

105. Franz Fischer und Wilhelm Schneider: Einiges über die bei der Oxydation des Paraffins entstehenden Fettsäuren.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 31. März 1920.)

Unsere Versuche über die Druck-Oxydation des Paraffins, die wir im Laufe des Krieges begonnen hatten, und über die wir in Bälde in den Gesammelten Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle¹⁾ eingehend berichten werden, haben bezüglich der Art der Fettsäuren einige interessante Ergebnisse gezeigt. — Zunächst aber möchten wir einige orientierende Angaben über unsere Arbeitsweise machen.

Wir erhitzen reines Paraffin oder abgepreßtes Roh-Paraffin beliebiger Herkunft mit schwachen Soda-Lösungen in druckfesten Stahlapparaten auf etwa 170° und pressen gleichzeitig Luft unter Druck durch die mit einem Druckkühler versehene Apparatur. Bezüglich der apparativen Einzelheiten verweisen wir auf die erwähnten Abhandlungen. Es gelingt unter diesen Umständen, das Paraffin noch in erheblich kürzerer Zeit, als es bisher bei den bei gewöhnlichem Druck arbeitenden Autoren geschehen ist, in Fettsäuren überzuführen und zwar mit Ausbeuten, die wir, bezogen auf das verbrauchte Paraffin, im Laufe unserer Untersuchungen von 50 bis gegen 90% steigern lernten; dabei haben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Die Zeit, die erforderlich war, bis die Hälfte der Soda durch Fettsäuren neutralisiert war, hing in der Weise von der Temperatur ab, daß annähernd für 10° Temperatursteigerung eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit eintrat, also der allgemeinen Erfahrung entsprechend. Die Geschwindigkeit war ferner proportional dem angewandten Druck der Luft. Von Katalysatoren wirkten Eisen, Mangan und Kupfer annähernd gleich. Zahlreiche andere, die wir untersucht haben, darunter auch das von anderer Seite empfohlene Quecksilberoxyd, erwiesen sich weniger wirksam als die genannten. Zum Teil mag dieses daran liegen, daß schon die Stahlwände unseres Apparates katalytisch wirksam waren.

Die in ein und demselben Apparat unter sonst gleichen Bedingungen stündlich erzeugte Menge Fettsäure war der angewandten Menge Paraffin in einem gewissen Umfange proportional. Um möglichst viel Fettsäure pro Stunde zu erzeugen, erwies es sich als zweck-

¹⁾ Abh. Kohle 4, 8—130 [1919]. Verlag Gebr. Bornträger, Berlin.

mäßiger, auf eine völlige Neutralisierung der Sodalösung durch Fettsäuren hinzuarbeiten als anzustreben, alles Paraffin in Fettsäuren umzuwandeln. Das übrigbleibende Paraffin wurde dann durch frisches ergänzt und beim nächsten Versuche verwendet. Dieses eben erwähnte, übrigbleibende Paraffin ist kein reines Paraffin mehr, sondern enthält sauerstoff-haltige Produkte, die sich durch Behandeln mit Aceton in Lösung bringen lassen und sich als ein Gemisch von Aldehyden, Alkoholen und anderen Nichtsäuren erwiesen.

Was nun die Art der Fettsäuren selbst angeht, so haben wir auch bei unseren, auf dem Wege der Druck-Oxydation erhaltenen, wasser-unlöslichen Fettsäuren festgestellt, daß sie zwar richtige, einbasische Fettsäuren mit einem spez. Gewicht unter 1 und völlig löslich in Petroläther, aber im wesentlichen jedenfalls nicht die bekannten Fettsäuren, wie Palmitinsäure und Stearinsäure, sind, sondern wir haben bisher Fettsäuren mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen festgestellt und zwar $C_{13}H_{26}O_2$, $C_{15}H_{30}O_2$, $C_{17}H_{34}O_2$, $C_{19}H_{38}O_2$.

