

Notiz über einige neue Ester der Ölsäure.

Mitgeteilt von

Dr. N. SULZBERGER,

organisch-chemisches Laboratorium der technischen Hochschule Charlottenburg.

(Eingeg. 16./12. 1913.)

Zu meiner Darstellung einiger neuer Ester der Ölsäure war es mir erwünscht, reines Ölsäurechlorid zu haben. Dasselbe wurde aus Ölsäure mittels Phosphorpentachlorid, wie bereits schon von F. Krafft und F. Tritschler¹⁾ beschrieben, erhalten. Da die Literatur keine Analyse desselben enthält, teile ich kurz meine Darstellungsmethoden mit Analysenangabe mit.

In 15 g reinste Ölsäure²⁾ wurde in drei bis vier Portionen etwas mehr als 1 Molekül fein gepulvertes Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur eingetragen. Nach Zugabe der ersten Portion dauerte es einige Augenblicke, ehe die Salzsäureentwicklung einsetzte. Bei den weiteren Zugaben trat jedesmal sehr lebhafte Reaktion ein. Die Flüssigkeit erwärmte sich nur gelinde. Als nach einigem Stehen die Salzsäureentwicklung vollständig aufgehört hatte, wurde die rötlichgelb gefärbte ölige Flüssigkeit vom überschüssigen Phosphorpentachlorid abgegossen, im Vakuum vom gebildeten Phosphoroxychlorid befreit und destilliert. Das Chlorid ging bei etwa 200° (unk.) und 11 mm als farbloses Öl über. Im Kolben blieb ein braunschwarzer, öliges Rückstand. Ausbeute 12 g.

	Berechnet auf Ölsäurechlorid: C ₁₈ H ₃₃ OCl.	Gefunden
Kohlenstoff	72,00%	71,46%
Wasserstoff	11,00%	11,19%

Das Ölsäurechlorid läßt sich auch mittels Thionylchlorid gewinnen, indem Ölsäure mit einem geringen Überschuß desselben unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids stieg das Thermometer bei 9 mm auf ca. 190° (unk.) und das Ölsäurechlorid ging innerhalb weniger Grade als schwachgelblich gefärbte Flüssigkeit über. Ausbeute wie oben.

	Berechnet auf Ölsäure-Chlorid: C ₁₈ H ₃₃ OCl.	Gefunden
Kohlenstoff	72,00%	71,61%
Wasserstoff	11,00%	11,16%
Chlor . . .	11,66%	11,53%

Mit dem destillierten Ölsäurechlorid wurden durch einfaches Zusammenerwärmen mit einem geringen Überschuß des Alkohols oder Phenols, wobei nicht sehr lebhafte Salzsäureentwicklung eintrat, in fast quantitativer Ausbeute folgende Ester der Ölsäure dargestellt: Der Menthylester, der Phenylester und der Metakresylester der Ölsäure. Diese Ester sind farblose, verseifbare, ölige Flüssigkeiten, löslich in den Lösungsmitteln der Fette und im Vakuum unzersetzt destillierbar. Sie entfärben Bromdampf.

Für die folgenden Analysen wurden vom Menthylester die bei ca. 240° (unk.) und 4 mm übergehende Fraktion, vom Phenylester die Portion, die bei ca. 230° (unk.) und 7 mm und vom Metakresylester der Teil, der bei ca. 240° (unk.) und 5 mm übergang, benutzt.

Analysen:

Menthylester der Ölsäure: C₂₈H₅₂O₂.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80,00%	79,98%
Wasserstoff	12,38%	12,44%

¹⁾ Ber. 33, 3584 (1900).²⁾ Benutzt wurde die reinste Ölsäure der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, von der auch das Ölsäurechlorid, sowie die hier beschriebenen Ester der Ölsäure bezogen werden können.Phenylester der Ölsäure: C₂₄H₃₈O₂.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80,45%	80,48%
Wasserstoff	10,61%	11,10%

Metakresylester der Ölsäure: C₂₅H₄₀O₂.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80,64%	80,65%
Wasserstoff	10,75%	10,94%

[A. 268.]

Ein weiterer Beitrag zur Geschichte der direkten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak.

In Nr. 103 (Angew. Chem. 26, I, 816) nimmt die Firma Dr. C. Otto & Co. G. m. b. H. zu meinem unter dem obigen Titel erschienenen Aufsatz Stellung und glaubt, ihn an Stelle sachlicher Erwiderung damit abtun zu können, daß sie darauf hinweist, ich sei der Patentanwalt der Firma Koppers. Ich habe demgegenüber nur festzustellen, daß wohl jeder der an den einschlägigen Fragen Beteiligten diese Tatsache kennt, wie ich auch keinen Grund sehe, weshalb ich rein deshalb nicht für die Feststellung geschichtlicher Tatsachen in Betracht kommen sollte. Die Firma Otto selbst bezeichnet meine Arbeit als eine sehr fleißige, d. h., sie hat ja wohl erkannt, daß ich mir im wesentlichen das Material aus der Literatur zusammengesucht habe, und ich möchte an dieser Stelle besonders darauf hinweisen, daß gerade fast alles, was über das Verfahren Otto gesagt worden ist, sich auf eigenen Angaben der Firma oder doch ihr sehr nahestehender Persönlichkeiten aufbaut, wie jeder Leser mit Hilfe der Quellenangaben feststellen kann. Es ist übrigens verwunderlich, daß nicht die Firma Otto diesen Einwand schon gegenüber meinem damaligen ersten geschichtlichen Beitrag in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ 1910, Nr. 3, erhoben hat.

Ich hatte ausdrücklich am Schluß meines Aufsatzes betont, daß ich darin nicht patentrechtliche Untersuchungen anstellen, sondern rein die wirkliche Entwicklung wiedergeben wollte. Wenn ich ersteres hätte tun wollen, so dürfte wohl die Firma Otto bezüglich ihres bekannten Teerstrahlgebläses recht schlecht abgeschnitten haben, ich halte es aber für abgeschmackt, auf solche Dinge hier einzugehen. Was dabei die von Otto angezogene Patentschrift von Rigby anbetrifft, so will ich hier nur erwähnen, daß es wohl nur auf Grund einer Verkennung des einschlägigen Gebietes möglich ist, diese Patentschrift überhaupt mit den hier angeschnittenen Fragen in Beziehung zu bringen. Es genügt wohl für den Fachmann, wenn ich darauf hinweise, daß der Engländer Rigby ein Verfahren zur Herstellung einer Lauge beschreibt, die nachher gesondert eingedampft werden soll, um zu belegen, daß darin gerade für die wichtigste Stufe der „direkten“ Verfahren, nämlich die unmittelbare Salzherstellung, auch nichts enthalten sein kann. Daß dies auch der tatsächlichen Entwicklung entspricht, dürfte wohl dadurch belegt sein, daß Rigby auch heute noch nach dem alten zweistufigen Verfahren arbeitet; vgl. die englische Zeitschrift „The Iron & Coal Trades Review, Nr. 2, 221, Seite 464.

Bochum, den 30./12. 1913.

Dipl.-Ing. Otto Ohnesorge.