

# Chemische Umschau

auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze

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

**Bezugsbedingungen.** Bezugspreis M. 48.— 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.

XXIX. Jahrgang.

Stuttgart, 7. Juni 1922.

Heft 23.

## Ueber Anhydride höherer Fettsäuren.

Von Dr. Ing. Ida Tacke, Berlin.

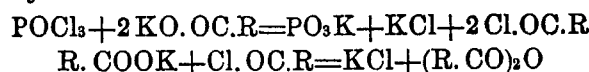
Während die Literatur über Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen niederer Fettsäureanhydride seit Mitte des vorigen Jahrhunderts recht reichhaltig ist, finden sich bis auf die letzten Jahre nur spärliche Angaben über Anhydride höherer Fettsäuren. In Folgendem soll nun, von den bei niederen Säureanhydriden angewandten Darstellungsmethoden ausgehend, hauptsächlich von Anhydriden hochmolekularer, ungesättigter Fettsäuren die Rede sein, wobei von gemischten Anhydriden abgesehen wird.

Säureanhydride können einerseits direkt mit Hilfe wasserentziehender Mittel aus den Säuren oder ihren Salzen gewonnen werden, andererseits kann man zu ihrer Darstellung die Umsetzung zwischen Säurechlorid und Salz benutzen, wobei es gleichgültig ist, ob man von vornherein von reinem Säurechlorid ausgeht oder es in einem Prozess gewinnt und umsetzt. Mit Vorteil ist ferner die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf hochmolekulare Fettsäuren zu verwenden, wobei die betreffenden Anhydride und Essigsäure gebildet werden.

Mittels Phosphorpentoxyd erhielten Étard<sup>1)</sup> und Walden<sup>2)</sup> aus den Fettsäuren deren Anhydride, jedoch nur in ziemlich schlechter Ausbeute.

Die zweitgenannte Methode ist in vielen Variationen zur Anhydrisierung angewendet worden. Als erster gewann Gerhardt 1853<sup>3)</sup> Fettsäureanhydride durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren. Er äusserte schon die Ansicht, dass

die Reaktion sich in zwei Phasen vollzieht, indem zunächst das Säurechlorid entsteht, das dann auf den noch unangegriffenen Teil des fettsauren Salzes unter Bildung von Anhydrid einwirkt:



Gerhardt suchte mit den Säureanhydriden einen Beweis für die von ihm aufgestellte Typentheorie zu bringen, die sich hauptsächlich auf Experimentaluntersuchungen von A. W. Hofmann, Williamson, Wurtz und Dumas stützte. Diese Theorie wollte den ähnlichen Charakter anorganischer und organischer Verbindungen unter einheitlichen Gesichtspunkten in vier Grundformen fassen. Säureanhydride  $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{CO} \backslash \\ \text{R} \cdot \text{CO} / \end{matrix} \text{O}$  gehören nach ihr die in die dritte Kategorie, d. h. sie sind dem Wassertypus  $\begin{matrix} \text{H} \backslash \\ \text{H} / \end{matrix} \text{O}$  beizuordnen.

Anschliessend an die Arbeiten von Gerhardt stellte Chiozza<sup>4)</sup> durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Alkali- oder Bariumsalze der Capron-, Capryl- und Valeriansäure deren Anhydride dar.

1897 gewann Beckman<sup>5)</sup> auf dem gleichen Wege Stearinsäureanhydrid.

Die Technik hat dieses Verfahren ein wenig modifiziert; so hat sich z. B. der Verein für chemische Industrie in Frankfurt Verfahren<sup>6)</sup> schützen lassen, nach denen Anhydride von einbasischen, organischen Säuren durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid, Kohlen-

<sup>1)</sup> Ber. 9, S. 444.

<sup>2)</sup> Ber. 27, S. 2948.

<sup>3)</sup> A. 87 S. 57 und S. 149.

<sup>4)</sup> A. 84 S. 107 (1852), 85 S. 229 (1853), 86 S. 259 (1853)

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 55 S. 17.

