

Versuche zur Umwandlung in Azaflavin.

Alloxan-2-anilino-pyridyl-imid III und Phenyl-aza-chinoxalon-carbonsäure-ureid V konnten weder durch Kochen mit wasserfreiem Eisessig und Borsäure, noch mit Ameisensäure und Borsäure oder Zinkchlorid bzw. Eisessig-Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure in das 9-Phenyl-8-aza-flavin umgewandelt werden. Ebenso wenig führte Schmelzen mit Oxalsäure zum Ziel.

Fällungsversuche mit Xanthydrol.

Da Xanthydrol außer Harnstoff auch Ureide in Form definierter Verbindungen ausfällt⁶⁾, haben wir auch beim Alloxan-anilino-pyridyl-imid (III) und beim Aza-chinoxalon-carbonsäure-ureid (V) entsprechende Versuche angestellt. Diese fielen bei Anwendung verschiedener Versuchsbedingungen stets negativ aus. Benzoylharnstoff, den wir als Modells substanz anwandten, gab ebenfalls kein schwerlösliches Xanthydrol-Derivat.

160. Erich Schmidt, Walter Hahn, Herta Duttenhöfer und Josef Maerkl: Die Entsäuerung tierischer und pflanzlicher Öle oder Fette mittels Carbodiimiden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. Februar 1939.)

I.

Bekanntlich werden die rohen Öle und Fette tierischer oder pflanzlicher Herkunft im Verlaufe ihrer Reinigung entsäuert. Man behandelt gewöhnlich die rohen Öle oder Fette mit Natronlauge und trennt hierauf die neutralen Öle oder Fette von den Salzen der ehemals freien Säuren; auch können zur Entsäuerung von Ölen und Fetten andere Alkalien, Ammoniak, Äthanolamine verwendet werden, oder die freien Säuren werden in den Ölen und Fetten mit mehrwertigen Alkoholen oder Äthylenoxyd verestert. Bemerkenswert ist noch die Entsäuerung von Ölen oder Fetten durch Destillation der freien Säuren unter vermindertem Druck; auch empfiehlt man, die freien Säuren den Ölen oder Fetten durch geeignete Lösungsmittel oder mittels Elektrodialyse zu entziehen.

In einem umfangreichen Schrifttum wird versucht, die mehrfachen Schwierigkeiten und nachteiligen Besonderheiten der beschriebenen Verfahren zu überwinden. Bei den mannigfachen Bemühungen um eine einfache und vollständige Entsäuerung von Ölen oder Fetten scheint der Hinweis nicht unwichtig, für diesen Zweck Carbodiimide zu verwenden. Nach den folgenden Darlegungen ist dieses Verfahren einfach und scheint nicht minder beachtlich als die zuvor geschilderten Arbeitsweisen.

II.

Aus äquimolekularen Mengen von Carbodiimiden und Fettsäuren entstehen bekanntlich Ureide, die als *N*-acyl-*N,N'*-disubstituierte Harnstoffe die Zusammensetzung $RNH.CO.NR(COR')$ haben¹⁾. Daher wurde erwogen, Öle oder Fette durch Zugabe von Carbodiimiden zu entsäuern.

⁶⁾ vergl. R. Fosse u. Mitarbb., C. **1923** III, 1020; **1924** I, 1803, 1932, u. a.

¹⁾ vergl. F. Zetzsche u. Mitarbb., B. **71**, 1088, 1516, 2095 [1938].

Nach unseren Befunden reagieren die Carbodiimide bei ihrer Einwirkung auf rohe Öle und Fette mit deren freien Säuren und verändern die chemische Zusammensetzung der Fettsäure-ester nicht (vergl. III. 1). Wir haben Heringstran, Pilchardöl, Sardinenträn, Waltran, Baumwollöl, Cocosöl, Erdnußöl, Leinöl, Mohnöl, Palmkernöl, Ricinusöl, Rüböl, Sojaöl, Terpentinöl, Rindertalg, Tierkörperfett, gehärtetes Sardinöl, gehärteten Waltran völlig entsäuert durch Zugabe eines der folgenden Carbodiimide²⁾: Dipropyl-, Dibutyl-, Diisobutyl-, Dicyclohexyl-, Cyclohexyl-propyl-, Cyclohexyl-[methoxymethyl]-, Cyclohexyl-[β -brom-allyl]-carbodiimid. Diese Verbindungen bewährten sich infolge ihrer großen Löslichkeit in Ölen oder Fetten.

Die Geschwindigkeit der Entsäuerung ist abhängig von der Temperatur, bei welcher die Carbodiimide auf die freien Säuren der Öle oder Fette einwirken, und besonders von der Art des verwendeten Öles oder Fettes.

Je nach der Zusammensetzung des Carbodiimids und je nach der Wahl des behandelten Öles oder Fettes werden die ehemals freien Säuren häufig als krystallisierte Ureide abgeschieden; oft unterbleibt aber die Abscheidung dieser Verbindungen infolge ihrer hinreichenden Löslichkeit in den verschiedenen Ölen oder Fetten.

