

10. C. Harries: Über die Natur der durch Oxydation des Braunkohlenteeröls entstehenden Fettsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 19. November 1917.]

(Eingegangen am 14. November 1917¹.)

Vor einiger Zeit habe ich zusammen mit den HHrn. R. Koetschau und F. Fonrobert²) eine Untersuchung über die Oxydation des Braunkohlenteeröls mit Ozon veröffentlicht, welche unter dem technischen Gesichtspunkt unternommen war, dabei Fettsäuren zu gewinnen. In der vorliegenden Abhandlung soll rein wissenschaftlich auf diese Fettsäuren näher eingegangen und ihre Konstitution, soweit es sich zur Zeit ermöglichen ließ, klargelegt werden. Aus diesen Ergebnissen lassen sich gewisse weitere Rückschlüsse auf die Konstitution der zur Oxydation verwandten Kohlenwasserstoffe ziehen.

Das mir zur Verfügung stehende Gasöl der Fabrik Webau bei Hall³ a. S. war nach gewöhnlichem Verfahren aus Braunkohlen destilliert, von den festen Paraffinen durch Abpressen getrennt, durch Extraktion nach Krey-Graefe von Phenolen befreit und schließlich durch Wasserdampf im Vakuum fraktioniert worden³). Das bräunliche Öl siedete dann unter 10 mm Druck von 125—220° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist schwefelhaltig und besitzt noch einen unangenehmen Geruch. Zur Ozonisation wurde es nicht weiter gereinigt, sondern direkt wie aus der Fabrik bezogen ozonisiert. Das Verfahren der Ozonisation, der Spaltung sowie der Gewinnung der Säuren ist bereits geschildert worden. Ich will hier nur auf die Reinigung und Trennung der Säuren näher eingehen.

Es ist gezeigt worden, wie man aus der bei der Spaltung der Ozonide beziehungsweise bei der Umlagerung der zunächst hierbei entstehenden Peroxyde durch Wasserdampf und Kalilauge eine Kalirohseifenlösung bereitet. Aus dieser ließen sich durch Mineralsäure die Fettsäuren abscheiden, welche, der Destillation im Vakuum unterworfen, bei 80—220° unter 10 mm als ein hellgelbes Liquidum übergehen, das noch ungesättigte Verbindungen enthält. Die höheren Anteile erstarren in der Kälte. Durch direkte Fraktionierung war eine Trennung der einzelnen Säuren sehr schwer durchzuführen, deshalb wurde zu diesem Zwecke das Esterverfahren nach E. Fischer angewandt.

¹) Diese Abhandlung ist bisher von der Zensur zurückgehalten worden.

²) Ch. Z. 1917, Nr. 16, S. 117.

³) Hrn. Dr. Metzger, Betriebsleiter der Fabrik Webau danke ich auch an dieser Stelle für das freundliche Entgegenkommen, welches er mir seinerzeit erwiesen hat.

Das im Vakuum destillierte Säuregemisch besaß bei der näheren Untersuchung ca. 6—8% Unverseifbares. Ebenso verhielt sich ein im Vakuum mit Wasserdampf übergetriebenes Präparat. Aus dem Umstande aber, daß sich in der Rohkaliseife noch nicht 0.4% davon nachweisen ließen, ist zu folgern, daß sich bei der Destillation ein Teil der Säure zersetzt oder Lactone bildet. Um das Unverseifbare zu entfernen, habe ich verschiedene Wege eingeschlagen. Hier sei nur einer derselben mitgeteilt.

Die Rohsäuren werden mit der genau titrierten Menge Natronlauge in der Wärme gelöst und darauf im Vakuum bei ca. 150 mm Druck mit überhitztem Wasserdampf von 3 Atm. Druck behandelt bis die Temperatur auf ca. 140—150° stieg. Hierbei blieb eine feste braune Seife zurück, während nicht unbedeutende Mengen eines alkal unlöslichen, schlecht riechenden Öles mit dem Wasserdampf übergingen. Die Seifenlösung spritzt und schäumt natürlich beim Erhitzen äußerst stark; um das Überspritzen zu vermeiden, wurde auf den Kessel ein kleiner Aufsatz von ca. 12 cm Höhe und 4.5 cm Weite, mit Glasrohrstücken angefüllt, nach Raschig, angebracht, durch den das Dampfeinleitungsrohr gesteckt wurde; von außen wird er mit Asbestpapier bekleidet.

