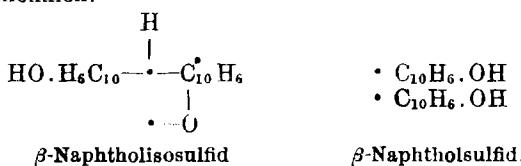


Die beiden Thioxine sind hiernach als Anhydride der beiden Sulfide, Naphtholsulfid und Isosulfid, zu betrachten. Außerdem ist ein Übergang vom Naphthothioxinsulfon zum β -Naphtholsulfon und vom Naphtholisosulfon zum Dichlor-isonaphthothioxin vorhanden.

Es ist, wie gesagt, kaum möglich, die Verschiedenheit der beiden Naphthothioxine struktur-chemisch zu veranschaulichen, und man wird wohl oder übel genötigt sein, sich dieselbe durch die Annahme einer Schwefel-Isonerie zu erklären. Gibt man aber hier Schwefel-Isonerie zu, so ist es nur konsequent, wenn man auch die beiden Naphtholsulfide und -Sulfone in diesen Vorstellungskreis einbezieht.

Die abnorme Konfiguration des β -Naphtholisosulfids — nach der Lesser-Gadschen Formel liegt das innere Anhydrid einer Sulfoniumverbindung vor, welche zwei Naphthol-Reste und ein H-Atom als positive Liganden am Schwefel trägt — wird dann weiter dahin zu erklären sein, daß die beiden Naphthol-Reste im Falle des Isosulfids eine abnorme Stellung zum S-Atom einnehmen.



267. A. Heiduschka und J. Ripper: Über Heptadecylsäure.

[Aus d. Laborat. für Lebensmittel- u. Gärungs-Chemie d. Techn. Hochschule zu Dresden; (Eingegangen am 5. Mai 1923.)

Die Heptadecylsäure, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, wurde zum ersten Male von W. Heintz¹⁾ und unabhängig von ihm auf nahezu demselben Wege von G. Becker²⁾ erhalten. Beide isolierten aus dem Walrat den Cetylalkohol, ohne ihn rein gewinnen zu können. Becker gelangt über das Jodcetyl, Heintz über cetylenschwefelsaures Kalium zum Cyancetyl, das sie verseifen. F. Krafft³⁾ und nach ihm A. Bömer und R. Limprich⁴⁾ unterwerfen

¹⁾ Pogg. Ann. 102, 257 [1857]. ²⁾ A. 102, 209 [1857]. ³⁾ B. 12, 1668 [1879].

⁴⁾ Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußm. 23, 641 (C. 1912, II 703).

ein Gemisch der Bariumsalze der Stearin- und Essigsäure der Destillation im luftverdünnten Raum, das erhaltene Keton oxydieren sie zu Heptadecylsäure. Le Sueur⁵⁾ und Levene⁶⁾ zerlegen die Oxy-stearinsäure durch Erhitzen in H_2O , CO , H . $COOH$, Oxy-stearinsäure-lactid und Margarinaldehyd, letzterer wird dann oxydiert. Ruttan⁷⁾ stellt Heptadecylsäure mittels der Grignardschen Synthese her, als Nebenprodukt entsteht Dicetyl, dessen Menge durch Spuren von Feuchtigkeit bedeutend erhöht wird.

Ferner sei noch erwähnt, daß bei der in den letzten Jahren aktuellen »Oxydation von Kohlenwasserstoffen« von verschiedenen Forschern auch Heptadecylsäure gefunden wurde. Anzuführen sind dann noch die Arbeiten von F. Fischer⁸⁾, W. Schneider und O. Jantzsch⁹⁾ und C. Keller¹⁰⁾. In Fortsetzung der Arbeiten von F. Fischer über »Druck-Oxydation des Paraffins« haben W. Schneider und später mit ihm O. Jantzsch, gelegentlich der Aufarbeitung der durch Druck-Oxydation aus Paraffin gewonnenen Säuren u. a. eine solche der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ isoliert. Die Verfasser heben die auffallende Erscheinung hervor, daß in dem höher siedenden Anteile des Säuregemisches die Fettsäuren mit ungerader C-Zahl vorwiegend waren, ohne hierfür eine genaue Erklärung geben zu können. Ebenso gelang es Kelber, aus den Oxydationsprodukten des Paraffins eine Säure $C_{17}H_{34}O_2$ zu isolieren.

