

Mittheilungen.

452. D. Holde und J. Marcusson: Oxydation von Oelsäure durch Permanganat bei Gegenwart geringer Mengen Alkali.

(1. Mittheilung.)

[Aus der kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt Charlottenburg.]

(Eingegangen am 14. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Bei der Oxydation von Oelsäure in alkalischer Lösung entsteht nach bisherigen Untersuchungen¹⁾ als Hauptproduct die bei 136.5° schmelzende Dioxystearinsäure.

Die der Oelsäure isomere Elaïdinsäure liefert unter gleichen Bedingungen die bei 99—100° schmelzende Dioxystearidinsäure²⁾.

Bei Oxydation in saurer Lösung durch Persulfat entsteht dagegen nach neueren Untersuchungen von Albitzky³⁾ aus Oelsäure Dioxystearidinsäure, aus Elaïdinsäure die hochschmelzende Dioxystearinsäure.

Es war nunmehr von Interesse, das Verhalten der Oelsäure bei der Oxydation in neutraler oder wenigstens anfangs neutraler Lösung zu studiren. Die Möglichkeit einer derartigen Oxydation bot sich in der Benutzung des Sachs'schen Verfahrens⁴⁾ der Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung. Bei Ausführung mehrerer Oxydationen nach diesem Verfahren erhielten wir aus Oelsäure etwa 20 pCt. fester, gelb gefärbter Säuren, welche in bis 50° siedendem Benzin unlöslich waren und ungleichmässig schmolzen (von 65—83°), zum Theil auch sehr dick-ölig und sehr schwer zu reinigen waren. Da ausserdem inzwischen nach anderer Richtung hin unternommene Oxydationsversuche, nämlich in annähernd neutraler, wässriger Lösung durch Permanganat, offenbar ein günstigeres Resultat gaben, so wurde von dem Verfahren der Oxydation in Acetonlösung zunächst Abstand genommen.

Bei der Oxydation der Oelsäure in alkalischer Lösung nach Hazura⁵⁾ wird ein erheblicher Ueberschuss an Alkali (auf 30 g Oel-

¹⁾ Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 304.

²⁾ Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. [2] 34, 315.

³⁾ Diese Berichte 33, 2909 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

⁵⁾ s. Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 1903, S. 164, Originalarb., Monatsh. für Chem. 8, 147, 156, 260 [1887]: 9, 180, 198, 469, 478, 941 und 947 [1888]; 10, 190 [1889].

säure 36 ccm 29.8-procentiger Kalilauge) verwendet. Wir nahmen die Oxydation mit Permanganat so vor, dass wir nur eben die zur Bindung der Oelsäure erforderliche Menge Lauge, nämlich 40 ccm 15-procentiger Lauge, verwendeten. Im Uebrigen wurde die Oxydation genau nach Hazura's Vorschrift ausgeführt. Das Ergebniss war unter den so abgeänderten Versuchsbedingungen bei Anwendung von je 30 g Oelsäure folgendes:

Die durch Versetzen der oxydirten Lösung mit wässriger, schwefeliger Säure ausgefällte Fettsäure schmolz zum grossen Theil unter 100°, während die nach Hazura durch Oxydation hergestellte Rohsäure erheblich oberhalb 100° schmolz. Während die Dioxystearinsäure in heissem Benzol sehr schwer, in kaltem Benzol fast unlöslich ist, löste sich das von uns erhaltene feste Product in der Hitze in erheblichen Mengen, beim Erkalten schieden sich etwa 7 g Dioxystearinsäure aus. Die kalt filtrirte Benzollösung gab bei der Concentration keine weitere Krystallisation und hinterliess nach dem Abdampfen des Benzols eine fast vollkommen feste Säure, die durch Behandeln mit Benzin (bis 50° siedend) in etwa 13 g unlösliche und 4 g lösliche Säure zerlegt werden konnte. Letztere bei Zimmerwärme schmalzartige Säure, wahrscheinlich aus nicht oxydirter Oelsäure und anderen, wohl durch Spaltung entstandenen oder z. Th. in der ursprünglich benutzten Oelsäure vorhanden gewesenen festen, gesättigten Säuren¹⁾ bestehend, wurde einstweilen nicht weiter geprüft. Die hauptsächlich interessirende, in Benzin unlösliche Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Benzin vom spec. Gewicht 0.70 von geringen Mengen noch anhängender benzinlöslicher Säure befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol gereinigt. In den alkoholischen Mutterlaugen fanden sich in geringer Menge ölige, in heissem Benzin unlösliche Säuren, deren Untersuchung noch aussteht. Die gereinigten Krystalle der erstgenannten Säure schmolzen bei 63—64°. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf eine Ketooxystearinsäure hindeuteten.

