrigere Jodzahl als die bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffs mittels alkoholischer Kalilauge bei niedriger Temperatur erhaltenen Produkte²⁾. Wir haben daher zunächst die nach der letzteren Methode erhaltenen Olefine oxydiert.

¹⁾ Die Veröffentlichung der bereits vor längerer Zeit abgeschlossenen Arbeit wurde aus äußeren Gründen bis jetzt verzögert.

²⁾ Bei den unteren und mittleren Gliedern der Paraffin-Reihe sind ähnliche Versuche schon vielfach gemacht worden. Einige Beispiele, welche diesen Vorgang erläutern sollen, seien angeführt: So gab 2,2-Dichlor-butan, $C_2H_5.CCl_2.CH_3$, mit alkoholischem Kali erhitzt, $CH_3.CCl.C_2H_5$ und $CH_3C(C_2H_5)_2$ (B. 8, 412 [1875]; 20, 5, 782 [1887]). Aus $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ wird auf gleiche Weise $C_2H_5.CBr.CH_3$ und $C_2H_5.C:CH$ (B. 24, 905 [1891]). $CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CH_3$ geht über in 2-Chlorpenten-(1) und Propyl-acetylen (B. 8, 411 [1875]), und 2,2-Dibrom-hexan liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Monobrom-hexylen und Butyl-acetylen (Hecht und Strauß, A. 172, 69; B. 11, 1050 [1878], Welt, B. 30, 1494). Ersteres setzt sich bei energischer Behandlung mit Kaliumhydroxyd und wenig Alkohol bei 110° teilweise in Methyl-propyl-acetylen um. Dazu ist zu bemerken, daß bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Isomerisation der wahren Acetylen-Kohlen-

Die inzwischen bekannt gewordenen Methoden der Oxydation des Paraffins selbst mit Hilfe von Sauerstoff führen stets zu einer weitgehenden Zertrümmerung des Moleküls unter Bildung von Fettsäuren und anderen Oxydationsprodukten. Bergmann¹⁾ erhält aus Paraffin vom Schmp. 52° bei ca. 2-wöchigem Einleiten von Luft bei 130–135° eine braune salbenartige Masse mit einer Säurezahl von 132, aus der er eine Reihe niederer und höherer Fettsäuren isolierte. Ferner wurde bekannt durch die Patentanmeldung der Chemischen Fabrik Troisdorf Dr. Hülsberg und Seiler in Troisdorf²⁾ ein Verfahren zur Darstellung von Fettsäuren und höheren Alkoholen durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff in Paraffin bei ca. 120° mit oder ohne Zusatz von Quecksilbersalzen als Katalysator während ca. 5 Tagen. Nach dieser Zeit sollen 70% des Paraffins in Oxydationsprodukte umgewandelt sein. Wir haben das Verfahren nach den Angaben der Patentanmeldung nachgearbeitet und erhielten eine Ausbeute von 45% Fettsäure. Näheres ist im Versuchsteil angegeben³⁾.

Unsere Oxydationsversuche führten wir an den hier dargestellten mehr oder weniger ungesättigten Olefinen durch. Zunächst versuchten wir mit Hilfe von Kaliumpermanganat die Kette an der Stelle der mehrfachen Bindung zu sprengen⁴⁾. Aus einem Olefin

wasserstoffe eintritt, indem die dreifache Bindung mehr nach der Mitte des Moleküls wandert. Die Monobrom-olefine sind demnach gegen alkoholisches Kali beständiger. Aus 2,3-Dibrom-undecan entsteht bei 150° Undecin-(2) (B. 36, 2546 [1903]). Mit geschmolzenem Kali unter vermindertem Druck erhielten Krafft und Reuter (B. 30, 2249 [1897]) aus Tetradecylenbromid das *n*-Dodecyl-acetylen.

¹⁾ Vergl. Z. a. Ch. 31, 69; vergl. auch die die Priorität betreffenden Auseinandersetzungen mit der A.-G. für Mineralöl-Industrie vorm. David Fanto & Co. in Pardubitz in Z. a. Ch. 31, 115, 148, 252.

²⁾ Sch. 49488 Kl. 12 o. ³⁾ vergl. auch Harries, B. 52, 65 [1919].

⁴⁾ Es lagern sich nach Wagner (B. 21, 1230, 3359 [1888]) in Olefinen an die Doppelbindung bei Behandlung mit schwacher Permanganatlösung in neutraler Lösung 2 Hydroxyle an unter Bildung von zweiwertigen Alkoholen. So sind Äthylen in Äthylenglykol und Butylen in Butylenglykol (B. 21, 1232, Ref. 183 [1888]) übergeführt worden. Bei kräftigerer Einwirkung entstehen Spaltstücke von niederer Kohlenstoffzahl. Zeidler (A. 197, 243) oxydierte beispielsweise die niederen Glieder mit Kaliumpermanganat in saurer, neutraler und alkalischer Lösung, ferner mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Er erhielt aus Äthylen und Propylen Kohlensäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure, und aus Amylen außerdem Buttersäure und Bernsteinsäure. Alkalisches Permanganat wirkt am energischsten ein und gab mehr zweibasische, Chromsäure in der Hauptsache einbasische Säuren. Hexen aus Mannit liefert bei der Oxydation mit Chromsäure-Gemisch, Kaliumpermanganat oder Sal-