<sup>6)</sup> D. R. P. 161882, 163108, 167305, 171787.

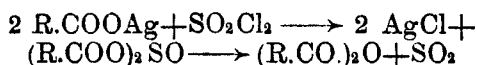
oxychlorid, Sulfurylchlorid oder eines Gemisches von Chlor und Schwefeldioxyd gewonnen werden. Durch Anwendung der Salzgemische wird die Ausbeute qualitativ und quantitativ verbessert und das Verfahren verbilligt.

Hieran schliessen sich weitere Patente an. Kessler<sup>7)</sup> erhitzt ein Gemisch von fettsauren Salzen mit Chlorschwefel im Vakuum am Rückflusskühler und destilliert nach beendeter Umsetzung das Anhydrid im Vakuum ab (nur bei niederen Fettsäuren angewandt). Die Höchster Farbwerke<sup>8)</sup> gewinnen Säureanhydride, indem sie auf die Salze organischer Säuren zunächst Schwefeldioxyd in beliebiger Form und dann Chlor einwirken lassen.

Nach einem Patent von Goldschmidt<sup>9)</sup> lassen sich Säureanhydride auf folgendem Wege herstellen: Ein Gemisch von fettsaurem Salz und Schwefel wird bei niedriger Temperatur mit Chlor behandelt, dann mässig erhitzt und das Anhydrid im Vakuum abdestilliert.

Eine holländische Firma<sup>10)</sup> erhitzt Alkali- oder Erdalkalisalze von Schwefelsäure-Carbonsäure-Anhydriden (hergestellt nach D. R. P. 275846), und destilliert das gebildete Anhydrid ab. Sie gibt an, dass sie doppelt so hohe Ausbeuten erhält durch Erhitzen eines Gemisches, bestehend aus einem Alkali- oder Erdalkalisalz eines Schwefelsäure-Carbonsäure-Anhydrids und einer organischen Säure, mit solchen Mengen eines Alkali- oder Erdalkalisalzes einer einbasischen Carbonsäure, dass eine Reaktion nach folgender Gleichung stattfinden kann:  $R.CO.NaSO_4 + R.COONa = R.CO.O.CO.R + Na_2SO_4$

Denham<sup>11)</sup> nennet als bequeme Methode zur Darstellung von Fettsäureanhydride die Einwirkung von Schwefelchlorür oder Thionylchlorid auf die Natrium- oder besser auf die Silbersalze der betreffenden Säuren:



Villier<sup>12)</sup> benutzte zur Anhydridherstellung die hauptsächlich für das Laboratorium geeignete Umsetzung zwischen reinem Säurechlorid und dem Alkalisalz dieser Säure. Er gewann so Palmitinsäureanhydrid, während

Krafft und Rosiny<sup>13)</sup> auf demselben Wege die Anhydride der Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Laurin-, Mystrin- und Palmitinsäure herstellten.

Das Säurechlorid kann auch mit der freien Säure Anhydrid bilden<sup>14)</sup> doch vollzieht sich diese Reaktion selbst bei langer Einwirkungsdauer nur unvollständig.

Reimer und Will<sup>15)</sup> gelangten zum Anhydrid der Erucasäure durch Zusammenschmelzen dieser Säure mit Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid.

In ähnlicher Weise gewinnt Sommer<sup>16)</sup> Säureanhydride einfach und mit vorzüglicher Ausbeute durch Einwirkung von Siliciumtetrafluorid auf das erwärmte, entwässerte Salz einer organischen Säure und nachfolgender Abdestillierung des Anhydrids.