Wir haben die in unseren Apparaten erhaltenen Seifenlösungen eingedampft und durch Ausschütteln in trockenem Zustande mit Benzol von den neutralen Bestandteilen völlig befreit. Hierauf wurden die Fettsäuren wieder in Freiheit gesetzt, in üblicher Weise verestert und die Ester unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Nach mehrfacher Wiederholung der Destillation wurden die Ester-Fractionen verseift und die mehrfach umkrystallisierten Fettsäuren analysiert.

Für Produkte von den Schmelzpunkten:

65—66°, 58—59°, 50—51°, 37—38°,

fanden wir nachfolgende Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalte:

$C_{19}H_{38}O_2$, Schmp. des reinsten Produktes 65—66° (Literatur: Schmp. 66.8°).

Ber. C 76.43, H 12.84.

Gef. » 76.50, » 12.68.

$C_{17}H_{34}O_2$, Schmp. 58—59° (Literatur: Schmp. 59.5°).

Ber. C 75.48, H 12.67.

Gef. » 75.53, 75.62*, 75.69*, » 13.00, 12.43*¹⁾, 12.60.

$C_{15}H_{30}O_2$, Schmp. 50—51° (Literatur: Schmp. 51°).

Ber. C 74.32, H 12.48.

Gef. » 74.34*, 74.31*, » 12.36*, 12.27*.

$C_{13}H_{26}O_2$, Schmp. 38° (Literatur: Schmp. 40.5°).

Ber. C 72.83, H 12.23.

Gef. » 72.80, 72.95*, 72.80*, » 12.10, 12.09*, 12.12*.

¹⁾ Da uns das Material knapp geworden war, haben wir durch Vermittlung von Prof. Pregl in Graz noch eine Anzahl Mikroanalysen ausführen lassen, die unter obigen Analysen aufgeführt und mit einem Sternchen versehen sind. Für ihre freundliche Unterstützung möchten wir Hrn. Prof. Pregl und Hrn. Dr. Lieb auch hier nochmals bestens danken.

Die durch Titration ausgeführte Äquivalentgewichts-Bestimmung der Produkte ergab folgende Werte:

$C_{17}H_{34}O_2$. Ber. 270. Gef. 276*.

$C_{15}H_{30}O_2$. Ber. 242. Gef. 243*.

$C_{13}H_{26}O_2$. Ber. 214. Gef. 214*.

Die angeführten Schmelzpunkte, Elementaranalysen und Äquivalentgewichte zeigen, daß bei unseren Versuchen tatsächlich die höheren Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffzahl entstanden sind.

In den natürlichen Fetten finden sich vorzugsweise Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffzahl, während unsere synthetischen Produkte scheinbar in der Hauptsache die ungeraden enthalten. Auch von anderer Seite¹⁾ ist bisher schon mitgeteilt worden, daß bei der Oxydation des Paraffins bei gewöhnlichem Druck die bekannten höheren Fettsäuren nicht identifiziert wurden, welche anderen aber auftreten, ist bisher nicht mitgeteilt worden. Kelber²⁾ macht ebenfalls keine Angaben über die Art der höheren Fettsäuren; er hat ebenso wie Ubbelohde und Eisenstein bisher nur über die niedrigeren Fettsäuren etwas berichtet. Bergmann³⁾ teilt mit, daß er aus dem Oxydationsprodukt von Paraffin Lignocerinsäure, ferner eine Isopalmitinsäure, sowie eine Säure $C_{11}H_{22}O_2$ isoliert hat⁴⁾

