Chemische Umschau

auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze

(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Bezugsbedingungen. Bezugspreis M. 60.— vierteljährlich. Einzelheft M. 5.—. Für Ausland besonderer Tarif. Lieferung nur gegen Voreinsendung des Betrages. In Fällen von höherer Gewalt, Streik, Aussperrung, Betriebsstörungen hat der Bezieher weder Anspruch auf Lieferung noch auf Rückvergütung des Bezugspreises.
Anzeigenpreis. Die 4 gespaltene Millimeterhöhe oder deren Raum freibleibend M. 1.50 (von Strich zu Strich) für Ausland besonderer Tarif. Stellengesuche 25 % Ermäßigung. Bei Platzvorschrift 33 1/3 % Aufschlag. Bei Wiederholungen Rabatt lt. Tarif.
Briefadresse für alle Abteilungen: Stuttgart, Postfach 40. Postscheckkonto Stuttgart, 27380 der Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart. Alle die Schriftleitung betreffenden Mitteilungen an Prof. Dr. K. H. Bauer, Stuttgart, Alexanderstr. 96 I. Nachdruck nur mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung gestattet. — **Drahtanschrift: Chemie.**

Heft 29.

Stuttgart, 19. Juli 1922.

XXIX. Jahrgang.

Untersuchungen über Chinesisches Holzöl.

Mitteilung über die α -Elaeostearinsäure von K. H. Bauer und K. Herberts.

Aus dem Laboratorium für organische und pharmaz. Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Das Chinesische Holzöl nimmt unter den trocknenden Ölen eine Sonderstellung ein. Diese beruht darauf, dass es gar keine gesättigten Fettsäuren enthält und an ungesättigten neben der in geringer Menge enthaltenen Ölsäure eine der Linolsäure isomere ungesättigte Säure mit zwei Doppelbindungen, die Elaeostearinsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Die Elaeostearinsäure, wie sie durch Verseifung aus dem Holzöl erhalten werden kann, kristallisiert in grossen, farblosen Blättchen vom Schmp. 48° und besitzt die Eigenschaft, sehr leicht in eine isomere Form vom Schmp. 71° überzugehen. Es ist daher vorgeschlagen worden, die niedrig schmelzende Form als α -Elaeostearinsäure und die höher schmelzende Form als β -Elaeostearinsäure zu bezeichnen. Die Umlagerung ist nicht auf die freie Säure allein beschränkt, auch das Glycerid, wie es im Holzöl vorkommt, zeigt diese Eigenschaft und zwar sowohl durch Belichtung als auch durch katalytische Beeinflussung durch Jod, Schwefel etc.

Was die Konstitution der α -Elaeostearinsäure betrifft, so hat dieselbe wesentliche Aufklärung durch die Arbeiten von Schapring und von Riko Majima erfahren.

Bei der katalytischen Hydrierung wurde von beiden gefunden, dass die α -Elaeostearinsäure zu Stearinsäure reduziert und damit nachgewiesen, dass die α -Elaeostearinsäure eine unverzweigte Kohlenstoffkette enthält und zu den Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen gehört. Diese Beobachtung kann von dem einen von uns auf Grund von gleichen Versuchen bestätigt werden, welche schon im Jahre 1913 ausgeführt, aber nicht veröffentlicht wurden.

Ferner wurde von Majima und von Schapring die α -Elaeostearinsäure mit Ozon oxydiert. Als Spaltungsstücke wurden hierbei von dem ersteren gefunden, dass die Säure zwei Mol. Ozon aufnimmt und demnach zwei Doppelbindungen enthält, und dass das Ozonid sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unter den Spaltungsprodukten fand er n -Valeriansäure, n -Valeraldehyd, Azelainsäure und Azelainsäurehalbalddehyd. Aus diesem Resultat lässt sich der Schluss ziehen, dass zwischen dem 5. und 6. und dann zwischen dem 9. und 10. Kohlenstoffatom Doppelbindungen vorhanden sind, eine Ansicht, welche übrigens auch schon Maquenne ausgesprochen hat, da er bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat n -Valeriansäure und Azelainsäure erhalten hat. Es kommt also für die α -Elaeostearinsäure die Formel

$$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

in Betracht. Allerdings hätte dann Majima unter den Spaltungsstücken auch Succinaldehyd finden müssen. Dies ist ihm aber nicht gelungen. Dagegen konnte von Schapring dadurch, dass er die Spaltungsprodukte des Ozonids einer weiteren Oxydation unterworfen hatte Bernsteinsäure isolieren, so dass auch das mittlere Kohlenstoffpaar auf diese Weise durch die Oxydation festgelegt werden konnte.