Eine Methode, die sich völlig an die vorstehend genannten anschliesst, ist die Anhydridgewinnung durch Einwirkung von Phosgen auf die Alkalisalze der Fettsäuren. Sie wurde ausgearbeitet von Hentschel<sup>17)</sup>, der chem. Fabrik vorm. Hofmann & Schoetensack, Ludwigshafen<sup>18)</sup>, und Beatty<sup>19)</sup> und wird auch in der Industrie angewandt. Dieselbe Reaktion erwähnt F. Hofmann.<sup>20)</sup>

An dieser Stelle ist noch eine Darstellungsweise für Säureanhydride zu erwähnen, die allerdings je nach den Versuchsbedingungen einen mehr oder weniger beträchtlichen Anteil an gemischten Anhydriden liefert; es ist dies die Einwirkung von Acetylchlorid auf organische Säuren. Fournier<sup>21)</sup> stellte so Propionsäure-, Buttersäure-, Isobuttersäure-, Oenanthsäureanhydrid und mehrere gemischte Anhydride dar.

Diese Methode leitet schon über zu der nur auf höhere Fettsäuren anwendbaren Anhydridisierung mittels Essigsäureanhydrid. Anschütz<sup>22)</sup> und später Kaufmann und Luterbach<sup>23)</sup> stellten auf diesem Wege Benzoessäureanhydrid dar. Oddo und Manuelli<sup>24)</sup> behaupteten, dass nur aromatische und mehrbasische Säuren der Anhydridisierung mittels Essigsäureanhydrid zugänglich wären, nicht aber einbasische. Dass diese Ansicht irrig ist, bewies

<sup>13)</sup> Ber. 33, S. 3576 (1900).

<sup>14)</sup> Anschütz, Ann. 226, S. 5.

<sup>15)</sup> Ber. 19, S. 8320 (1886).

<sup>16)</sup> D. R. P. 171 146.

<sup>17)</sup> Ber. 17, S. 1285 (1884).

<sup>18)</sup> Ber. 17, S. 623 (1884), D. R. P. 28 669.

<sup>19)</sup> D. R. P. 290 702.

<sup>20)</sup> Z. f. angew. Chem. 21 S. 1986 (1908).

<sup>21)</sup> Bull. Soc. Chim. de France (4) 5 S. 920 (1909).

<sup>22)</sup> Ber. 10, S. 1893 (1877).

<sup>23)</sup> Ber. 24, S. 3483 (1909).

<sup>24)</sup> Gaz. chim. ital. 26 II, S. 477 (1896).

<sup>7)</sup> D. R. P. 132, 605.

<sup>8)</sup> D. R. P. 210, 805.

<sup>9)</sup> D. R. P. 222, 236.

<sup>10)</sup> Naamlooze Venootschap, Fabrik van chem. Producten, Schiedam. D. R. P. 286 872.

<sup>11)</sup> Journ. Chem. Soc. London Bd. 95, S. 1235 und Bd. 103, S. 1861.

<sup>12)</sup> Ber. 9, S. 1932 (1876).

zuerst Albitzky<sup>25)</sup>, der durch Behandlung von Fettsäuren mit Essigsäureanhydrid Palmitin-, Stearin-, Oel-, Eruca- und Elaidinsäureanhydrid gewann.

Auf die Arbeiten Albitzkys soll hier näher eingegangen werden, weil sie die Grundlage sind zu den später von Holde und seinen Mitarbeitern<sup>26)</sup> ausgeführten, eingehenden Untersuchungen über die Darstellung, Eigenschaften und Verwendbarkeit von Anhydriden höherer, besonders ungesättigter Fettsäuren.

Albitzky erkannte den Nachteil der bis dahin gebräuchlichsten Methode zur Anhydrierung mittels Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid, bestehend darin, dass sich bei Anwendung derselben auf ungesättigte Fettsäuren leicht Additionsprodukte mit der dabei entstehenden Salzsäure bilden. Die Anhydrierung mittels Essigsäureanhydrid führte er so aus, dass er die Fettsäuren mit der gleichen Gewichtsmenge (d. h. der ungefähr 5,5 fachen theoretischen Menge) Essigsäureanhydrid im Einschlussrohr 5–6 Stunden erhitzte, den Ueberschuss an Essigsäureanhydrid nebst der bei der Umsetzung gebildeten Essigsäure in einer Schale abdampfte und dann zur Abtrennung des nicht umgesetzten Teiles der Fettsäure von dem Anhydrid die geringe Löslichkeit des letzteren in Aether oder abs. Alkohol benutzte.