Bei der Betrachtung der soeben besprochenen Synthesen kommt praktisch nur die Krafft'sche Synthese in Frage, auch diese ist ziemlich umständlich und gibt nicht allzu hohe Ausbeuten. Wir haben daher versucht, einen anderen Weg der Darstellung von Heptadecylsäure zu beschreiben, der bedeutend einfacher war und vielleicht gerade aus diesem Grunde zu besseren Ausbeuten führte.

Beim Studium der Literatur wurden wir auf eine Methode aufmerksam, die es in scheinbar einfachster Weise versprach, das gewünschte Ziel zu erreichen. Nachdem sich bereits Birnbaum¹¹⁾, später in Gemeinschaft mit Gaier und Reinherz¹²⁾ mit der Einwirkung von Halogen (Jod, Brom) auf Ag-Salze organischer Säuren befaßt hatte, gründete A. Simonini¹³⁾ auf diese Untersuchungen eine wenig bekannte Methode, mittels welcher er von gesättigten Fettsäuren durch Abbau zu den um 1 C ärmeren Alkoholen gelangte. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man gut getrocknete Ag-Salze gesättigter Fettsäuren vom Typus $R.COOC_6H_{13}Ag$ bei Temperaturen von 130—140° mit Jod behandelt; man gelangt dadurch zu den Estern, die nach der Verseifung den um 1 Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol ergeben. Nach dieser Methode von Simonini stellte A. Gascard¹⁴⁾ zum ersten Male Heptadecylalkohol her. Er gab für diesen Stoff nur den Schmelzpunkt an, ohne die Ausbeute zu erwähnen. Auch wir gingen von der Methode Simonini aus und modifizierten sie mit dem Erfolge einer wesentlich höheren Ausbeute an Heptadecylalkohol. Dieser wurde oxydiert¹⁵⁾, indem er mit frisch geschmolzenem Ätzkali im offenen Kolben bei 240—250° erhitzt wurde. Die von uns auf diesem Wege zum ersten

5) P. Ch. S. 20, 14, 122 [1904]. 6) Journ. of Biol. 16, 475 [1914].

7) Orig. Comm. 8. intern. Congress of appl. Chem. 25, 431 (C. 1913, I 2108).

8) Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle 4, 13, 35. 9) ebenda 14, 110, 1919.

10) B. 53, 1567 [1921]. 11) A. 152, 111. 12) B. 13, 1270 [1880], 15, 456 [1882].

13) M. 13, 340; 14, 80 [1892]; neuerdings wenden A. Windaus und F. Kleinhardt, B. 54, 581 [1921], die Reaktion auch in der Glutarsäure-Reihe an.

14) C. r. 153, 1484 [1911]; A. ch. [9] 15, 332 [1921].

15) vergl. Guerbet, C. r. 153, 1487 [1911].

Male dargestellte Säure wurde dann noch durch Herstellung einiger Salze charakterisiert.

Beschreibung der Versuche.

Heptadecylstearat, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot OC_{17}H_{35}$.