Da man nun der Linolsäure folgende Formel zuschreibt $CH_3 (CH_2)_4 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, so war mit der obigen Formel der α -Elaeostearinsäure nicht vereinbar, dass dieselbe beim Bromieren das

selbe Tetrabromid liefern sollte, wie die Linolsäure. Für die Identität beider Bromide spricht ja allerdings der Schmelzpunkt, welcher bei dem Tetrabromid der α -Elaeostearinsäure zu 114° und bei dem Tetrabromid der Linolsäure zu $114,5^\circ$ gefunden worden war.

Nicolet hat nun durch die Bestimmung des Schmelzpunktes einer Mischprobe nachweisen können, dass hiebei eine starke Erniedrigung desselben eintritt, so dass eine Identität beider Tetrabromide ausgeschlossen sein muss.

Wir haben nun die Entbromung des Tetrabromids der α -Elaeostearinsäure ausgeführt, um zu erfahren, was für eine Säure hiebei erhalten wird. Wenn nämlich tatsächlich das Tetrabromid der α -Elaeostearinsäure und das Tetrabromid der Linolsäure identisch wären, so müsste hiebei unter Umständen Linolsäure erhalten werden, was ja allerdings nach den Untersuchungen von Nicolet nicht wahrscheinlich war. Andererseits soll aber nach Nicolet die β -Elaeostearinsäure dasselbe Tetrabromid geben wie die α -Säure; es wäre also dann noch die Möglichkeit vorhanden, daß man von der α -Elaeostearinsäure ausgehend durch Entbromen des aus ihr erhältlichen Tetrabromids zu der β -Elaeostearinsäure gelangen würde. Der Versuch hat nun tatsächlich ergeben, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Tetrabromids der α -Elaeostearinsäure mit Zinkstaub in der unten angegebenen Weise die β -Elaeostearinsäure mit dem Schmp. 70° erhalten wird.

Nicolet löste zur Darstellung des Tetrabromids 20 g α -Elaeostearinsäure in 100 g Eisessig und versetzte diese Lösung mit der berechneten Menge Brom = 4 Atome. Das Tetrabromid schied sich nach seinen Angaben, allerdings in geringer Menge (2 g), als weisser Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus hochsiedendem Ligroin ergab sich der Schmelzpunkt 115° .

Wir führten die Reaktion genau nach diesen Angaben aus, konnte aber nach dem Zusatz von 4 Atomen Brom auch beim Abkühlen keine Abscheidung beobachten. Dagegen gelang es, durch Zugabe von $\frac{1}{10}$ des Volumens Wasser einen halbfesten Körper auszuscheiden. Der Körper wurde mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol übergossen und einige Zeit stehen gelassen. So erhielten wir ein weisses kristallinisches Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt $114\frac{1}{2}$ — 116° zeigte. Der auf diese Weise erhaltene Körper dürfte identisch mit dem Tetrabromid Nicolet's sein, dessen

Schmelzpunkt von ihm mit 114° angegeben wird.

Zur Entbromung haben wir eine kleine Menge des α -Elaeostearinsäuretetra-bromids in Alkohol gelöst und 6 Std. am Rückflusskühler unter Zusatz von Zinkstaub gekocht. Die heisse alkoholische Lösung wurde abfiltriert, der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand zur Zerlegung des Zinksalzes mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Oel, das sehr leicht erstarrte und aus verdünntem Methylalkohol in farblosen Blättchen kristallisierte. Mit Kupferoxyd trat keine Grünfärbung der Bunsenflamme auf; die Säure war also bromfrei. Der Schmelzpunkt betrug 68 — 70° . Die β -Elaeostearinsäure schmilzt bei 71° . Es ist also auf diese Weise die β -Elaeostearinsäure erhalten worden und damit eine weitere Bestätigung der Versuche von Nicolet erbracht worden, dass das Tetrabromid der beiden Elaeostearinsäuren nicht identisch mit dem Tetrabromid der Linolsäure ist.