Genau nach demselben Prinzip stellten Grün und Schönfeld<sup>27)</sup> Linolsäureanhydrid her, jedoch verdampften sie wegen der leichten Oxydierbarkeit dieses Anhydrids Essigsäure und Essigsäureanhydrid nicht in offener Schale, sondern destillierten sie im Vakuum ab. Die weitere Reinigung nahmen auch Grün und Schönfeld mittels Alkohol vor.

Ziehen wir einmal einen Vergleich zwischen den genannten Veröffentlichungen. Verhältnismässig leicht werden die Anhydride der niederen Fettsäuren in gewünschter Reinheit erhalten. Viel schwieriger ist dies bei den höheren und ganz besonders bei den ungesättigten Fettsäuren zu erreichen. Daher finden wir bei den verschiedenen Autoren ziemlich weit von einander abweichende Angaben über die Schmelzpunkte solcher Anhydride. Palmitinsäureanhydrid schmilzt nach

Villier bei 64°, nach Krafft und Rosiny bei 62°, nach Albitzky bei 65–66°; für Stearinsäureanhydrid gibt Beckmann einen Schmelzpunkt von 72°, Albitzky einen solchen von 71–77° an; Erucasäureanhydrid schmilzt nach Albitzky bei 47–50°, während Reimer und Will es als öliges, in der Kälte blättrig-kristallenes Produkt beschreiben. Die hin und wieder angegebene Elementaranalyse kann kein Kriterium der Reinheit eines Anhydrids sein, da die prozentualen Werte für Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Anhydride von denen der entsprechenden Fettsäuren so wenig abweichen, dass die Beimengung eines ziemlich beträchtlichen Bruchteiles an Säuren keinen merklichen Einfluss auf die Elementaranalyse eines Anhydrids ausübt. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Anwesenheit eines geringen Prozentsatzes eines Anhydrids mit ähnlich hoher Kohlenstoffatomzahl. Albitzky sagt selbst, dass die von ihm hergestellten Anhydride nicht genügend rein waren, was er besonders beim Oelsäureanhydrid hervorhebt. Fragen wir uns nun, woher diese ungenügende Reinheit der Produkte bedingt ist, so liegen wahrscheinlich zwei Gründe vor. Zunächst ist es ziemlich schwer, die hochmolekularen Fettsäuren selbst völlig rein zu erhalten, was wiederum besonders bei den ungesättigten Säuren zutrifft. Zweitens ist die Abtrennung des bei der Darstellung nicht umgesetzten Anteiles an Fettsäure nur sehr schwer restlos durchzuführen.

Auf diese beiden Punkte legte Holde nun besonderen Wert. Reine Oelsäure stellten Holde und Tacke<sup>28)</sup> dadurch her, dass sie aus den Fettsäuren von Olivenöl zunächst die gesättigten Säuren nach Farnsteiner<sup>29)</sup> unter Benutzung der Unlöslichkeit ihrer Bleisalze in kaltem Benzol abschieden. Diese Methode gibt bessere Resultate als die Behandlung des Bleisalzgemisches mit Aether nach Varrentrapp. Aus den so erhaltenen ungesättigten Fettsäuren wurden die stärker ungesättigten nach Farnsteiner<sup>30)</sup> durch die leichte Löslichkeit ihrer Bariumsalze in einem Gemisch von Benzol mit 5% eines 95%igen Alkohols abgetrennt. Aus diesem Gemisch kristallisierte ölsaurer Baryt in feinen Nadelchen fast quantitativ aus. Die aus dem Bariumsalz erhaltene Oelsäure wurde im Vakuum destilliert; sie zeigte einen Kp von 180–181° bei 0,7 mm,

<sup>25)</sup> Journ. russ. phys.-chem.-Ges. 31, S. 103 (1899); Journ. f. prakt. Chem. 61., S. 98 (1900); Albitzky und Emeljanoff S. 101.