Dieser Aufsatz funktionierte tadellos und ist für Destillationen ähnlich stark stoßender Flüssigkeiten bestens zu empfehlen¹⁾. Er läßt sich sehr einfach durch Durchschneiden eines Liebig-Kühlers in der angegebenen Länge erhalten.

Die feste, fast geruchlose Natronseife wurde darauf wieder aufgelöst, angesäuert und die abgeschiedenen Fettsäuren mit Äther aufgenommen. Die Gesamtmenge — 480 g — wurde nun in der fünffachen Menge absolutem Alkohol gelöst und mit soviel Salzsäuregas versetzt, daß die Lösung 3.5—4% HCl-Gas enthielt. Die Mischung wurde 7 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, darauf der Alkohol im Vakuum vollständig abdestilliert, das ölige Estergemisch vom Wasser abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet (die Ausbeute betrug ca. 420 g Ester), darauf im Vakuum mit einem mit kleinen Glasrohrstücken angefüllten Aufsatz nach Hempel-Raschig von ca. 15 cm Höhe und 2.2 cm Weite fraktioniert.

1. Fraktion	15 mm	90—135	55 g	} Geruch bergamottartig
2. »	15 »	135—155	52 »	
3. »	15 »	155—175	84 »	} Geruch schwach angenehm
4. »	17 »	173—185	38 »	
5. »	17 »	185—205	63 »	} Geruch sehr schwach
6. »	17 »	205—245	33 »	
				Rückstand braun harzig.

¹⁾ Vergl. B. 51, 789 [1918].

Fraktion I wurde nochmals destilliert und dabei drei Fraktionen erhalten:

Ia	90—100	18 mm	9 g
Ib	100—120	14/15 »	27.5 »
Ic	120—145	14/15 »	14.5 »

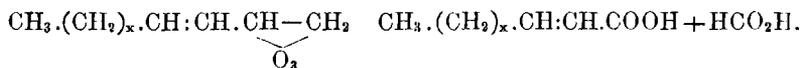
Alle Fraktionen ließen sich auch durch wiederholtes Destillieren mit Aufsatz nicht wesentlich weiter reinigen. Deshalb wurden sie sämtlich durch 4-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler verseift. Der Alkohol wurde darauf abgedampft, die Säuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, soweit sie beim Abkühlen fest wurden, direkt abgepreßt oder die öligen in Äther aufgenommen. Man erhielt im allgemeinen die den Estern entsprechenden Mengen an freien Säuren. Bei den Fraktionen 3—5 bemerkte man nach dem Abdampfen des Alkohols das Übergehen von kleinen Mengen eines mit Wasserdampf flüchtigen gelben Öles von lactonartigen Eigenschaften, auf das nachher näher eingegangen werden soll.

Man konnte schon aus der großen Zahl von Fraktionen, die alle keine merklich konstanten Siedepunkte anzeigten, den Schluß ziehen, daß ein sehr starkes Gemenge von Säuren vorliegt und daher eine genaue Trennung und Identifizierung sämtlicher Körper mit großen Schwierigkeiten verbunden sein würde. Dies hat sich bei der weiteren Bearbeitung bestätigt. Ich habe mich daher darauf beschränkt, die wichtigsten krystallisierenden Körper, die in den höheren Fraktionen enthalten sind, genauer zu untersuchen, während ich es aufgegeben habe, die niedrigen öligen Säuren zu trennen, da es zu schwierig war, hier einheitliche Substanzen zu isolieren.

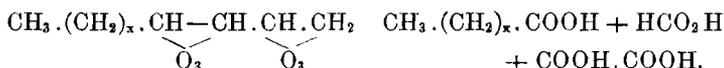
Von höheren Fettsäuren sind Stearinsäure (aus der Fraktion 6), Palmitinsäure (5), Myristinsäure (4) aufgefunden worden. In diesen Fraktionen sind außerdem ölige, von 185—205°, 16 mm Druck, siedende Verbindungen enthalten. In der Fraktion 3 befindet sich eine schön krystallisierende Säure, die durch Bariumacetat von einem lactonartigen, flüchtigen, angenehm nach Pfirsich riechenden Öl getrennt werden kann. Die Fraktion Ia besteht vielleicht aus Önanthylsäure, Ib aus Octylsäure.