Eine Unklarheit besteht aber in der Konstitutionsfrage noch und das ist die Angabe, dass die Elaeostearinsäure bei der Hazuraoxydation Sativinsäure liefern soll, also dieselbe Tetraoxystearinsäure welche bei der gleichen Oxydationsmethode aus Linolsäure entsteht. Wir haben diese Reaktion ebenfalls einer Nachprüfung unterzogen und werden in absehbarer Zeit über die Resultate, welche allem Anscheine nach von den seitherigen Beobachtungen abweichen, berichten.

Von Derivaten der α -Elaeostearinsäure haben wir noch den Methyl ester und das Anhydrid hergestellt, weil wir die Frage prüfen wollten, ob bei einer Veränderung der Carboxylgruppe Isomerisierungen stattfinden, welche durch die Doppelbindungen bedingt sind.

Veresterung der α -Elaeostearinsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

Die Veresterung nach der bekannten Methode mit Methylalkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure bereitete keine Schwierigkeiten.

Wir arbeiteten nach folgendem Verfahren: 12 g reine trockene Säure wurden in 170 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, 4 Tropfen konz. Schwefelsäure nacheinander vorsichtig zugegeben und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurden etwa 75 ccm Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand in

Wasser gegossen, der so ausgeschiedene Methylester mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers wurde der als Flüssigkeit zurückbleibende Ester im Vakuum von 35 mm Druck destilliert. Er zersetzte sich anfangs etwas, ging aber nachher ziemlich konstant bei 229° über. Der Ester bildet eine leicht bewegliche wasserhelle Flüssigkeit. Nach 2 tägigem Stehen war er zähflüssiger geworden. Beim Aufstreichen auf eine Glasplatte trocknete derselbe selbst nach mehrwöchigem Stehen nicht ein.

Wird er nach längerem Stehen einer erneuten Destillation im Vakuum von 35 mm Druck unterworfen, so zeigt er ziemlich lebhaft Zersetzung und keinen einheitlichen Siedepunkt (190–220°). Er wurde anschließend nochmals destilliert und ging dann zum grössten Teil unzersetzt bei 220° und 30 mm Druck über. Ganz rein konnte der Ester nicht erhalten werden, da die Verbrennungen keine scharfen Werte gaben. Eine Verbrennung des Esters ergab:

0,1184 g Substanz gaben 0,1174 g H₂O und 0,3394 g CO₂ also 11,11% H und 78,11% C.

Die theoretisch berechneten Werte des α -Elaeostearinsäuremethylesters C₁₈H₃₁O₂.CH₃ an C und H sind H = 11,57% C = 77,55%.

Wir haben also tatsächlich den Methylester vor uns, allerdings etwas zersetzt.

Berechnet:	Gefunden:
H 11,57%	11,11%
C 77,55%	78,11%

Die Bestimmung der Jodzahl des Esters ergab 154, während sich theoretisch eine Jodzahl von 174 ergeben sollte.

Wir haben dann 5 g des Esters mit alkoholischer Kalilauge verseift; die dabei erhaltene Säure zeigte nach dem Umkristallisieren aus 70% igem Alkohol den Schmelzpunkt 69–70,5°. Es lag also keine α -Elaeostearinsäure sondern β -Elaeostearinsäure vor, die den Schmelzpunkt 71° besitzt.

Es fragt sich nun, bei welcher der Operationen wohl der Uebergang der α -Form in die β -Form erfolgt ist, also ob bei der Veresterung oder bei der Verseifung. Wenn man berücksichtigt, dass die α -Elaeostearinsäure in dem Holzöl in Form ihres Glycerinesters vorliegt und durch Verseifung desselben hergestellt werden kann, so ist wohl nicht anzunehmen, dass bei der Einwirkung von verseifenden Agentien, wie Kalilauge, Alkohol und Wasser eine Umlagerung stattfindet. Andererseits ist aber schon von Maquenne

beobachtet worden, dass die Umlagerung der α - in die β -Elaeostearinsäure durch Spuren von Jod oder Schwefel vor sich geht, ja dass sogar das Holzöl, das durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff aus dem Samen des Oelfirnisbaumes gewonnen wird, die β -Elaeostearinsäure als Glycerid enthält. Da wir bei der Veresterung von der α -Form ausgegangen sind und aus diesem Ester durch Verseifung die β -Form erhalten haben, so dürfte die Umlagerung der α -Form in die β -Form wohl bei der Veresterung unter dem Einflusse der Schwefelsäure erfolgt sein.

Anhydrisierung der Elaeostearinsäure nach Holde.