von der Bromzahl 20.4 (erhalten aus einem Chlor-paraffin von 10.6% Chlorgehalt durch Verseifung mittels alkoholischem Kali) konnte das Silbersalz einer Säure der Formel $C_{14}H_{29}.COOH$ isoliert werden. Eine viel größere und raschere Sauerstoff-Aufnahme zeigen die stärker ungesättigten Olefine. Chlor-paraffin von 32% Chlorgehalt liefert bei der HCl-Abspaltung mit alkoholischem Kali ein Olefin, welches wir nach 2 Methoden oxydierten. Die Oxydierbarkeit aller dieser in Wasser unlöslichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist stark abhängig von der feinen Verteilung. Nun wird beispielsweise Palmitinsäure in Form ihres Natriumsalzes in wäßriger Lösung, wie wir uns überzeugen konnten, 'nur sehr wenig durch wäßrige Permanganatlösung verändert. Palmitinsaures Natrium besitzt aber, wie allgemein Seifen in wäßriger Lösung, ein sehr ausgeprägtes Suspensionsvermögen für Neutralöle. Wir bedienten uns daher einer Lösung des palmitinsäuren Natriums von bestimmtem Gehalt als Suspensionsmittel für das zu oxydierende Olefin und behandelten die so erhaltene, sehr haltbare Suspension mit wäßrigem Permanganat. Die Sauerstoff-Aufnahme ging dabei sehr rasch vor sich und erreichte ihr Maximum nach Zugabe etwa der 6-fachen Gewichtsmenge von Permanganat. Da bei der Oxydation selbst fettsaure Salze, also Seifen, entstehen, wurde bei einem zweiten Versuch mit einer Suspension von wenig Palmitat und wenig Olefin begonnen und weiteres Olefin in dem Maße hinzugefügt, wie gleichzeitig zugegebenes Permanganat aufgenommen wurde. Unter der Annahme, daß die Palmitinsäure nicht wesentlich verändert wird, wurde bei beiden Versuchen etwa die gleiche Menge »Rohsäure« (Mischung von Verseifbarem und Unverseifbarem) erhalten. Die beiden Rohsäuren enthielten auch etwa die gleichen Mengen Unverseifbares und demnach auch Fettsäuren. Doch war die Säurezahl des auf dem zweiten Wege erhaltenen Säuregemisches höher.

petersäure: Kohlensäure, Essigsäure und Normalbuttersäure (B. 11, 1152 [1878]; 14, 1712 [1881]). α -Heptylen wird von Kaliumpermanganat zu Capronsäure (C. 1909, II 794), β -Heptylen von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure zu Valeriansäure und Essigsäure oxydiert (A. 217, 151). Ein höherer Kohlenwasserstoff, das β -Undecylen, $C_{11}H_{22}.CH:CH.CH_3$ (B. 36, 2545 [1903]), gab mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung Pelargonsäure und Essigsäure. Analog verhalten sich Kohlenwasserstoffe mit Acetylen-Bindungen. Auch hier wird bei weitergehender Oxydation die Kette bei der ursprünglichen dreifachen Bindung unter Bildung von Carboxylgruppen gesprengt. Methyl-äthyl-acetylen, $CH_3.CH_2.C:C.CH_3$, wird nach Faworsky (J. pr. [2] 37, 388) von Chromsäure-Gemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydiert. β -Undecin zerfällt mit 4-proz. Kaliumpermanganatlösung in Pelargonsäure und Essigsäure.

In Folgendem die Ausbeuten:

	Olefin	in Wasser unlös- liche Rohsäure der Säurezahl		Unverseif- bares	Säurezahl nach Abtrennung d. Unverseifbaren
Versuch I:	140 g	56 g	164	26.2	226
« II:	140 »	53 »	225	30.4	297

Die Oxydation mit Permanganat bleibt offenbar nicht bei der Sprengung der Doppelbindung stehen, sondern verändert einen großen Teil der entstandenen Spaltprodukte weiter. Es ist übrigens anzunehmen, daß bei dem hohen Gehalt des Ausgangsmaterials an Doppelbindungen ein beträchtlicher Teil der Spaltstücke in Wasser lösliche Säuren darstellt, die beim Zersetzen der Natriumsalz-Lösung der Säuren mit Mineralsäure in Wasser gelöst blieben, jedenfalls ist viel Olefin z. T. bis zur Kohlensäure verbrannt worden, denn beim Ansäuern der Oxydationslösung war starke Kohlensäure-Entwicklung zu beobachten.

Wir haben nun auch die Oxydation der Doppelbindungen nach Harries mittels Ozon auf unsere Olefine angewandt. Die Addition des Ozons an dem ungesättigten Kohlenwasserstoff ging leicht vor sich. Die aufgenommene Menge an Ozon entsprach stöchiometrisch nahezu der Menge Salzsäure, die bei der Darstellung des Olefins abgespalten worden war. Die Spaltung der Ozonide wurde mit Wasser durchgeführt, und der nicht saure, aldehydische Anteil mittels Ozon nach Harries nachoxydiert¹⁾. Aus 150 g Olefin (aus Chlor-paraffin von 19.4% Chlor mit alkoholischem Kali) erhielten wir 105 g höhere Fettsäuren; als Nebenprodukt entstanden reichliche Mengen von niederen, in Wasser löslichen Fettsäuren.