0.1876 g Sbst.: 0.4722 g CO₂, 0.1870 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₄. Ber. C 68.79, H 10.83.

Gef. » 68.64, » 11.07.

¹⁾ In einer zu den Oxydationen benutzten, von einer chemischen Fabrik bezogenen Oelsäure, die aber eine Jodzahl von 98 statt 90 hatte, fanden wir allein 3 pCt. feste, zwischen 56 und 57° schmelzende Säuren. Eine andere zu den Oxydationen benutzte Oelsäure derselben Firma enthielt keine festen Säuren, schien aber der Jodzahl (84) nach etwas verändert zu sein. Jedenfalls dürfte die Reinheit der im Handel erhältlichen Oelsäurepräparate immer noch nicht genügend gewährleistet sein.

Die Bestimmung des Molekulargewichts konnte nicht durch Titration der Säure in alkalischer Lösung ausgeführt werden, weil sie schwankende Werthe ergab und weil sich zeigte, dass die Säure offenbar durch Einwirkung von Kali, besonders stark natürlich beim Erhitzen, zersetzt wurde. Daher wurde in ammoniak-alkoholischer Lösung das Silbersalz hergestellt, welches bei der Silberbestimmung folgende Werthe ergab.

0.2380 g Sbst.: 0.0608 g Ag. — 0.3414 g Sbst.: 0.0872 g Ag.

$C_{18}H_{34}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 314. Gef. Mol.-Gew. 314.8, 315.6.

Durch einstündiges Kochen der Ketonssäure mit Essigsäureanhydrid entstand ein öliges Acetylproduct von lichtgelber Farbe. Die Bestimmung der Zahl der eingetretenen Acetyl-Gruppen konnte indessen weder nach der bewährten Methode von Benedikt und Ulzer¹⁾, noch nach Hazura²⁾ ausgeführt werden, da nach diesen Methoden, entsprechend dem Verhalten der Ketoxyssäure, auch die acetylierten Säuren durch die vorgeschriebene Behandlung mit Kali gespalten werden dürften. Deshalb wurde auch für die Kennzeichnung der acetylierten Säuren das Silbersalz zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen.

0.3781 g Sbst.: 0.0870 g Ag.

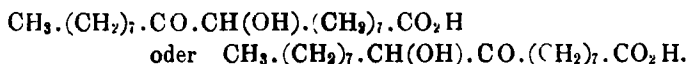
$C_{18}H_{33}O_4C_2H_3O$. Ber. Mol.-Gew. 356. Gef. Mol.-Gew. 360.

Hiernach ist nur eine Acetyl-Gruppe eingetreten. Die Charakterisirung der Ketogruppe in der Ketonssäure erfolgte durch Phenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat, mit denen die Säure hochschmelzende Condensationsproducte bildete. Das durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltene Reactionsproduct war hellgelb gefärbt, schmolz bei 102.5—105°, wurde aber einstweilen nicht näher untersucht. Das rein weisse Semicarbazon schmolz bei 134—135° und lieferte bei der Stickstoffbestimmung folgende Werthe:

0.1973 g Sbst.: 19.6 ccm N (21°, 768 mm). — 0.2128 g Sbst.: 21.9 ccm N (25°, 762 mm).

$C_{19}H_{34}O_3.CO.N_3H_3$. Ber. N 11.32. Gef. N 11.43, 11.54.

Hiernach war erwiesen, dass das in Rede stehende Oxydationsproduct eine Oxyketostearinsäure war, für deren Constitution z. B. die folgenden beiden Formeln unter Zugrundelegung der Baruch'schen Formel der Oelsäure möglich sind:



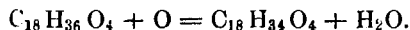
¹⁾ Monatsh. für Chem. 8, 41 [1887].

²⁾ Monatsh. für Chem. 8, 154 [1887].