40 g getrocknetes Ag-Stearat wurden mit 13 g Jod innig verrieben und, um die Reaktion zu mäßigen, mit Porzellanscherben versetzt. Die Mischung wurde darauf auf 130—140° erhitzt und die entweichenden Gase in Barytwasser eingeleitet. Bei 100° setzte eine heftige Kohlensäure-Entwicklung ein, die nach ungefähr $4\frac{1}{2}$ Stdn. aufhörte. Ein geringer Teil des Jods sublimierte während des Erhitzens, woraus schon ersichtlich war, daß sich nur eine kleine Menge des Silberstearats nicht umgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse mit Äther extrahiert, es resultierte ein rein weißer, krystalliner Stoff. Ein Teil wurde wiederholt aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert und zeigte kleine Blättchen vom Schmp. 64.6°.

0.2022 g Sbst.: 0.5917 g CO_2 , 0.2398 g H_2O .

$C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot OC_{17}H_{35}$. Ber. C 80.46, H 13.41. Gef. C 80.22, H 13.34.

Heptadecylalkohol, $C_{17}H_{35} \cdot OH$.

Das Heptadecylstearat wurde mit alkohol. Kali (14 g in 250 ccm 96-proz. Alkohol) verseift¹⁶⁾. Nach 7-stdg. Kochen am Rückflußkühler haben wir durch folgenden Versuch festgestellt, daß der Verseifungsprozeß bereits nach dieser Zeit quantitativ verlaufen war: Ein kleiner Teil der Lösung wurde zum Trocknen eingedampft und mit absol. Äther extrahiert, dabei blieb die Kaliseife ungelöst, während der Heptadecylalkohol bzw. unverseiftes Heptadecylstearat sich im Äther lösten. Der Schmp. des Rückstandes war 53.5°, ein Beweis, daß die ganze Menge des Esters verseift war. Nach Beendigung der Verseifung wurde die heiße Lösung in eine heiße überschüssige $CaCl_2$ -Lösung gegossen. Der Niederschlag (Ca-Seife + Heptadecylalkohol) wurde bis zum Verschwinden der Ca-Reaktion gewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein weißer Rückstand, der aus 80-proz. Alkohol in Blättchen krystallisierte und den Schmp. 54° zeigte.

0.2559 g Sbst.: 0.7460 g CO_2 , 0.3167 g H_2O .

$C_{17}H_{35} \cdot OH$. Ber. C 79.7, H 14.1. Gef. C 79.51, H 13.85.

Dic Untersuchung des Filtrates aus der $CaCl_2$ -Fällung ergab, daß der Heptadecylalkohol nicht quantitativ zur Fällung gelangte. Ein wiederholter Zusatz von Wasser zu der mit $CaCl_2$ behandelten Lösung erzeugte weitere Trübungen und Fällungen¹⁷⁾. Auch beim Eindampfen der alkohol.-wässrigen Lösung schied sich an der Oberfläche eine Substanz ab, die nach dem Waschen und Reinigen als Heptadecylalkohol identifiziert wurde.

In der Literatur ist keine Angabe über die Ausbeute gegeben. Simonini, der hauptsächlich die Ester und Alkohole der Fettsäuren mit niedrigem C-Gehalt darstellte, gab nur für den Essigsäure-methylester eine 50-proz. Ausbeute an, wobei jedoch dieser Stoff nicht durch Trennung mit $CaCl_2$, sondern durch Destillation isoliert wurde.

In unserm Versuche betrug die Ausbeute an reinem Heptadecylalkohol rd. 30%. Der Verlust durch die mangelhafte $CaCl_2$ -Trennung ließ sich wie folgt beheben: Um die Einwirkung der überschüssigen Kalilauge auszuschalten, wurde in die heiße, nach der Verseifung resultierende Lösung,

¹⁶⁾ Simonini, I. c.

¹⁷⁾ Ein direktes Ausfällen mit Wasser ist nicht zweckmäßig, da dabei eine schwer trennbare Emulsion entsteht.

die außerdem K-Stearat und Heptadecylalkohol enthält, getrocknetes, reines CO_2 bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion eingeleitet und vom ausgeschiedenen K_2CO_3 abfiltriert, hierauf das Filtrat im Wasserbad abgedampft und bei 105° gut getrocknet. Der Rückstand wurde mit wasserfreiem Äther extrahiert, und so der Heptadecylalkohol quantitativ in Lösung erhalten. Nach dem Abdestillieren des Äthers krystallisiert man den Rückstand aus 80-proz. Alkohol um, das sich dabei ausscheidende Produkt bildet kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 54° .