Insbesondere die Dicyclohexyl-acyl-harnstoffe sind in fast allen Ölen und Fetten auch in der Wärme schwerlöslich und können von den neutralen Ölen oder Fetten leicht getrennt werden. Demnach ist das Dicyclohexyl-carbodiimid für die Entsäuerung von Ölen und Fetten bemerkenswert und als wohlfeile, lagerbeständige Verbindung³⁾ zu empfehlen.

III.

1) Die Fettsäuren werden durch jeweils äquimolekulare Mengen von Alkalien oder Carbodiimiden in Salze oder *N*-acyl-*N,N'*-disubstituierte Harnstoffe übergeführt. Demnach kann die Menge an Carbodiimid, die zur völligen Entsäuerung von Ölen oder Fetten erforderlich ist, aus dem Verbrauch an Alkali berechnet werden, welches zur Neutralisation der freien Säure in 1 g Öl oder Fett notwendig ist.

Diese Menge Alkali wurde folgendermaßen bestimmt: In einer gut schließenden Pulverflasche von 100 ccm Inhalt wird ein Gemisch von 25 ccm gew. Alkohol, 25 ccm gew. Äther und 6 Tropfen einer Phenolphthalein-Lösung durch n_{10} -wäßr. Natronlauge schwach rot gefärbt. Nach Zugabe einer abgewogenen Menge, etwa 1 g, des zu untersuchenden Öles oder Fettes⁴⁾ wird die nunmehr entfärbte Lösung mit n_{10} -wäßr. Natronlauge aus einer Mikrobürette titriert.

Die Titration ist beendet, wenn die Lösung die gleiche Färbung während mehrerer Sekunden aufweist wie vor Zugabe der Öle oder Fette; bei den verschiedenen Ölen und Fetten werden Unterschiede in der Zeitdauer bis zum Verschwinden der Färbung beobachtet.

²⁾ E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. **71**, 1934 ff. [1938]; die drei zuletzt erwähnten Carbodiimide werden demnächst beschrieben.

³⁾ E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. **71**, 1938 [1938].

⁴⁾ Die Öle werden unbeachtet ihrer Trübung verwendet. Die Öle und die Mehrzahl der Fette sind in dem verwendeten Gemisch von Alkohol und Äther löslich; wenn einige Fette nicht völlig löslich sind, wählen wir ein Gemisch von 25 ccm gew. Alkohol und 50 ccm gew. Äther.

Nr.	Fett	angew. Sbst.in g	verbr.com n/10- NaOH	zur Entsäuerung von 10 g Fett angewandte Menge Carbodiimid	Entsäuerungs-	
					Dauer in Stdn.	Temp. in °
1a)	Roher Heringstran ...	1.0647	1.37	0.2434 g Dipropyl-carbodiimid (50% Überschuß)	8	Raum- tempe- ratur
1b)	Roher Heringstran ...	1.0049	2.54	1.0423 g Dicyclohexyl-carbodiimid (100% Überschuß)	26	70—80
2)	Pilchardöl	1.0909	0.77	0.2183 g Dicyclohexyl-carbodiimid (50% Überschuß)	12	70—80
3a)	Roher Sardinentrans ..	0.9420	0.87	0.2856 g Dicyclohexyl-carbodiimid (50% Überschuß)	8	70
3b)	Roher Sardinentrans ..	1.1821	0.80	0.2093 g Dicyclohexyl-carbodiimid (50% Überschuß)	12	70—80
4a)	Roher Waltran	1.0097	0.25	0.0511 g Dicyclohexyl-carbodiimid (0.0411 g Cyclohexyl-propyl- carbodiimid)	5 (7)	70—80
4b)	Roher Waltran	1.0603	0.35	0.0681 g Dicyclohexyl-carbodiimid	12	Raum- tempe- ratur
5)	Rohes Baumwollöl ...	1.1193	0.30	0.0553 g Dicyclohexyl-carbodiimid (0.0451 g Cyclohexyl-[methoxy- methyl]-carbodiimid) [0.0651 g Cyclohexyl-[β-brom-allyl]-carbo- diimid]	2 (5) [8]	70—80
6)	Rohes Cocosöl	0.7015	1.41	0.4144 g Dicyclohexyl-carbodiimid	24	70—80
7)	Rohes Erdnußöl	1.0002	0.85	0.1752 g Dicyclohexyl-carbodiimid (0.1429 g Cyclohexyl-[methoxy- methyl]-carbodiimid)	30 (20)	70—80
8)	Leinöl	0.8857	0.34	0.0791 g Dicyclohexyl-carbodiimid	5	70—80
9)	Mohnöl	0.8683	0.87	0.2479 g Dicyclohexyl-carbodiimid (20% Überschuß)	2	70—80
10)	Rohes Palmkernöl...	1.4899	2.89	0.3999 g Dicyclohexyl-carbodiimid	24	70—80
11)	Ricinusöl	0.8069	0.57	0.1456 g Dicyclohexyl-carbodiimid	1	70—80
12)	Rüböl	1.3567	0.96	0.2918 g Dicyclohexyl-carbodiimid (100% Überschuß)	12	70—80
13)	Rohes Sojaöl	0.9685	0.14	0.0298 g Dicyclohexyl-carbodiimid	2	70—80
14)	Terpentinöl	1.2338	0.12	0.0201 g Dicyclohexyl-carbodiimid	19	Raum- tempe- ratur
15)	Rindertalg	0.9189	1.67	0.5621 g Dicyclohexyl-carbodiimid (50% Überschuß)	12	70—80
16)	Tierkörperfett	0.8696	5.22	1.8565 g Dicyclohexyl-carbodiimid (50% Überschuß)	21	70—80
7a)	Gehärtetes Sardinöl	1.1532	0.11	0.0197 g Dicyclohexyl-carbodiimid	9	70—80
7b)	Gehärtetes Sardinöl	0.9935	0.23	0.0525 g Dicyclohexyl-carbodiimid (10% Überschuß)	1	70
18)	Gehärteter Waltran ..	1.3239	0.13	0.0203 g Dicyclohexyl-carbodiimid	10	70—80