<sup>26)</sup> Holde, Bioch. Z. 108, S. 317 (1920); Holde und Smelkus Ber. 53, S. 1889 (1920); Holde und Tacke Ber. 53, S. 1889 (1920), Chem. Ztg. 45, S. 749 u. 754 (1921); Holde und Wilke Z. f. angew. Chem. 35, S. 105 und 186 (1922).

<sup>27)</sup> Z. f. angew. Chem. 1916 S. 47.

<sup>28)</sup> loc. cit.

<sup>29)</sup> Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1898 I S. 390.

<sup>30)</sup> Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel 1899 II S. 9.

188—189° bei 0,9 mm und 200—201° bei 1,2 mm Druck. Die so gereinigte Oelsäure war völlig farblos, ihr Schmelzpunkt lag bei +14°.

Reine Erucasäure erhielten Holde und Wilke<sup>31)</sup> durch fraktioniertes Fällen der nach bekannten Methoden vorgereinigten Säure mittels Lithiumacetat, nachdem sich sämtliche übrigen bis dahin in der Literatur genannten Verfahren<sup>32)</sup> zur Reinigung dieser Säure als unzulänglich erwiesen hatten. Diese fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat war zuerst von Meyer und Beer<sup>33)</sup> zur Abtrennung der gesättigten Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  von den festen gesättigten Säuren des Daturaöls benutzt worden.

Holde und Tacke führten die in oben beschriebener Weise gereinigte Oelsäure durch 6 stündiges Erhitzen im Einschlussrohr auf 140—160° mit der 2,75 fachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid in Oelsäureanhydrid über. Die gebildete Essigsäure nebst dem überschüssigen Essigsäureanhydrid wurden bei 100° zunächst unter 11 mm, dann unter 2 mm Druck abdestilliert. Nun galt es, den nicht in Reaktion getretenen, geringen Prozentsatz an freien Fettsäuren zu entfernen. Die Behandlung mit Lösungsmitteln nach Albitzky und Grün und Schönfeld führte nicht zum Ziel. Auch Vakuumdestillation war, wie schon Smelkus gezeigt hatte, nicht geeignet. Die Schwierigkeiten wurden durch den Nachweis behoben, dass eine 5%ige, hydroxydfreie Sodalösung sich bei Zimmertemperatur und verhältnismässig kurzer Einwirkungsdauer gegen Anhydride hochmolekularer Fettsäuren völlig indifferent verhält, während sie freie Fettsäuren schnell in ihre Natronseifen umwandelt. Statt mit wässriger wurde mit 50%ig alkoholischer Sodalösung gearbeitet, um die Hydrolyse der Seife zu vermeiden, worauf dann der Alkohol sehr sorgfältig ausgewaschen werden musste. Alle Operationen mit Oelsäure und ihrem Anhydrid wurden im Stickstoffstrom vorgenommen, um jegliche Oxydation zu vermeiden.

Die Ausbeute an Oelsäureanhydrid betrug bei dieser Arbeitsweise 94,3% der Theorie, während Grün und Schönfeld nur 72,8% Linolsäureanhydrid erhielten und sämtliche

übrigen Autoren keine Ausbeuten angegeben haben. Das Oelsäureanhydrid stellte nun ein bei 15—16° schmelzendes, schwach gelbliches Öl dar, und zeigte einen angenehmen, reinen Geschmack. Es wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in der Kälte in silberglänzenden, weissen Schüppchen vom Schm. 22,2° erhalten, der bei weiterem Umkristallisieren konstant blieb; auch die Leitfähigkeit änderte sich bei weiteren Kristallisationsversuchen nicht mehr wesentlich, sodass das Anhydrid nun als völlig rein anzusehen war. Ferner wurde durch Elementaranalyse, Jodzahl, Verseifungszahl und Molekulargewicht die Reinheit bestätigt.