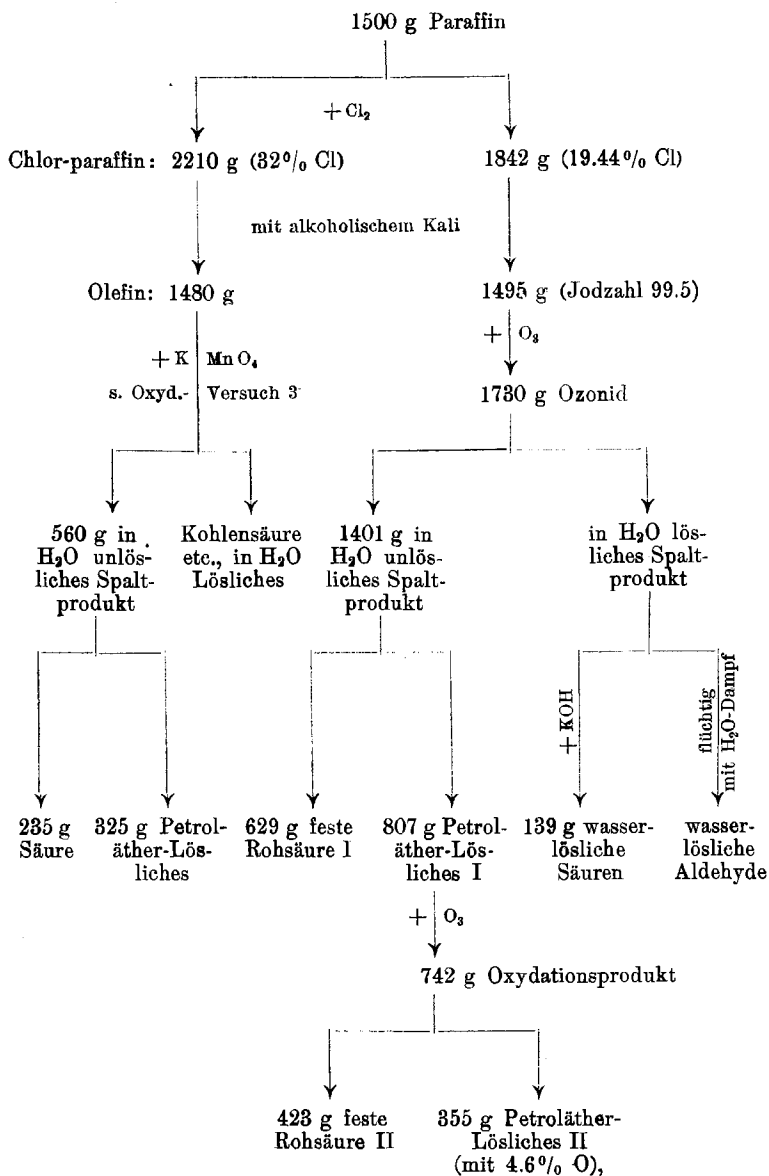
Über die bei diesen Oxydationsmethoden erhaltenen Zwischenprodukte und erzielten Ausbeuten, sowie über die Nebenprodukte gibt das Schema auf S. 2132 Aufschluß.

Versuchsteil.

I. Darstellung der Chlor-paraffine:

Paraffin vom Schmp. 45° wurde geschmolzen, dann abfiltriert und nach dem Erhitzen auf 155–160° Chlor eingeleitet. Das Einleiterrohr war zu einer feinen Spitze ausgezogen und endete unter einem rasch rotierenden Wittschen Rührer. so daß der Gasstrom in die Kugel des Rührers hineingesogen und eine gute Verstäubung erreicht wurde. Man stellte den Gasstrom so ein, daß eine Außenheizung überflüssig wurde und kontrollierte durch Wägen die Chloraufnahme. Es wurden

¹⁾ Vergl. auch Harries, A. 343, 352 [1905] und A. 374, 321 [1910].



so Chlor-paraffine von 10.6, 19.4 und 32% Chlorgehalt hergestellt und jeweils Mengen von 3 kg Paraffin verarbeitet.

2. Abspaltung von Chlorwasserstoff:

Bei einstündigem Kochen mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge spaltet Chlor-paraffin von 19% Chlor nur 12.50% des vorhandenen Chlors ab.

Doch wird hierbei auch im Druckgefäß und bei Steigerung der Temperatur auf 120° etwa nur die Hälfte des Chlors als Chlorwasserstoff herausgenommen. Erst unter folgenden Bedingungen erfolgte praktisch vollständige Olefinbildung:

120 g Chlor-paraffin von 19.4% Chlorgehalt wurden im Autoklaven erhitzt mit 650 ccm Alkohol und einer Lösung von 72 g Kalihydrat in 36 ccm Wasser 4 Stdn. auf 190—200°. Dann wurde der Alkohol mit Dampf übergetrieben und nach dem Ansäuern das gebildete Olefin erhalten, dessen Jodzahl 99.5 betrug und welches für die Ozon-Oxydationsversuche verwandt wurde. Das Produkt enthält noch ca. 1% Chlor.

15.5 g Chlor-paraffin von 19.4% Chlorgehalt wurden langsam auf 250—300° erhitzt und darauf bei ca. 350—380° überdestilliert. Es wurden erhalten 12.1 g schwach braun gefärbtes Öl von einer Jodzahl von 64.5.

Beim Erhitzen der Chlor-paraffine von 19% Chlorgehalt mit wäßrigem Alkali auf ca. 170° im Autoklaven sinkt der Chlorgehalt nur auf 12.5%. Auch bei Zugabe von Bleioxyd und Steigerung der Temperatur auf 200—210° wurde kein besseres Resultat erzielt.

3. Oxydation der Olefine mit Kaliumpermanganat¹⁾:

a) Es wurden 8.2 g Olefin (Bromzahl 21.7), erhalten aus Chlor-paraffin von 10.6% Chlor, suspendiert in 10 ccm Wasser + 2 ccm

¹⁾ Nacharbeitung der Patentanmeldung Sch. 49488 Kl. 12 o, betreffend: Herstellung von Fettsäuren und höheren Alkoholen aus Paraffin. (Chemische Fabrik Troisdorf, Dr. Hülsberg & Seiler in Troisdorf.)

Das zur Verwendung gekommene Paraffin war von den Riebeck'schen Montanwerken bezogen und besaß den Schmp. 42°. Es wurde verfahren, wie unter 2. der Patentanmeldung angegeben ist.