Nachdem sich der Ester als ein Mittel erwiesen hatte, bequem die β -Säure darzustellen, lag die Frage offen, ob das Anhydrid der α -Säure beim Verseifen ebenfalls die β -Elaeostearinsäure als Umlagerungsprodukt liefert.

Holde ist es unter Benutzung der Methode von Albitzki gelungen, die Anhydride einiger hochmolekularer Fettsäuren herzustellen, indem er die betreffenden Säuren mit Essigsäureanhydrid erhitzte. Während nun Albitzki die Anhydrisierung in der Weise ausführte, dass er die betreffenden Säuren mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzte, ist dies nach den Beobachtungen von Holde nicht nötig. Es genügt die Säuren mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler einige Stunden auf 150° zu erhitzen, um die Anhydrisierung durchzuführen.

Zur Darstellung des Anhydrides der α -Elaeostearinsäure mischten wir 20 g der reinen Säure mit 50 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid und erhitzen das Gemisch 4–5 Stunden am Rückflusskühler im Oelbade von 150°. Das überschüssige Essigsäureanhydrid destillierten wir im Vakuum auf dem Oelbade bei 110° ab. Das Anhydrid bleibt als dickflüssiges Oel zurück, das nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse erstarrt. Mit Wasser geschüttelt wurde die wässrige Schicht mit Methylorange nicht rot gefärbt. Zur Prüfung, ob das Anhydrid der α - oder der β -Elaeostearinsäure vorliegt, verseiften wir 5 g Anhydrid mit alkoholischer Kalilauge, fällten die Säure nach dem Verjagen des Alkohols mit verdünnter Salzsäure aus, extrahierten mit Aether und kristallisierten nach dem Abdestillieren des Aethers die Säure aus 70% igem Alkohol um. Die Säure hatte einen Schmelzpunkt von 46°. Es lag also α -Elaeostearinsäure vor.

Während mit der Veresterung der α -Elaeostearinsäure gleichzeitig eine Umlagerung in die β -Form stattgefunden hat, ist dies bei der Darstellung des Anhydrids nach Holde nicht der Fall. Es wäre ja auch daran zu denken, dass durch die Einwirkung des Lichtes sich die Umlagerung der α -Form in die β -Form vollzieht. Es ist aber zu be-

rücksichtigen, dass in beiden Fällen eine direkte Belichtung möglichst vermieden wurde und somit in beiden Fällen die Verhältnisse, unter denen die Reaktion ausgeführt worden ist, die gleichen waren. Es ist daher die Einwirkung des Lichtes, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch wenig wahrscheinlich.

BERICHTE.

A. Theorie.

Ueber die Lignozerininsäure und ihre Derivate von Percy Brigl und Edgar Fuchs (Zeitschr. phys. Chem. 119 S. 280 1922). Bei der Untersuchung der Bestandteile des Buchenholzteeres haben die Verf. gefunden, dass die Lignozerininsäure, wie sie bisher den Untersuchungen zu Grunde gelegen hat, ein Gemisch von zwei Isomeren ist. Eines dieser Isomeren war identisch mit der synthetischen n-Tetrakosansäure. Zur Erklärung dieser Isomerie ziehen die Verf. die von Klimont aufgestellte Formel der Oleinsäure und die von Langmuir ausgeführten Messungen über die Dimensionen eines Fettsäuremoleküls heran. Die Anordnung der einzelnen Kohlenstoffatome in Form einer starckigen Wendeltreppe ist ja eine Folgerung, welche in der Tetraederform des Kohlenstoffatoms begründet ist. Es ist auch mit der von den Verf. besprochenen Möglichkeit einer verschiedenen räumlichen Anordnung der einzelnen Kohlenstoffatome zu rechnen und ferner könnten gewisse Differenzen in den Schmelzpunkten der einzelnen Fettsäuren wohl durch diese Verhältnisse bedingt sein. Trotzdem möchte der Ref. gerade bei einer Angabe doch zur Vorsicht mahnen, dies ist bei der Herstellung der Behensäure aus Erukasäure. Durch die schönen Untersuchungen von Holde ist gezeigt worden, dass die Erukasäure sich nur ausserordentlich schwer in absolut reinem Zustande erhalten lässt; wenn man nun berücksichtigt wie schwierig es ist, die einzelnen Fettsäuren von geringen Verunreinigungen zu trennen, so ist doppelte Vorsicht geboten, mit der Annahme besonderer Isomeren auf Grund von verschiedenen Schmelzpunkten, worauf ja auch die Verf. noch besonders aufmerksam machen.