Die gleiche Arbeitsmethode benutzten Holde und Wilke, um die von ihnen zum erstenmal rein hergestellte Erucasäure in ihr Anhydrid überzuführen. Sie erhielten 97,3% Ausbeute an Rohprodukt, 84,5 an Endprodukt. Das aus absolutem Alkohol gut kristallisierende Erucasäureanhydrid zeigte einen Schmp. von 46—46,5°.

Mit Rücksicht auf eine Arbeit von Authenrieth über die Bildung gemischter, den Essigsäurerest im Molekül enthaltender Anhydride<sup>34)</sup> prüften Holde und Tacke auf Gegenwart des Essigsäurerestes in den von ihnen aus Leinöl Fettsäuren hergestellten Anhydriden, obgleich bereits das Molekulargewicht derselben gegen eine solche Möglichkeit sprach. Zum Nachweis der Acetylgruppe führten sie die Kakodylprobe sowohl am verseiften Anhydrid als auch an den flüchtigen Säuren aus, welche aus dem verseiften Anhydrid durch Zersetzen der Seife und Wasserdampfdestillation erhalten waren. Das Ergebnis war negativ, wodurch gezeigt wurde, dass solche gemischten Anhydride durch 5—6 stündiges Erhitzen von höheren Fettsäuren mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° nicht gebildet werden.

Wie oben erwähnt, kann die Elementaranalyse allein keineswegs massgebend sein zur Beurteilung der Reinheit eines hochmolekularen Säureanhydrids. Aus diesem Grunde zogen Holde und Tacke die Bestimmung des Molekulargewichtes heran. Diese wurde nach Beckmann kryoskopisch in Benzollösung ausgeführt. Eisessig hatte sich als unzweckmässig erwiesen, da sich zwischen ihm und

<sup>31)</sup> loc. cit.

<sup>32)</sup> Darby, Ann. Chem. Pharm. 69, S. 1 (1849); Websky, Ann. Chem. Pharm. 58, S. 159 (1953); Hausknecht, Ann. Chem. Pharm. 143, S. 41 (1867); Otto, Ann. Chem. Pharm. 127, S. 182 (1863); Fitz, Ber. 4, 442 (1871); Reimer und Will, Ber. 19, 3220 (1886); Fileti u. Ponzio, Journ. f. prakt. Chem. 48, 328 (1898); Grün u. Janko, Chem. Umschau 23, 15 (1916).

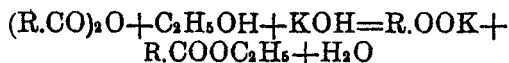
<sup>33)</sup> Monatshefte für Chemie 33, S. 311 (1912).

<sup>34)</sup> Ber. 20, S. 3187 (1887) Authenrieth erhielt solche gemischten Anhydride durch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen von Fettsäuren (Capronsäure, Valeriansäure) mit der 2—3fachen theoretischen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler.

einem hochmolekularen Säureanhydrid stets ein Gleichgewicht einstellt, das auch näher untersucht wurde.

Es sei nun einiges über die Eigenschaften der hochmolekularen Fettsäureanhydride gesagt. Holde und Wilke stellten fest, dass Erucasäureanhydrid sehr widerstandsfähig gegen starke Salzsäure (25%ig) und gegen wässrige n/10-Lauge ist, durch siedendes Wasser und Wasserdampf<sup>35)</sup> indessen völlig in Erucasäure umgewandelt wurde.