I. Oxydation.

In 1 kg Paraffin, das sich in einem Rundkolben befand, wurde bei ca. 120° im Ölbad unter Anwendung eines Wittschen Rührers Sauerstoff eingeleitet, bis sich nach 8 Stunden an im Kühler sich kondensierenden flüchtigen Reaktionsprodukten und an geringer Selbsterwärmung eine Oxydationswirkung bemerkbar machte. Dann wurde nach Zusatz von 50 g Quecksilberoxyd weiter oxydiert, im ganzen 50 Stdn. Die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes verschwand bald, und es schied sich metallisches Quecksilber in feinen grauen Teilchen ab, die sich allmählich zu Tropfen vereinigten. Das vorher farblose Paraffin färbte sich gelblich und wurde erheblich weicher. Es roch zum Schluß stechend nach Essigsäure. Die Gewichtszunahme betrug 79 g. Außerdem kondensierten sich 159.4 g flüchtige Produkte in der Vorlage und zwar 136 g wäßrige Flüssigkeit als untere Schicht, darüber 23.4 g gelblich öliges Produkt, das angenehm fruchtäther-artig roch.

II. Aufarbeitung:

1. des nicht flüchtigen Teils.

Als Trennungsmethode des Unverseifbaren von den gebildeten Fettsäuren ist in der Patentschrift die Destillation oder die Unterwerfung einer chemischen

45-proz. Kalilauge, unter Rühren mit 44.7 g feinpulverisiertem Kaliumpermanganat oxydiert. Dieses letztere wurde innerhalb 12 Stdn. bei ca. 100° eingetragen. Das verdampfende Wasser wurde ersetzt. Zum Schluß trat nur noch langsam Entfärbung ein. Bei der Entfernung des Braunsteins mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure entwich viel Kohlensäure. Darauf wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Der hellgelbe Rückstand erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Lösen in Ammoniak wurde mit Silbernitrat-Lösung das Silbersalz ausgefällt, dieses abfiltriert und zur Entfernung nicht-saurer Produkte auf Ton mit Alkohol und Äther gewaschen. Eine Silberbestimmung des getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen:

0.1930 g Substanz ergaben 0.0590 g Silber als weißen Glührückstand, der zur Kontrolle in Chlorsilber übergeführt wurde. Der Silbergehalt betrug 30.57%. Eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von 0.1815 g Substanz ergab 0.3409 g CO₂, 0.1364 g H₂O, 0.0563 g Ag (als Rückstand im Schiffchen) und lieferte in Übereinstimmung mit obigem, für Silber gefundenen Wert 51.22% C, 8.41% H und 31.02% Ag.

C₁₄H₂₉.COOAg. Ber. C 51.59, H 8.38, Ag.30.92.

Gef. » 51.22, » 8.41, » 30.57.

b) In 130 g 50-proz. Kalilauge wurden 140 g Palmitinsäure eingetragen und der entstandene Brei in 2 l heißem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 140 g Olefin (erhalten aus Chlor-paraffin von 32% Chlorgehalt durch Verseifen mit alkoholischem Kali) verrührt, wobei eine gelbliche, haltbare Emulsion sich bildete. Bei 30—40° wurden allmählich 900 g Kaliumpermanganat in ungefähr 9 l Wasser gelöst und nach und nach unter gutem Rühren zugegeben. Die Alkalität wurde durch allmähliche Zugabe von 150 ccm konz. Kalilauge aufrecht erhalten. Das Permanganat wurde gegen Ende des Versuches nur noch sehr langsam aufgenommen, während es bei Beginn sich äußerst rasch

Behandlung« angegeben. Hier wurde in Folgendem die Trennung nach der Methode der Ausschüttelung der Kaliumsalze mittels Petroläthers vorgenommen. Letzterer nimmt dabei das Unverseifbare auf, während die Seifen in der alkoholischen Lösung bleiben und abgetrennt werden können.

Zu diesem Zweck wurden 195.6 g des in Alkohol gelösten fettsäurehaltigen Rohproduktes portionsweise mit der durch eine genaue Titrationsprobe berechneten Menge alkoholischer Kalilauge neutralisiert, die Lösung mit etwa 50-proz. Alkohol verdünnt und einmal mit der 10-fachen Menge Petroläther (bis 65° siedend), dann noch zweimal mit der 5-fachen Menge ausgeschüttelt. Die Säurezahl des Rohproduktes betrug 130.

a) Die abgetrennte Seifenlösung wurde eingeeengt. Man erhielt auf diese Weise die Kaliseifen, die kein gutes Schäumvermögen zeigten. Diese Seifen wurden mit überschüssiger ca. 10-proz. Schwefelsäure gekocht und die in Freiheit gesetzten Fettsäuren mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung

entfärbte. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde der Braunstein mit Bisulfit entfernt. Beim Erkalten erstarrte das an der Oberfläche abgeschiedene Öl zu einer harten Kruste, die abgesaugt, mit wenig heißem Wasser gewaschen und in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein hellgelbes Produkt mit der Säurezahl 202.5 in einer Ausbeute von 193 g. Die Mutterlauge betrug $12\frac{1}{2}$ l. Durch eine vorgenommene Kalischmelze konnte die Säurezahl nicht erhöht werden, es waren demnach o-Diketon-Derivate nicht vorhanden.

$$\begin{array}{rcl} 196 \text{ g Prod.} & \text{verbr.} & 196 \cdot 202.5 = 39609 \text{ mg KOH} \\ 140 \text{ » Palmitinsäure »} & & 140 \cdot 218.4 = 30520 \text{ » } \\ \hline 56 \text{ g entstandene Säure} & & = 9170 \text{ mg KOH.} \end{array}$$

Daraus berechnet sich die Säurezahl zu $9170 : 56 = 164$.

Der Reingewinn an Säure aus 140 g Olefin wäre demnach 56 g, mit einer Säurezahl von 164.

wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 82 g Fettsäuren.