Man gewinnt also bei der Oxydation eine große Anzahl Fettsäuren, vorwiegend gesättigter, aber auch noch ungesättigter Natur. Im Ausgangsmaterial liegt danach ein Gemisch von sehr vielen ungesättigten Kohlenwasserstoffen vor, von denen die Folgenden nur einige der vielen Möglichkeiten wiedergeben: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ oder $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Wie ich schon früher auseinandersetze, müssen aber auch Körper mit konjugierten Doppelbindungen darin vorhanden sein. Dies kann man daraus entnehmen, daß sich das Gasöl nur schwierig erschöpfend ozonisieren läßt¹⁾ und bei der Spaltung neben unbedeutenden Mengen von ungesättigten Säuren etwas Oxalsäure entsteht. An wasserlöslichen Säuren bilden sich außerdem Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure. Das Auftreten der ungesättigten Säuren läßt sich nach dem Schema erklären:

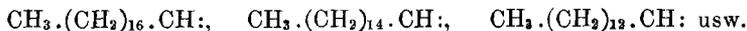


Die Oxalsäure kann sich nur aus einem Diozonid bilden:



Merkwürdig ist das völlige Fehlen der Säuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ bis $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Daß dagegen keine höhere Säure als Stearinsäure gefunden werden konnte, liegt wohl daran, daß die zur Oxydation gelangende Fraktion des Gasöls nur bis 220° unter 10 mm aufgefangen wurde. Im allgemeinen erinnert das Rohgemisch der Fettsäuren, aus Braunkohlenester dargestellt, in seinen Eigenschaften an die Säuren, welche aus Cocosnußöl gewonnen werden.

Dies ist in zweifacher Hinsicht von Interesse. Nämlich einerseits wird damit gezeigt, daß durch einen so rohen Prozeß, wie es die Vergasung der Braunkohle ist, ganz dieselben Kohlenstoffwasserstoffketten erzeugt werden, wie sie eben so zahlreich die Cocospalme in ihren Nüssen hervorbringt, welche dann durch physiologische oder chemische Oxydation in die häufig vorkommenden Fettsäuren überführbar sind;



Diese Gruppierungen sind anscheinend in ihrer Bildung besonders bevorzugt. Ich erinnere hier an eine andere häufig in den Pflanzenölen vorkommende Konfiguration : $\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} :$, die bei der Oxy-



dation Lävulinsäure liefert.

Andererseits ist diese Beobachtung für eine praktische Verwertung von Wichtigkeit, da Fettsäuren von der Art derjenigen, wie sie aus Cocosnußöl gewonnen werden, schon lange für die Seifenfabrikation vollständig fehlen, weil sie anderen Zwecken dienen müssen.

¹⁾ Hr. R. Koetschau in Hamburg hat die erschöpfende Ozonisierung dadurch bewirkt, daß er den zuerst abgeschiedenen roten Sirup, welcher ein Gemisch von Mono- und Diozonid ist, in Tetrachlorkohlenstofflösung weiter ozonisierte, wobei er ein hellgrünes, gesättigtes Ozonid erhielt.

Die Fraktionen 2—6 der Säuren zeigen, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, sämtlich hervorragendes Schaumvermögen, so daß es tatsächlich gleichgültig ist, ob etwa in einzelnen Fraktionen außer Säuren mit normaler solche mit verzweigter Kette enthalten sind.

Verarbeitung der einzelnen Fraktionen.

Ester-Fraktion 6. Sdp. 205—245° und 17 mm: Stearinsäure.

Die Fraktion wurde durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol sorgfältig abdestilliert, die zurückbleibende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das sich hierbei abscheidende gelbe Öl erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei. Die festen Anteile wurden auf der Nutsche von anhaftendem Öl abgepreßt und zeigten nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist den Schmp. 55—58°. Derselbe läßt sich auch durch häufigeres Umkrystallisieren nicht höher als etwa 62—65° (unkorr.) bringen, ein Zeichen, daß noch immer kleine Mengen von Palmitinsäure beigemischt waren. Die analytischen Befunde und die Titration weisen aber auf ziemlich reine Stearinsäure hin.

I. 0.1377 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.1601 g H₂O. — II. 0.1421 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.1635 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 76.0, H 12.7.
Gef. I. » 75.6, II. 76.0, » I. 13.0, II. 12.9.

Säurezahl: Ber. 197.3. Gef. 201.5

Die Ausbeute an Stearinsäure ist nicht groß, die Hauptmenge der Fraktion bildet eine ölige Säure, die sich auch in der Fraktion 5 wiederfindet, siehe diese.

Ester-Fraktion 5. Sdp. 186—205°, 17 mm: Palmitinsäure. Die Fraktion 5 bildet hinsichtlich der Menge eine der Hauptanteile. Ihre Verarbeitung geschah in der vorher beschriebenen Weise. Auch hier erstarrte das beim Ansäuern ausfallende Öl sofort. Die festen Anteile wurden von den öligen durch Abpressen getrennt und aus Weingeist wiederholt umkrystallisiert. Die schöne weiße Krystallmasse schmilzt ungenau zunächst bei ca. 48—52° und ist auch durch häufigeres Umkrystallisieren nicht über 58° hinaufzudrücken. Die analytischen Daten und die Säurezahl deuten indessen auf ziemlich reine Palmitinsäure hin.