Eine weitere Beobachtung, die allgemeines Interesse hat, machten wir, als wir im Gegensatz zu unserem eigenen Verfahren der Druck-Oxydation, gelegentlich einer Nachprüfung einer Patentangabe, Paraffin bei Abwesenheit von Wasser in einem eisernen Kessel bei 135—145° und bei gewöhnlichem Druck mittels Durchblasen von Luft oxydierten. Wir fanden nämlich, daß das schließliche Reaktionsprodukt, wenn man es mit Lösungen von Ätzalkalien erwärmt, unter Bildung von Seifen in Lösung ging⁵⁾, nicht aber bei entsprechender Behandlung mit Sodalösung. Dagegen lösen sich die aus den Ätzalkalien mit Säuren wieder ausgefällten Produkte nunmehr leicht in Sodalösung. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß bei der gewöhnlichen Oxydation des Paraffins mit Luft-Sauerstoff zunächst gar nicht die Fettsäuren, sondern deren Anhydride entstehen.

¹⁾ Ubbelohde und Eisenstein, C. 1920, II 23.

²⁾ Kelber, B. 53, 66 [1920]. ³⁾ Z. Ang. 31, 69 [1918].

⁴⁾ Nach Eingang unserer Arbeit erschien in der Chem.-Ztg. vom 22. 4. eine Abhandlung von Heinrich Frank über »Oxydative Spaltung von Kohlenwasserstoffen.« Ein vollgültiger Beweis für den Charakter der von ihm isolierten Fettsäuren ist jedoch nicht erbracht

⁵⁾ So berichtet z. B. auch Bergmann, daß er sein Oxydationsprodukt $\frac{1}{2}$ Stde. mit Natronlauge kochen mußte, ehe vollständige Lösung eingetreten war. Über das Verhalten gegenüber heißer Sodalösung sagt er nichts

Von den Anhydriden der höheren Fettsäuren ist bekannt¹⁾, daß sie mit Wasser, ja sogar mit Sodalösungen längere Zeit gekocht werden können, ohne daß sie in Fettsäuren bzw. in deren Salze übergehen. Die Bildung der Anhydride der Fettsäuren beim Oxydieren des Paraffins mit Luft ist verständlich, wenn man annehmen will, daß sie auf dem Wege über die Aldehyde entstehen, denn 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Sauerstoff könnten sich direkt zum Fettsäure-anhydrid vereinigen. Die Anhydride der höheren Fettsäuren sind neutrale Körper und lassen sich von beigemengtem Paraffin durch Aceton, in welchem das Paraffin praktisch unlöslich ist, trennen. So viel wir wissen, können freie Fettsäuren für sich allein für Nahrungszwecke nicht verwendet werden. Es wäre interessant, durch Fütterungsversuche festzustellen, ob diese neutralen Anhydride ganz oder teilweise an Stelle der richtigen Fette, also der Glyceride, Verwendung finden können, bzw. ob sie im Darm ebenso wie die Glyceride-verseift werden können. Bejahendenfalles wäre dann die synthetische Herstellung des Glycerins bzw. der Glyceride umgebar, und fettartige Substanzen könnten dann ohne weiteres aus den Paraffinen der Kohlenteere bzw. der Erdöle hergestellt werden.

Mülheim-Ruhr, März 1920.

106. Karl Fleischer und Paul Wolff: Über Abkömmlinge des Acenaphthens.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 8. März 1920.)

Bereits seit längerer Zeit ist der eine von uns (F.) in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mitarbeitern mit dem planmäßigen Studium der Äthyl-Homologen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und deren Reduktionsprodukten beschäftigt. Dabei ist auch das Acenaphthen in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Über diese Arbeiten soll später im Zusammenhang berichtet werden. Eine Veröffentlichung von F. Mayer und W. Kaufmann im Februar-Heft der Berichte²⁾ veranlaßt uns jedoch, einige unserer Versuchsergebnisse schon heute in Kürze mitzuteilen.

Bei der Darstellung größerer Mengen von 5-Acetyl-acenaphthen (II.)³⁾ wurde aus den hochsiedenden Anteilen des Reaktions-

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie I, 571 [1907].

²⁾ B. 53, 289 [1920]. ³⁾ Graebe, A. 327, 91 [1903].