Aus den Rohlignozerininsäuren haben die Verf. noch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff und eine Wachstart isolieren können, welche sie Lignozerin nennen, sie ist aus Lignozerininsäure und dem entsprechenden Alkohol zusammengesetzt.

Um die Konstitution der hochschmelzenden Lignozerininsäure, des Alkohols und des Lignozerins aufzuklären, wurde eine einwandfreie Synthese der entsprechenden Substanzen versucht. Als Ausgangsmaterial diente die Erukasäure, welche zuerst zu Behensäure reduziert wurde, die letztere wurde nach folgendem Schema zu der n-Tetrakosansäure aufgebaut
Dokosansäure $\rightarrow$ Dokosylalkohol $\rightarrow$ Dokosyljodid $\rightarrow$ Dokosylmalonsäure $\rightarrow$ Dokosyleigsäure = n-Tetrakosansäure.

Durch Reduktion des Phenylesters der n-Tetrakosansäure mit Natrium wurde der Tetrakosylalkohol erhalten, von dem noch das Azetat und Benzoat hergestellt wurde. Durch Umsetzung des Chlorids der n-Tetrakosansäure mit dem Tetrakosylalkohol in Chloroformlösung bei Gegenwart von Chinolin wurde auch

das Lignozerin synthetisch hergestellt.

In dem Versuchsteil der Arbeit werden noch genaue Angaben über die Art der Ausführung der einzelnen Reaktion gegeben, auf welche noch besonders verwiesen werden soll.

B. Analyse.

Ueber den Nachweis von Benzol in Benzin gibt C. Limbourg noch zwei Reaktionen an. Bei der ersten benützt er die Ueberführung des Benzols durch rauchende HNO_3 in Nitrobenzol, das sich beim Mischen mit Wasser als ölige Tröpfchen abscheidet und durch Aether isoliert werden kann.

Bei der zweiten benützt er die verschiedene Farbe der Lösung von Jod in Benzol und Benzin. Jod löst sich in Benzol mit blutroter, in Benzin mit violetter Farbe.

Zum gleichen Thema äussert sich auch noch Wa. Ostwald. Derselbe weist mit Recht darauf hin, dass es auch Benzine gibt, welche als natürliche Bestandteile Benzole und hydrierte Benzole bzw. Naphtene enthalten. Man kann nach Ostwald nicht durch derartige Proben glattweg Benzin und Benzol im technischen Sinne, sondern nur in chemischen Sinne nachweisen und muss sich bei der Anwendung in der Praxis über die Grenzen der Proben durchaus klar sein. Beanstandungen dürfen bei Benzin erst dann erhoben werden, wenn die Dracorubinprobe kräftig ausfällt oder ausdrücklich ein benzol- und naphtenfreies amerikanisches „Normal“-Benzin vereinbart worden ist.

Rein wissenschaftlich stellen die Holde'sche Weingeistprobe und die Schwarz'sche Weingeist-Anilinprobe Löslichkeitsverhältnisse drei- bzw. vierbestandteiler Gemische dar, welche insbesondere auf den Wassergehalt des benützten Weingeistes überaus empfindlich sind. Die hier vorliegenden Verhältnisse lassen sich am bequemsten als Mischungsdreieck in Gibbs'schen Koordinaten darstellen und sind für verschiedene Kombinationen (Benzol-Alkohol-Wasser, Benzin-Alkohol-Wasser, Benzol-Tetralin-Sprit u. s. w.) mehr oder weniger untersucht (z. B. Ostwald Autlerchemie 1909, S. 26 ff.; ders. Graphische Feuerungstechnik 1920 S. 79 ff.; Chem.-Ztg. 1918 S. 367 ff.; Heinz Adam Autotechnik 1919 S. 8 ff.). Ostwald bezeichnet es als dankenswerte Aufgabe, das Löslichkeitsdreieck Benzin-Benzol-Alkohol mit technisch definierten und mit chemisch reinen Bestandteilen durchzutitrieren und dadurch die Grenzen und die Bedingungen der Holde'schen Probe praktisch festzulegen. Ein Durchtitrieren der Schwarz'schen Mischung würde dann ergeben, inwieweit sie der Weingeistprobe überlegen ist. (Chem.-Ztg. 1922 S. 494).