Von diesen wurden 69.5 g der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Bei 7–11 mm destillierten:

	Ausbeute g	Säure- zahl	Versei- fungszahl	entspr. ca.
Farblose Flüssigkeit				
Frakt. 1 von 70–150°, erstarrte nicht auf Eis	3.1	480	538	C ₈
Frakt. 2 von 150–200°, erstarrte teilweise auf Eis	12.4	332	372	C ₉
Halbfeste Produkte				
Frakt. 3 von 200–240°	8.7	270	318	C ₁₀
Frakt. 4 von 240–285°	8.8	234	289	C ₁₂
teils fest, Frakt. 5 von 285–308°	3.4	205	260	C ₁₂
» flüssig, » 6 von 308–345°	8.4	147	189	C ₁₂
teilw. zersetzt, Rückstand, schwarz, verkohlt.	8.3			
vorbeigespritztes (zu verschiedenen Fraktionen gehörig)	4.3			

b) Von den Petroläther-Auszügen wurde der Petroläther abdestilliert (bis 70°). Der braune halbfeste Rückstand, etwas Petroläther enthaltend, betrug 126 g und gab mit fuchsin-schweflicher Säure keine Aldehyd-Reaktion.

c) In der bei der Äther-Extraktion der freigemachten Fettsäuren erhaltenen wäßrigen schwefelsauren Lösung befinden sich evtl. noch wasserlösliche Fettsäuren. Um diese zu gewinnen, wurde mit Kalilauge neutralisiert, mit

Bestimmung des Unverseifbaren: 140 g Produkt wurden in 1 l 50-proz. Alkohol unter Zugabe von 60 g Ätzkali gelöst und die entstandene Seifenlösung mit 500 ccm Petroläther (bis 65° siedend) und dann noch zweimal mit je 250 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Der Petroläther wurde mit 50-proz. Alkohol gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand blieb ein gelbbraunes, nicht erstarrendes Öl in einer Menge von 10.5 g = 7.5%, auf 56 g berechnet = 26.2%. Die Säurezahl des von Unverseifbarem getrennten Produktes würde sich auf 221 berechnen.

Die Seifenlösung wurde durch Erhitzen vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausgefallene Fettsäure wurde in üblicher Weise isoliert.

c) Da ja die die Emulsion hervorruhenden Fettsäuren bzw. deren Natriumsalze während des Oxydationsprozesses selbst entstehen, so wurde von kleinen Mengen Olefin und Stearinsäure ausgehend während des Versuches stufenweise die Zugabe von Olefin in dem Maße gesteigert, als daraus das fettsaure Natriumsalz sich gebildet hatte.

Chlorcalcium-Lösung die Schwefelsäure ausgefällt, vom Gips abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die mit konz. Schwefelsäure versetzten pulverisierten Salze wurden im Destillationskolben erhitzt und die darin befindlichen niederen Fettsäuren abdestilliert.

2. Aufarbeitung des flüchtigen Teils.

a) Die ölige Schicht (= 23.4 g) reagierte sauer und wurde von der ebenfalls sauer reagierenden wäßrigen Schicht getrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und 20.3 g davon fraktioniert destilliert:

Fraktion 1	85—125°	lieferte 2.6 g
» 2	125—155°	» 3.8 »
» 3	155—185°	» 5.6 »
» 4	185—230°	» 4.7 »
» 5	230—310°	» 2.7 » (bräunlich mit kryst. Ausscheidung)
(ger. Zersetzung)		

Rückstand 1.0 g braun, fest.

Die Säurezahl der Fraktion 3 betrug 261.8, die Verseifungszahl 302 (entspricht den Säuren C_{13} bzw. C_{11}).

b) Die wäßrige Schicht des Destillierten wurde mit Kalilauge neutralisiert (23 ccm derselben verbrauchten 115.5 ccm $n/2$ -KOH). Auf dem Wasserbade eingedampft und getrocknet, hinterblieben 31 g zerfließliche Salze. Das pulverisierte Produkt wurde mit konz. Schwefelsäure versetzt und die in Freiheit gesetzten Fettsäuren bei ca. 100—180° abdestilliert, wobei starkes Schäumen eintrat, was von vielleicht anwesender, durch die konz. Schwefelsäure zersetzter Ameisensäure herrührte. Das Destillat besaß den stechenden Geruch der Essigsäure. Es wog 21 g.

5 g Olefin, wie beim vorigen Versuch verwandt, wurden mit 3 g Stearinsäure (als Kaliumsalz vorhanden) emulgiert und in gleicher Weise wie bei Versuch b mit 30 g Kaliumpermanganat oxydiert. Darauf wurden 10 g Olefin eingerührt und mit 60 g Kaliumpermanganat oxydiert. Die weitere Oxydation von Olefin ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

3 g Stearinsäure +	5 g Olefin	30 g Kaliumpermanganat
	10 » »	60 » »
	20 » »	120 » »
	40 » »	240 » »
	60 » »	360 » »
135 g Olefin		810 g Kaliumpermanganat

Die Alkalität wurde durch Zugabe von 180 ccm Kalilauge von 40° aufrecht erhalten.

Die Aufarbeitung geschah in gleicher Weise wie bei Versuch b. Rückstand: 55 g von hellgelbem Aussehen und weicher Konsistenz. Die Säurezahl betrug 226.

55 g Säure	verbr. 12 375 mg KOH
3 » Stearinsäure	» 621 » »
52 g Säure	11 754 mg KOH
Säurezahl = $11\,754 : 52 = 226$.	

Die Bestimmung des Unverseifbaren wurde wie üblich durchgeführt und ergab 30,4%. Die Seifenlösung wurde durch Erhitzen von Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und angesäuert. Die vom Unverseifbaren abgetrennte Säure hatte die Säurezahl: 297. Daraus hergestellte K-Seife hatte gutes Schäumvermögen.

Auffallend ist hier die im Gegensatz zu Versuch b höhere Säurezahl.