0.1300 g Sbst.: 0.3567 g CO₂, 0.1485 g H₂O.

C₁₆H₃₂O₂. Ber. C 75.0, H 12.5.
Gef. » 74.8, » 12.8.

Säurezahl: Ber. 218.9. Gef. 228.9.

Da wegen des niedrigeren Schmelzpunktes der Säure die Möglichkeit gegeben war, daß eine isomere Palmitinsäure vorlag, habe ich sie mittels Phosphorpentachlorids und Ammoniaks in das Amid übergeführt. Hier zeigte sich aber, daß der Schmelzpunkt dieses Körpers, wenn auch erst nach häufigem Umkrystallisieren, bis auf den für Palmitinsäure-amid angegebenen von 109° gebracht werden konnte.

Die Säure, welche in der Fraktion reichlich auftritt, zeigt sonst alle für Palmitinsäure angegebenen Eigenschaften an. Das von der festen Säure Abgepreßte wird weiter unten behandelt werden.

Ester-Fraktion 4. Sdp. $173-185^{\circ}$ und 17 mm: Myristinsäure. Die Fraktion wurde wie vorher verarbeitet. Die abgeschiedene Säure erstarrte beim ersten Abkühlen. Die Krystallmasse wird abgepreßt und wiederholt aus Weingeist umkrystallisiert. Man erhält schöne strahlige Krystallblätter, die bei ca. $44-46^{\circ}$ ungenau schmelzen. Die Analysenwerte und die Säurezahl weisen auf Myristinsäure hin, der die Substanz auch sonst in jeder Beziehung gleicht.

0.1475 g Sbst.: 0.3972 g CO_2 , 0.1650 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 73.7, H 12.3.

Gef. » 73.5, » 12.5.

Säurezahl: Ber. 245.8. Gef. 241.5.

Die Menge der Myristinsäure in dem Säuregemisch entspricht ungefähr derjenigen der Palmitinsäure. Der von der festen Säure abgetrennte ölige Anteil ist viel geringer als bei den vorigen Fraktionen, er wurde deshalb mit den beiden Portionen der Fraktion 5 und 6 vereint und das Ganze fraktioniert.

Hierbei wurden im wesentlichen 2 Fraktionen in ziemlich gleichen Mengen erhalten.

I. Sdp. $175-190^{\circ}$ und 16 mm

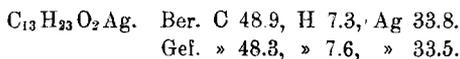
II. » $195-205^{\circ}$ » 16 » (Hauptanteil. $198-200^{\circ}$).

Sie bilden dickliche hellgelbe Öle, die Brom in Eisessig entfärben und bei 0° in dicken Krystalldrusen erstarren. Die Jodzahlen sind aber sehr niedrig. Die Krystalle lassen sich indessen nicht durch Abpressen trennen, da sie wenige Grade über 0° wieder schmelzen. Die öligen Säuren zeigen große Ähnlichkeit mit der Ölsäure und bilden analoge Salze wie diese. Ich vermute deshalb, daß in ihnen neben niederen Homologen der Ölsäure, z. B. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ und $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$, hauptsächlich gesättigte Säuren mit verzweigter Kette vorliegen. Sie besitzen einen schwachen, angenehm aromatischen Geruch; es ist nicht wahrscheinlich, daß cyclische Säuren, etwa Naphthensäuren, in ihnen enthalten sind.