Wenn z. B. 1 g Öl von 0.25 ccm n_{10} -Lauge neutralisiert wird, kann 1 kg dieses Öles durch die äquimolekulare Menge von 5.15 g Dicyclohexyl-carbodiimid oder von 4.15 g Cyclohexyl-propyl-carbodiimid quantitativ entsäuert werden; denn 1000 ccm n_{10} -Lauge sind 20.6188 g Dicyclohexyl-carbodiimid oder 16.6156 g Cyclohexyl-propyl-carbodiimid äquimolar. Die so ermittelten Mengen an Carbodiimid genügen zur völligen Entsäuerung von Waltran, Baumwollöl, Cocosöl, Erdnußöl, Leinöl, Palmkernöl, Ricinusöl, Sojaöl, Terpentinöl, gehärtetem Sardinextrakt, gehärtetem Waltran.

Die äquimolekulare Menge an Carbodiimid ist unzureichend für die völlige Entsäuerung von Heringstran, Pilchardöl, Sardinextrakt, Rindertalg, Tierkörperfett, Mohnöl, Rüböl. Für deren Entsäuerung sind jeweils 10 bis 100 % mehr Carbodiimid als dessen äquimolekulare Menge erforderlich. Bisher können wir diese Beobachtung nicht zuverlässig deuten. Wir vermuten, daß die zuvor erwähnten Öle und Fette neben den freien Säuren noch Stoffe enthalten, welche mit den Carbodimiden reagieren, aber bei der beschriebenen Titration kein Alkali verbrauchen.

2) Wir entsäuerten gewöhnlich 10 bis 20 g Öl oder Fett durch Zugabe von Carbodiimid und Erwärmen auf 70 bis 80°, behandelten aber in derselben Weise auch größere Mengen Öl oder Fett mit dem gleichen Erfolg. Die Entsäuerung der Öle oder Fette ist in 1 bis 30 Stdn. beendet und die abgeschiedenen Substanzen können z. B. durch Zentrifugieren von den Ölen oder geschmolzenen Fetten leicht getrennt werden.

Die völlige Entsäuerung der Öle oder Fette wird maßanalytisch folgendermaßen nachgewiesen:

1 g des behandelten Öles oder Fettes wird unbeachtet eines Bodenkörpers in dem unter III. 1) angegebenen rotgefärbten Gemisch von Alkohol und Äther gelöst. Wenn die Lösung während mehrerer Sekunden nicht verschwindet oder wenn die sofort entfärbte Lösung zu ihrer Rotfärbung nur 1 bis 2 Tropfen n_{10} -Natronlauge bedarf, wurde das Öl als völlig entsäuert bewertet.

IV.

Die allgemeinen Darlegungen unter II. bis III. werden in der Übersicht auf S. 947 durch einige zahlenmäßige Angaben ergänzt, nach denen die angewandten Öle und Fette völlig entsäuert wurden.

Wir lassen nicht unerwähnt, daß die Beschaffenheit der Öle und Fette, die nach unserem Verfahren entsäuert waren, von technischen Laboratorien als sehr gut bewertet wurde.

Die Tranraffinerie Hahn & Co. Hamburg, die Ölwerke Germania G.m.b.H. Kleve, die Harburger Ölwerke Brinckmann u. Mergell sowie die Fa. Kurt Eversberg Düsseldorf haben unsere Untersuchungen in bereitwilliger Weise durch zahlreiche Muster von Ölen und Fetten unterstützt.

Für die vorliegende Untersuchung wurden Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft verwendet.