	Olefin	Rohsäure v. d.	Säurezahl	Säurezahl d.	Unver-
				abgetr. Säure	seifbares
Versuch b	140 g	56 g	164	226	26.2
Versuch c	140 g	53 g	225	297	30.4

4. Oxydationsversuch mittels Ozon.

Diese Versuche wurden mit etwas größeren Mengen Olefin durchgeführt in der Absicht, auch die in Wasser löslichen, niederen Fettsäure-Spaltstücke zu isolieren. Die Salzsäure-Abspaltung wurde mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen, und zwar wurden 1.795 kg Chlorprodukt mit ungefähr 4-fachnormaler alkoholischer Kalilauge (1.22 kg KOH gelöst in 0.450 l Wasser + 4.0 l Alkohol) portionsweise im Autoklaven 8—10 Stdn. auf 185—215° bei 25—35 Atm. erhitzt (später erwies sich, daß auch schon kürzerer Zeit, ca. 1—2 Stdn., genügte, um das Chlor bis auf 1.5% zu entfernen). Die Reaktions-

masse wurde dann im Scheidetrichter in eine Öl- und Alkoholschicht welche noch Öl gelöst enthielt, getrennt und beide Schichten gesondert mit verd. Schwefelsäure versetzt, dann mit Essigsäure schwach sauer gemacht, der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben, von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert und mit warmem Wasser neutral gewaschen. Das Öl wurde nach mehrtägigem Stehen in der Wärme vom Wasser getrennt. Die Jodzahl dieses ungesättigten Produktes betrug 99.5, die Ausbeute 1.457 kg.

Das so erhaltene Olefin wurde nun mit Ozon behandelt. Das ozonhaltige Luft- bzw. Sauerstoff-Gemisch lieferte durch stille elektrische Entladung ein Siemensscher Ozonisorator mit hochgespanntem Wechselstrom von 8000 Volt. Die Ozonkonzentration betrug 6—8%. Es wurde unmittelbar in das auf etwa 40° erwärmte Olefin-Gemisch Ozon eingeleitet. Anfangs wurde alles Ozon quantitativ absorbiert, wobei wegen der Reaktionswärme das Gefäß von außen mit Wasser gekühlt werden mußte. Die Temperatur hielt man auf diese Weise zwischen 40° und 50°. Indessen verdickte sich das Produkt zum Schluß mehr und mußte warmgehalten werden. Es entwich deutlich wahrnehmbar Formaldehyd.

Für je 100 g ungesättigtes Produkt wurden etwa 7 Stdn. benötigt, um etwa 16 g Ozon zu addieren, was an der Gewichtszunahme kontrolliert wurde. Die Ozon-Aufnahme entspricht quantitativ nicht ganz der aufgenommenen Jodmenge. Im ganzen wurden 1.350 kg ungesättigtes Produkt ozonisiert bis zu einer Gewichtszunahme von 212.8 g. Bei gewöhnlicher Temperatur stellte das Ozonid gegenüber dem flüssigen Ausgangsmaterial eine halbfeste, salbenartige Masse dar, die, auf dem Spatel erhitzt, unter schwacher Verpuffung verspritzte.

Die Spaltung des Ozonids wurde mit Wasser durchgeführt in einem mit Rückflußkühler und Wittschen Rührer versehenen Rundkolben, und zwar, um eine plötzliche, eventuell explosionsartige Zersetzung zu vermeiden, in der Weise, daß man das Ozonid mit der 5—7-fachen Menge Wasser bis zum Schmelzen erwärmte, dann mit dem Wasser kräftig verrührte und allmählich stärker, zuletzt bis zum Sieden erhitzte. Im ganzen dauerte die Zersetzung 3 Stdn.; dabei entwich unter starkem Schäumen ein noch nicht näher untersuchtes brennbares Gas. Die Spaltung unter Rühren geht so infolge der emulsionsartigen Verteilung besser und schneller vonstatten, als wenn das mit Wasser sich nicht mischende Öl ohne Rühren mit Wasser gekocht wird. Das Ende der Reaktion erkannte man an dem Ausbleiben der Jodstärke-Reaktion beim Schütteln des Spaltungsproduktes mit Jodkalium-Lösung. Nach dem Zersetzen ließ man noch eine zeitlang auf dem Wasserbad zur besseren Scheidung des Öls vom Wasser

stehen, von dem es dann mechanisch getrennt wurde. Auf diese Weise verarbeiteten wir 988 g Ozonid mit 6 l Wasser.

Die Trennung wurde wie oben ausgeführt, indem man die neutralisierte 50-proz. alkoholische Suspension mit Petroläther mehrmals ausschüttelte. Bei einer Titrationsprobe verbrauchten 0.7648 g Spaltprodukt 3.27 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholische Kalilauge. Die Säurezahl ermittelte sich also zu 119.9. Die Konzentration des Gemisches war nicht höher als 10%. Die Petroläther-Menge bei der ersten Ausschüttelung betrug das Zehnfache der angewandten Substanzmenge, bei der zweiten und dritten das je Fünffache. Im Ganzen wurden auf diese Weise 780 g in Teilen zu je 70–80 g aufgearbeitet.

Die abgetrennten alkoholischen Seifenlösungen wurden auf dem Wasserbad soweit wie möglich eingeeengt. Die Menge der wasserhaltigen schmierigen, hellbraunen, gut schäumenden Kaliseife betrug 552 g. Davon wurden 407 g mit überschüssiger, etwa 10-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Die Fettsäuren wurden darauf in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Man erhielt 267 g Säuren. Demnach beträgt die aus 780 g Spaltprodukt gewonnene Säuremenge 350 g (Rohsäure I). Die Säurezahl dieses Rohsäure-Gemisches war gleich 234.6.

Das in üblicher Weise hergestellte Natriumsalz zeigt gutes Schäumvermögen und hat reinigende Wirkung.

Um einen besseren Einblick in die Molekulargröße und die Anteile der einzelnen Säuren zu erhalten, wurden 263 g einer einmaligen fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Als Destillationsgefäß diente eine Kupferblase mit einem kurzen T-förmigen Aufsatz. Die Destillation lieferte folgende Resultate:

	Temperatur	Druck	Ausbeute	Aussehen
Fraktion 1	bis 150°	11 mm	19.5 g	flüssig, farblos
» 2	150–200°	10 »	44.9 »	» » »
» 3	200–240°	10–5 »	47.2 »	weiß, erstarrte von 30.5–29.8°
» 4	240–308°	5–6 »	22.4 »	» » » 35.5–34.5°
» 5	308–330°	5–6 »	16.7 »	braun, » » 33.5–32.5°
Rückstand			66.5 »	

Ein Teil ging teils flüchtig, teils in Form von Nebeln verloren. Gegen Ende der Destillation trat starkes Schäumen ein, offenbar handelte es sich um CO₂- oder H₂O-Entwicklung.