Holde und Tacke wiesen nach, dass sich Anhydride hochmolekularer Fettsäuren beim Titrieren mit n/10 oder etwas stärker verdünnten, absolut alkoholischen Laugen zur Hälfte in Aethylester umsetzen, während die andere Hälfte in Alkaliseifen übergeht. Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:



Holde und Wilke zeigten, dass diese hälftige Umsetzung nicht nur mit stark verdünnten absolut alkoholischen Laugen, sondern auch mit einem Gemisch von Pyridin und Alkohol, sowie mit kochendem, absolutem Alkohol<sup>36a)</sup> erfolgt. Eine ähnliche Beobachtung machten schon 1906 Lumière und Barbier<sup>36)</sup>, die allerdings ausdrücklich betonten, es könne sich dabei um keine Veresterung handeln, da diese mehrere Stunden beanspruche. Sie gaben nur an, dass beim Titrieren von Säureanhydriden mit hochprozentig alkoholischer Lauge der Farbumschlag des Indikators eintritt, bevor die für völlige Verseifung des Anhydrids berechnete Menge Alkali verbraucht ist, dass ferner diese Anomalie durch starken Wasserzusatz aufgehoben wird, eine Erklärung für diese Erscheinung gaben sie aber nicht.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Anhydride der hochmolekularen Fettsäuren grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Glyzeriden. Ihr Schmelzpunkt liegt stets höher als der der Säure; ihr Brechungsindex entspricht nahezu dem der Glyzeride. Diese Aehnlichkeit der Anhydride

<sup>35)</sup> Diese Beobachtung wurde schon von Holde u. Smekus (loc. cit.) an allerdings noch unreinem Oelsäureanhydrid gemacht.

<sup>36a)</sup> Diese letztere Reaktion hatte 1887 schon Menshutkin (Ph. Ch. 1, 611) festgestellt:



<sup>36)</sup> Bl. (3) 35, 627 (1906).

mit den Glyzerinestern veranlassten Holde, die Resorbierbarkeit der Fettsäureanhydride im menschlichen und tierischen Körper zu prüfen. Auf seine Veranlassung wurden im physiolog. Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Berlin Versuche<sup>37)</sup> angestellt, nach deren Ergebnis die Anhydride wie normale Glyzeridspeisefette resorbiert werden. Oelsäureanhydrid aus technischem Olein z. B. wurde im Hundedarm zu rund 95% ausgenutzt. Reines Oelsäureanhydrid schmeckte in frischem Zustande angenehm und büsste diesen Geschmack durch 3 Monate langes Aufbewahren in gut verschlossenem Gefäss nicht ein.

Zum Schluss seien noch einige, an den Anhydriden des aus Leinöl abgeschiedenen Fettsäuregemisches gemachten Beobachtungen erwähnt. Holde und Tacke stellten einige vergleichende Orientierungsversuche über Trocknungsversuche und Gewichtszunahme an der Luft von neutralen Leinölglyzeriden und Leinölanhydriden an, deren Ergebnisse sich nicht ohne weiteres mit den bisherigen Annahmen decken. Während das neutrale Leinöl in 3 Wochen klebfrei trocknete, waren Anhydridproben unter gleichen Bedingungen nach dieser Zeit noch stark klebend und von vaselineartigem Aussehen, sie trockneten selbst in 3 Monaten nicht wie die Glyzeride. Für die Fähigkeit eines neutralen fetten Oeles, an der Luft zu trocknen, kann demnach nicht die Anzahl der Doppelbindungen in den Fettsäureresten allein massgebend zu sein. (Es scheint daneben die Verknüpfung verschiedener Fettsäuren an einem Glyzerinmolekül von Bedeutung zu sein.) Die Leinölanhydride zeigten beim Stehen an der Luft in kleinen Kölbchen anfangs eine verhältnismässig starke Gewichtszunahme, die sich später abschwächte und nach 10 Tagen 14,46% betrug. Bei den neutralen Leinölglyzeriden erfolgte in 10 Tagen eine Gewichtszunahme von nur 2,87% und zwar so, dass diese Zunahme anfangs geringer war als später. Das Verhältniss der Gewichtszunahme von Anhydriden und Glyzerinestern, das also nach 10 Tagen 5:1 war, wurde im Verlaufe weiterer 6 Wochen in einem Verhältniss 4:3 nahezu konstant. Diese Versuche an den Anhydriden von Leinölfettsäuren wurden später von Holde und Wilke bestätigt.

<sup>37)</sup> Biochem. Ztschr. loc. cit.