Ester-Fraktion 3. Sdp. 155—175° und 15 mm. Da diese Fraktion nach der Menge einen beträchtlichen Teil des Estergemisches darstellt, habe ich sie einer genaueren Untersuchung unterzogen und dabei recht interessante Resultate erzielt, die verdienen, später noch einmal genauer nachgeprüft zu werden. Die verseifte Säure erstarrt nicht oder nur sehr wenig beim Abkühlen. Deshalb wurde sie zur Trennung in Alkohol aufgenommen und mit einer wäßrigen Lösung von Bariumacetat versetzt. Hierbei scheidet sich ein dicker weißer Niederschlag ab, der abgepreßt und mit Alkohol-Äther ausgewaschen wird. Das Bariumsalz wird mit verdünnter Salzsäure heiß zerlegt, die abgeschiedene farblose Säure erstarrt zu großen Krystallblättern, die mit Öl durchtränkt sind. Hiervon wird abgepreßt und die Krystallmasse aus heißem Spiritus umkrystallisiert; beim Erkälten kommt ein Teil in schönen, weißen Nadeln heraus, die bei ungefähr 42—44° schmelzen und nach der Analyse die Zusammensetzung der Myristinsäure anzeigen. Die Hauptmenge scheidet sich aus der alkoholischen Mutterlauge erst beim Verdünnen mit Wasser ab. Sie bildet ebenfalls eine weiße, schöne Krystallmasse, die einen sehr ungenauen Schmelzpunkt von etwa 31—38° besitzt. Die weitere Reinigung ließ sich vorläufig nicht durchführen. Ich vermute, daß ein Gemisch von Laurinsäure und Myristinsäure vorliegt.

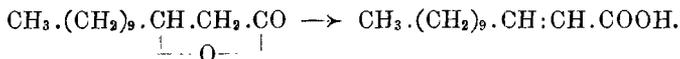
Der ölige Anteil findet sich in der ersten alkoholischen Mutterlauge, welche vom Bariumsalz abfiltriert war und in den alkoholisch-ätherischen Waschlaugen. Zu seiner Gewinnung wird dieselbe von Alkohol-Äther mittels Dephlegmator befreit, wobei sich ein gelbes Liquidum abscheidet. Dasselbe siedet nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat unter 14 mm Druck bei 167—183°. Es riecht nach Pfirsich und bildet direkt mit Acetaten keine Salze. Kocht man es aber mit Ammoniak, so geht es in Lösung, und man kann nun durch Umsetzung mit anderen Salzen feste Niederschläge erzeugen, ein Zeichen, daß durch diese Behandlung eine Aufspaltung einer lactonartigen Verbindung zur Säure eingetreten ist.

Zur Reinigung wurde durch Umsetzung mit Silbernitrat das Silbersalz hergestellt. Es bildet ein weißes, körniges Pulver, welches bei der Analyse Werte lieferte, die auf eine ungesättigte Säure $C_{13}H_{24}O_2$ hinweisen.



Das Silbersalz wurde nun wieder mit verdünnter Salpetersäure zerlegt, die abgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert, da sie auch in Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Hierbei findet anscheinend wieder Lactonbildung,

wenn auch nicht vollständig, unter Übergang in den Ausgangskörper statt. Der Siedepunkt lag wie vorher bei 175—185° unter 16 mm Druck. Die Analysenzahlen ergaben keine Werte, die auf eine reine Verbindung $C_{13}H_{24}O_2$ hinwiesen. Nach seiner Entstehung und in Anbetracht der leichten Aufspaltbarkeit zur Säure scheint das Lacton folgende Konstitution zu besitzen:



Die Fraktionen 2, 1a, 1b, 1c sind ebenfalls untersucht worden es hat sich daraus aber keine einheitliche Säure isolieren lassen, die Gemische sind zu groß. Nach Analyse, spez. Gewicht und Siedepunkt (220—223°) und Geruch ist in Fraktion 1a und zum Teil in 1b Önanthylsäure enthalten, dem steht aber entgegen, daß die Fraktion bei niedriger Temperatur nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich von meinen früheren Schülern, HHrn. Dr. Reinhold Haarmann und Dr. Hans Adam, unterstützt, denen ich für ihre freundliche Hilfe herzlich danke.

Charlottenburg, Chem.-technolog. Inst. der Techn. Hochschule

**11. Emil Fischer und A. Refik Kadisadé:
Verwendung der acetylierten Phenol-carbonsäuren
für die Synthese von Depsiden.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1918).

Nachdem für die Synthese der Digallussäure¹⁾ die Tricarbo-methoxyverbindungen durch die Acetylderivate ersetzt waren, durfte man erwarten, daß auch für die Bereitung der einfacheren Depside die acetylierten Phenol-carbonsäuren den gleichen Dienst leisten würden. Das ist in der Tat der Fall, wie die nachfolgenden Beobachtungen bei den Derivaten der *p*-Oxy-benzoesäure beweisen. Die Synthese verläuft ganz nach dem alten Schema, und die Zwischenprodukte haben sogar mit den früher beschriebenen Carbomethoxykörpern auch äußerlich große Ähnlichkeit. So erhebliche Vorteile wie bei der Bereitung der Digallussäure bieten aber die Acetylkörper hier nicht.

¹⁾ Vergl. B. 51, 45 [1918].