Fraktion 1 und 2 stellten farblose, ölige Flüssigkeiten vor; Fraktion 2 erstarrte auf Eis, Fraktion 1 nicht. Fraktion 3 und 4 sind halb feste, weiße Substanzen. Der Rückstand war schwarz, teerig-dickflüssig und noch fast völlig alkalilöslich. Von den einzelnen

Fraktionen wurden zur Charakterisierung die Säure- bzw. Verseifungszahlen ermittelt. Zur Feststellung, ob die Ozonisation vollständig war, oder ob sich bei unvollständiger Sättigung mit Ozon ungesättigte Säuren gebildet hatten, was bei Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen sehr wohl möglich wäre, wurde auch die Jod-Aufnahmefähigkeit festgestellt. Letzteres könnte auch durch die eben erwähnte Zersetzung bei der Destillation veranlaßt sein.

Die ermittelten Daten sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Säure- zahl	entspr. der Säure	Verseif- zahl	entspr. der Säure	Jod- zahl	Aus- beute
Fraktion bis 150°	394.1	C ₈	404.7	C ₇₋₈	1.7	19.5
» 150—200°	305.1	C ₁₁	317.1	C ₁₀₋₁₁	4.6	44.9
» 200—240°	240.2	C ₁₄	278.0	C ₁₂	10.4	47.2
» 240—308°	239.9	C ₁₄₋₁₅	261.9	C ₁₃	16.0	22.4
» 308— ca. 330°	226.0	C ₁₅₋₁₆	254.9	C ₁₃₋₁₄	32.5	16.7

Gewinnung des nichtsauren Teils: Die von den 50-proz. alkoholischen Seifenlösungen abgetrennten Petroläther-Extraktionen wurden gesammelt, der Petroläther auf dem Wasserbade abgedampft und schließlich, als sich zeigte, daß trotzdem noch viel Petroläther zurückgehalten wurde, im Ölbad auf 140° erhitzt. Die Menge des im Petroläther gelösten Anteils betrug bei 780 g Spaltprodukt 449 g, ist aber noch etwas petroläther-haltig. Der Rückstand stellte ein gelbliches, halbfestes Produkt dar (Petroläther-Lösliches I). Dieses gab, mit fuchsin-schweflicher Säure geschüttelt, intensive Aldehyd-Reaktion. Nach mehrwöchigem Stehen hatten sich die Aldehyde teilweise an der Luft weiter oxydiert. Eine Titration lieferte die Säurezahl 59.4.

Aus den bei der Ozonid-Spaltung erhaltenen Aldehyden konnte noch eine erhebliche Menge Säuren durch Oxydation gewonnen werden. Sie wurde hier mit Ozon¹⁾ vorgenommen, und zwar wurde in das geschmolzene Gemisch von Aldehyden und sonstigen Nebenprodukten der Ozonid-Spaltung direkt Ozon eingeleitet. Doch kann man auch unter Rühren in alkalischer Lösung mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat oxydieren, wie ein orientierender Versuch zeigte. Die Ozon-Aufnahme ging sehr viel langsamer vor sich als bei der Ozonisierung des ungesättigten Produktes.

In 251.4 g Petroläther-Lösliches I wurde zuerst bei etwa 30—40°, dann langsam steigend bis 70°, Ozon unter sonst denselben Verhältnissen wie bei der Ozonisierung des ungesättigten Produktes eingeleitet, im ganzen 21 Stdn. Das Gefäß wurde im Wasserbade er-

¹⁾ vergl. Harries, A. 343, 352 [1905] und A. 374, 321 [1910].

wärmt. Der Verlauf der Oxydation konnte diesmal nicht an der Gewichtszunahme verfolgt werden, da durch den geringen Petroläther-Gehalt und durch Bildung anderer, durch den Gasstrom mitgerissener, flüchtiger Produkte sich das Gewicht stets verringerte. Das Fortschreiten der Reaktion wurde daher hier durch fortlaufende Bestimmung der Säurezahl kontrolliert. Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. wurde unterbrochen. Die Säurezahl betrug dann 179.5 und stieg nur noch sehr langsam. Das oxydierte Produkt war im festen Zustand rein weiß und besaß ozonidartigen Geruch. Die Ausbeute aus 251.4 g betrug 231.4 g.

Diese Trennung wurde wie früher durch Lösen der neutralisierten Reaktionsmasse in 50-proz. Alkohol und Ausschütteln der Lösung mit Petroläther vorgenommen. 1.7052 g Oxydationsprodukt verbrauchten 10.94 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholische Kalilauge. Zu der in absolutem Alkohol gelösten Substanz wurde die berechnete Menge $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kalilauge gegeben, und die Mischung nach dem Verdünnen mit demselben Volumen Wasser zur Umwandlung der vorhandenen Peroxyde in die betreffenden Säuren $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann schüttelte man mit Petroläther (bis 70° siedend) wie oben mehrmals aus. Es wurde die ganze erhaltene Menge von 216 g portionsweise verarbeitet. Die abgetrennten alkoholischen Seifenlösungen wurden wieder, soweit möglich, eingedampft. Man erhielt 246.3 g wasserhaltige, hellbraune, gut schäumende Kaliseife. 213 g davon kochte man dann zur Gewinnung der freien Säure mit 70 g konz. Schwefelsäure und 700 ccm Wasser 1 Stde. am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ätherte man mehrmals aus, trocknete die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat, verdampfte den Äther und erhielt 114 g hellbraune, feste Säuren. Die ganze Menge, 246.3 g Kaliseife, aus 231.4 g Oxydationsprodukt bzw. 251.4 g angewendetem Petroläther-Löslichen I lieferte also noch 131.8 g Säuren (Rohsäure II).