Bei der Oxydation der Oxyketonsäure mit Chromsäure in Eisessig in der Wärme trat vollkommene Spaltung ein, sodass beim Versetzen der so erhaltenen Eisessiglösung mit Wasser nur wasserlösliche Säuren erhalten wurden. Dagegen wurde durch Behandlung der Oxyketonsäure mit wenig mehr als der theoretischen Menge Chromsäure in Eisessig in der Kälte (1 g Säure in 20 ccm Eisessiglösung mit 0.25 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig allmählich versetzt) die zugehörige Diketosäure $C_{18}H_{32}O_4$ erhalten. Diese Säure ist identisch mit der bereits von Overbeck¹⁾ und Hazura²⁾ auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation von Stearolsäure mit Salpetersäure bzw. Permanganat, erhaltenen Stearoxylsäure. Sie war im Gegensatz zu der weissen Oxyketonsäure ausgesprochen gelb gefärbt, in 96-procentigem Alkohol in der Kälte schwer löslich und schmolz bei 83–84° (nach Overbeck bei 86°, nach Hazura bei 84–86°). Die in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte sind also ein wenig höher als die von uns gefundenen.

Die bei der beschriebenen Oxydation der Oelsäure mit Permanganat gebildeten wasserlöslichen Säuren wurden nicht untersucht. Die Bildung dieser Säuren durch Mässigung der Reaction, z. B. Abkühlung, Arbeiten in verschiedenen Concentrationen usw. zu verhindern, ist bisher nicht gelungen. Beim Arbeiten in wesentlich concentrirter Lösung bleibt stets ein sehr erheblicher Theil der Oelsäure unoxydirt. Die dann erhaltene Oxyketonsäure (Ausbeute weit geringer als in verdünnter Lösung) ist meist gelb gefärbt und enthält geringe Mengen über 64° schmelzender Anteile, offenbar die als Nebenproduct entstehende Diketostearinsäure.

Es war nun die Entstehungsmöglichkeit der von uns durch Oxydation aus Oelsäure erhaltenen Oxyketostearinsäure zu erwägen. Die Säure konnte z. B. ein durch Abspaltung von 2 Atomen Wasserstoff aus Dioxystearinsäure hervorgegangenes secundäres Oxydationsproduct der Oelsäure sein:



Gegen diese Annahme sprachen zwar scheinbar die Versuche von Edmed³⁾, der bei der Oxydation der Dioxystearinsäure nur Pelargonsäure und Azelainsäure erhielt; indessen hat Edmed in der Siedehitze und mit Ueberschüssen an Permanganat, also unter wesentlich anderen Bedingungen als wir, gearbeitet.

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 63. ²⁾ Monatsh. für Chem. 9, 953 [1888].

³⁾ Journal of the Society of chem. Industry 73, 627 [1898].

Ein von uns zur Prüfung vorstehender Frage vorgenommener Oxydationsversuch mit reiner Dioxystearinsäure ¹⁾ ergab unter den von uns bei der Oxydation von Oelsäure befolgten Bedingungen, d. h. bei Oxydation in fast neutraler Lösung (im Uebrigen unter Hazura's Bedingungen), dass der grösste Theil der Dioxystearinsäure, nämlich 90 pCt., im Gegensatz zu dem von Edmed festgestellten Ergebniss unverändert blieb, und dass nur ein geringer Theil, nämlich 5 pCt., in eine hauptsächlich aus Diketostearinsäure bestehende Säure umgewandelt wurde. Nach diesem Versuchsergebniss würde obige Annahme als nicht zutreffend anzusehen sein, vorausgesetzt, dass sich nicht nascirende Dioxystearinsäure anders als bereits fertig gebildete verhält. Weitere Versuche zur Aufklärung des Vorganges bei der Oxydation der Oelsäure sollen angestellt werden.

Ein weiteres Interesse hatte auch noch die Aufklärung der Frage, in welcher Weise die Bildung der Dioxystearinsäure aus der Oelsäure bei der alkalischen Oxydation mit Permanganat vor sich geht.