0.2453 g Sbst.: 0.6887 g CO_2 , 0.2929 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}$. Ber. C 79.7, H 14.1. Gef. C 79.82, H 13.93.

Einer Ausbeute von 30% mittels der CaCl_2 -Trennung steht bei diesem Verfahren eine Ausbeute von 55% gegenüber.

Heptadecylsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$.

Die für die Oxydation berechnete 3-fache Menge Ätzkali wird unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit schnell pulverisiert, mit der entsprechenden Menge Alkohol gut vermischt und $\frac{1}{4}$ Stde. auf $240-250^\circ$ erhitzt. Die Reaktion trat bei ungefähr 240° ein und war deutlich erkennbar an einem Aufblähen der Masse, die Oxydation selbst war nach einigen Minuten beendet. Nach dem Erkalten wurde mit trocknem Äther extrahiert, wobei eine geringe Menge unoxydierten Heptadecylalkohols in Lösung ging. Das in Äther unlösliche K-Heptadecylat wurde in heißem Wasser gelöst, die heiße Seifenlösung mit verd. Salzsäure in geringem Überschuß versetzt, die ausgeschiedene Heptadecylsäure mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt. Aus der eingeengten ätherischen Lösung krystallisierten perlmutterartig glänzende, weiße Blättchen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, schön ausgebildete Rhomben darstellten (10 g Alkohol ergaben 8 g). Nach 2-maligem Umkristallisieren aus 80-proz. Alkohol wurde die Identität der Heptadecylsäure durch den Schmp. 59.9° , durch die Molekulargewichts-Bestimmung und Analyse festgestellt.

0.4016 g, 0.5292 g Sbst. verbrauchten 14.86, 19.57 ccm $n/10\text{-NaOH}$. — 0.2053 g Sbst.: 0.5702 g CO_2 , 0.2284 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Ber. Mol.-Gew. 270, C 75.56, H 12.6
Gef. » 270.3, 270.4, » 75.75, » 12.45.

Pb-Salz: 2 g Heptadecylsäure, in 96-proz. Alkohol gelöst, wurden mit einer heißen alkohol. Bleiacetat-Lösung versetzt. Der weiße Niederschlag wurde mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Pb-Reaktion gewaschen. Das Pb-Heptadecylat ist in Äther und Alkohol unlöslich, leicht löslich in heißem Benzol.

0.3491, 1.8302 g Sbst. (mit alkohol. Schwefelsäure zersetzt): 0.1407, 0.7402 g PbSO_4 .
 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Pb}$. Ber. Pb 27.81. Gef. Pb 27.54, 27.63.

Ag-Salz: 2 g Heptadecylsäure, in Alkohol gelöst, wurden mit alkohol. Kali genau neutralisiert und mit einer wäßrigen AgNO_3 -Lösung in geringem Überschuß gefällt: der weiße, amorphe Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80° getrocknet. Das Salz ist in geringem Maße lichtempfindlich und nimmt mit der Zeit eine bräunliche Farbe an.

0.6531, 0.8054 g Sbst.: 0.1881, 0.2317 g Ag.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOAg}$. Ber. Ag 28.63. Gef. Ag 28.8, 28.77.

Cu-Salz: Die Darstellung erfolgte analog der des Ag-Salzes mit wäßriger CuSO_4 -Lösung. Das blaugrüne Salz ist in Äther und Alkohol unlöslich, leicht löslich in Benzol.

0.6196 g Sbst.: 0.0866 g CuO.
 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COO})_2\text{Cu}$. Ber. Cu 10.57. Gef. Cu 10.65.