Destillation im Vakuum.

Von den so erhaltenen Säuren wurden 96.2 g im Ölpumpen-Vakuum fraktioniert destilliert. Das Gemisch ergab folgende Fraktionen, deren Säure- und Verseifungszahl ermittelt wurden. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle auf S. 2142 hervor.

Die Destillation ging infolge des starken Schäumens der Fettsäuren langsam vonstatten, ein Teil ging wieder in Form von Nebeln über, die sich nur schwer niederschlugen. Der schwarze Rückstand im Kolben betrug 2.5 g. Fraktion 5 und 6 weisen sehr niedrige Säure- bzw. Verseifungszahlen auf, wohl infolge Zersetzung der Säure durch die hohe Temperatur, welche vielleicht Kohlensäure-Abspaltung und Bildung von Kohlenwasserstoffen bewirkt hat.

	Temperatur	Druck	Ausbeute	Aussehen	gef. Säurezahl	entspr. der Säure	gef. Ver-seif.-Zahl	entspr. der Säure
Fraktion 1	bis 150° von ca. 90° an	8—7 mm	9.8	flüssig, gelblich, erstarrte nicht auf Eis	398.0	C ₈	427.2	C ₇
2	150—210°	8—7 "	14.8	flüssig, gelblich, erstarrte auf Eis	289.1	C _{11—12}	317.9	C _{10—11}
" 3	210—250°	8—7 "	16.9	fest, weiß	247.9	C ₁₄	273.7	C _{12—13}
" 4	250—277°	8—7 "	28.9	fest, weiß	204.0	C ₁₇	236.1	C ₁₅
" 5	277—290°	8—7 "	8.8	fest, braun	98.2		122.9	
" 6	290— ca. 320°	8—7 "	4.9	fest, dunkel- braun	21.8		24.1	

Der Petroläther-Extrakt wurde abgedampft und zur möglichsten Entfernung des Lösungsmittels im Ölbad auf 165° erhitzt. Dabei erhielt man aus der angewendeten Menge von 251.4 g (Petroläther-Löslichem I) bzw. von 236.1 g Oxydationsprodukt 110.7 g endgültigen Rückstand (Petroläther-Lösliches II). Er hatte hellgelbes Aussehen und stellte eine halbfeste Masse dar, noch noch aldehydisch, wie er auch schwache Aldehyd-Reaktion gab. Zur Kontrolle, ob noch Säuren darin enthalten waren, wurde eine abgewogene Probe mit überschüssiger $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge 2 Stdn. gekocht und der Überschuß zurücktitriert. Dabei ergab sich eine Verseifungszahl von 23.2, war also niedrig.

Zur Feststellung, wieviel Sauerstoff noch in diesem Rückstand vorhanden war, wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, die folgende Zahlen ergab:

Gef. C 81.46, H 13.93.

Der beträchtliche Rest von 4.61% wäre also Sauerstoff, der von geringen Mengen noch nicht oxydierter Aldehyde oder von anderen Ozonid-Spaltprodukten herrühren könnte. (Der Aldehyd C₂₀H₄₀O enthält vergleichsweise 5.4% Sauerstoff.) Die Gesamtausbeute an festen Säuren ließe sich also noch durch Oxydation der Aldehyde wesentlich erhöhen.

Aus obigen Feststellungen ergibt sich ferner die Tatsache, daß an unverändertem Paraffin verhältnismäßig nur noch sehr wenig vorhanden ist.

Die bei der Ozonid-Spaltung erhaltene wäßrige Flüssigkeit enthält alle niederen Fettsäuren, soweit sie in Wasser löslich sind, und

außer anderen Nebenprodukten auch wasserlösliche Aldehyde, denn die Lösung gab mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen Silberspiegel und mit fuchsin-schweflicher Säure Rotfärbung. Zur Feststellung, in welchen Mengen sich niedere Säuren gebildet hatten, wurden von den 6 l Flüssigkeit 4.7 l mit Kalilauge neutralisiert (25 ccm der Lösung verbrauchten 12.42 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge zur Absättigung). Die Aldehyde wurden durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Dann dampfte man die wäßrige Lösung zunächst auf dem Wasserbad ein und trocknete den Rückstand in der Wärme im Vakuum über P_2O_5 . Der Rückstand, die Kaliumsalze der wasserlöslichen Fettsäuren, bildet eine braune, sehr hygroskopische Masse. Man erhielt 144 g Salze. Über 30 g pulverisiertes, trocknes Salz wurde unter Schütteln im Fraktionierkolben trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet, wobei starke Erwärmung und Verflüssigung des Inhalts durch die in Freiheit gesetzten Fettsäuren eintrat. Diese wurden dann abdestilliert und die erhaltenen 13 g, welche einen stechenden Geruch besaßen, nochmals fraktioniert destilliert:

Fraktion 1	100—107°	3.55 g
„ 2	107—135°	3.32 „
„ 3	135— ca. 220°	3.25 „

Die geringe Substanzmenge genügte indessen nicht zur Isolierung und Identifizierung dieser niederen Fettsäuren. Doch scheinen, nach den Siedepunkten zu urteilen, die Glieder von der Ameisensäure bis zur Heptylsäure vorzuliegen, welche letztere kaum noch in Wasser löslich ist. Diese niedrigmolekularen Fettsäuren hatten auch in dieser Untersuchung nicht dasselbe Interesse wie deren höhere Homologen. Ebenso wenig wurden die löslichen aldehydischen Spaltprodukte untersucht.

Den HHrn. Dr. Stephan und Dr. Thieme, die uns in lebenswürdiger Weise unterstützt haben, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.