Hazura ²⁾ nimmt an, dass sich zunächst an Stelle der doppelten Bindung in der Oelsäure unter Bildung einer der Dioxystearinsäure entsprechenden Glycidsäure Sauerstoff anlagert, und dass die so gebildete Glycidsäure alsdann unter dem Einflusse des freien Alkalis zur Dioxystearinsäure hydratisirt wird. G. G. Wagner ³⁾ dagegen nimmt an, dass das Wasser bei der Reaction in der Art oxydirend wirkt, dass aus 2 Molekülen Wasser 2 Atome Wasserstoff vom Permanganat herausoxydirt werden, während die übrigbleibenden beiden Hydroxylgruppen sich an die doppelte Bindung anlagern.

Hazura führt zur Stütze seiner Ansicht an, dass Mohnölsäuren in wässriger alkalifreier Suspension beim Behandeln mit Permanganat nur in ganz geringer Menge Oxysäuren geben — er äussert sich aber nicht darüber, ob sich in den bei dieser Oxydation erhaltenen, nicht oxysäurehaltigen Körpern nun auch das von ihm vermuthete intermediäre Oxydationsproduct $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bezw.

dessen Analogon bildete. Er führt ferner an, dass Wasserstoffsperoxyd direct auf Mohnölsäuren ohne Alkali nicht unter Bildung von Oxysäuren reagirt. Letzterer Versuch erscheint uns deshalb nicht beweisend, weil das Wasserstoffsperoxyd hier nicht in statu nascendi einwirkt.

¹⁾ Wir fanden den Schmelzpunkt dieser Säure wie Edmed zu 134°, während bekanntlich Albitzky u. A. den Schmelzpunkt dieser Säure zu 136.5° gefunden haben.

²⁾ Monatsh. für Chem. 9, 471 [1888].

³⁾ Diese Berichte 21, 1230 [1888].

Wir haben daher zur Prüfung der Hazura'schen Ansicht untersucht, ob Ammoniumpermanganat, in neutraler Lösung auf Oelsäure, bezw. ölsaures Ammoniak einwirkend, trotz der Abwesenheit des hydrolysirend wirkenden Kalis bezw. Natrons, dennoch eine Dioxystearinsäure durch Oxydation der Oelsäure zu bilden vermag. Der Versuch ergab in der That, dass auch Ammoniumpermanganat erhebliche Mengen Dioxystearinsäure aus Oelsäure entstehen lässt, wenn auch im Ganzen der noch weiter zu studirende Reactionsverlauf sich etwas anders gestaltet als bei der Einwirkung des Kaliumpermanganats in anfänglich neutraler Lösung, wobei sich bekanntlich auch mit dem Beginn der Oxydation freies Alkali bildet.

Die Bildung der Dioxystearinsäure ist also nicht von der Hydrolyse eines oxydirten Zwischenproducts durch Alkali abhängig, wie dies Hazura annimmt. Man kann vielmehr auch die Anlagerung von 2 Hydroxylionen an die doppelte Bindung der Oelsäure im Sinne Wagner's annehmen.

Erwähnt sei, dass eine der oben beschriebenen Ketoxystearinsäure isomere Säure von Goldsobel¹⁾ aus Ricinestearolsäure durch Einwirkung von Vitriolöl erhalten wurde; der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 84–85°.

Wie bei der Oelsäure wollen wir auch den Verlauf der Oxydation bei Elaidinsäure, Linolsäure und anderen ungesättigten Säuren in anfänglich neutraler Lösung durch Permanganat studiren.

Ueber diese Versuche wird später berichtet werden.

453. W. Marckwald: Ueber den radioactiven Bestandtheil des Wismuths aus Joachimsthaler Pechblende. III²⁾.

[Aus dem II. chem. Universitätslab. zu Berlin; vorgetr. i. d. Sitz. am 13. Juli vom Verfasser.]

I. Ueber das Radiotellur.

In früheren Mittheilungen hatte ich gezeigt, dass aus der salzsauren Lösung des radioactiven Wismuthchlorides, wie es aus Joachimsthaler Pechblende gewonnen wird, der radioactive Bestandtheil auf zweierlei Weise vom Wismuth abgeschieden werden kann. Beim Eintauchen von metallischem Wismuth oder Antimon in die Lösung schlägt sich der active Bestandtheil, vermischt mit mancherlei anderen Stoffen, auf dem Metall nieder, durch Zinnchlorür wird er in reinerem Zustand als

¹⁾ Diese Berichte 27, 3123 [1894].

²⁾ Vergl. diese Berichte 35, 2285 und 4239 [1902]; s. a. Chemiker-Ztg. 26, 895 [1902].