

Als Farbstoff Nr. V ist das Äthyl-Derivat an Stelle des nicht in unserem Besitz befindlichen Methyl-Derivats getreten. Nach allem, was man darüber weiß, wird dadurch nur eine relativ unbedeutende Verschiebung der Bande nach brechbareren Wellen ohne wesentliche Änderung des Gesamt-Charakters bewirkt.

Da jetzt für die einsäurigen Safranine und die analogen Azoxin-Farbsalze die *para*-chinoiden Formeln so gut wie bewiesen sind, so müssen die entsprechenden Cyan-Farbstoffsalze, eben wegen ihrer optischen Ähnlichkeit, unbedingt analog formuliert werden.

Was aber die Konstitution der mehrsäurigen Salze der letzteren, welche hier nicht behandelt sind, angeht, so bleibt die Frage offen und die Antwort weiteren Versuchen vorbehalten.

Lausanne, 3. November 1919. Org. Universitätslaboratorium.

9. C. Kelber: Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Die Oxydation von Paraffin.

(Aus dem Laboratorium von Krämer & Flammer, Heilbronn.)

(Eingegangen am 26. November 1919.)

Die Überführung höherer Kohlenwasserstoffe in Säuren durch Oxydation ist schon seit langem Gegenstand von Untersuchungen gewesen. So haben Gill und Meusel¹⁾ die Einwirkung von Chromsäure-Gemisch, Hofstädter²⁾, Fillipuzzi³⁾, Meusel⁴⁾ und Pouchet⁴⁾ die oxydierende Wirkung von Salpetersäure auf Paraffine studiert. Durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure wurde ein stickstoff-haltiges Öl erhalten⁵⁾. Schaal⁶⁾ hat neben Salpetersäure noch Chlorkalk zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen herangezogen.

Es ist bekannt, daß Paraffin durch längeres Erhitzen an der Luft unter Sauerstoff-Absorption sich braun färbt. Bolley, Tuchschmid⁷⁾ und Jazukowitsch⁸⁾ haben diese Eigenschaft des Paraffins bei 120—150° festgestellt.

Gray⁹⁾ hat unter Anwendung von ultravioletten oder aktiven Strahlen mit oder ohne Zusatz von Kontaktmetallen die Oxydation von Paraffin versucht.

¹⁾ Z. 1869, 65.

²⁾ A. 91, 326.

³⁾ J. 1855, 630.

⁴⁾ B. 7, 1453 [1874].

⁵⁾ B. 3, 138 [1870]; J. 1872, 352.

⁶⁾ D. R.-P. 32705.

⁷⁾ Z. 1868, 500.

⁸⁾ B. 8, 768 [1875].

⁹⁾ Amerikan. Patent 1 158 205.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Teeröle nach Harries, Köttschau und Fonrobert¹⁾ werden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Ozonide übergeführt und die bei der Spaltung entstehenden Peroxyde durch Wasserdampf und Alkalilaugen in fettsaure Salze verwandelt. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden durch die Ozon-Behandlung nicht verändert.

Die Überführung von Kohlenwasserstoffen in Säuren bei Gegenwart von Katalysatoren hat Schaal²⁾ ausgeführt. Er bläst bei Anwesenheit von Alkalien die Kohlenwasserstoffe mit Luft und erhält dabei Seifen, die er auf verschiedene Weise weiterbehandelt.

Bergmann³⁾ hat kürzlich bei wochenlangem Durchleiten von Luft durch Paraffin bei 130—135° in Eisenkesseln eine braune, salbenartige Masse erhalten, die neben viel unverseifbarer Substanz nieder- und höhermolekulare gesättigte Fettsäuren enthielt. Er konnte neben Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure die Lignocerinsäure und wahrscheinlich eine Isopalmitinsäure isolieren.

Es war zu erwarten, daß unter Zuhilfenahme geeigneter Sauerstoff übertragender Katalysatoren diese Oxydation des Paraffins beschleunigt werden kann. Es hat sich gezeigt, daß Manganverbindungen — besonders zweckmäßig erweisen sich solche, die in den entstehenden Säuren unlöslich sind — diese Überführung des Paraffins in Säuren erheblich beschleunigen, so daß nach mehreren Stunden schon das Paraffin nur noch wenige Prozente Unverseifbares enthält. So gelingt diese Oxydation leicht mit Manganoxydul, Manganoxyd, Mangansilicat u. a. m. in zufriedenstellender Weise.

Auch Edelmetalle wirken beschleunigend; so wird Paraffin, mit geringen Mengen Osmiumsäure versetzt, in gleicher Weise, wie mit Mangansalzen rasch oxydiert. Sogar Netze von Platinmetallen befördern die Umwandlung. Über diese Versuche soll jedoch später berichtet werden.

Überraschenderweise habe ich gefunden, daß schon elementarer Sauerstoff ohne Katalysatoren genügt, um in kürzester Zeit die Kohlenwasserstoffe des Paraffins zu oxydieren. Leitet man reichlich Sauerstoff in feiner Verteilung bei 140—150° durch Paraffin, oder zerstäubt man Paraffin durch Sauerstoff, so setzt nach einiger Zeit die Oxydation ein, und es destilliert aus dem Reaktionsgefäß neben einer wäßrigen Flüssigkeit ein leichtflüssiges Öl in die Vorlagen ab; die letzten, barytwasserhaltigen Gefäße zeigen mit Beginn der Reaktion starke Trübungen durch gebildetes Kohlendioxyd.

¹⁾ Ch. Z. 1917, 117; B. 52, 65 [1919].

²⁾ D. R.-P. 32705.

³⁾ Z. Ang. 1918, 69.

Hemmt man nicht die Schnelligkeit der Oxydation durch Kühlung oder Verminderung der Sauerstoff-Zufuhr, so steigt die Temperatur unter heftiger Reaktion bis über 200°, und die Oxydation ist in 4—5 Stunden beendet.

Auch über diese interessanten Versuche kann ich erst später nähere Mitteilungen machen; es sei heute erwähnt, daß in qualitativer Hinsicht die entsprechenden Oxydationsprodukte die gleichen zu sein scheinen, wie die bei der Oxydation des Paraffins mit Sauerstoff und Katalysatoren erhaltenen, in quantitativer Beziehung dürften aber Unterschiede vorhanden sein.

Nachstehend werde ich über die Oxydationsprodukte des Paraffins berichten, die bei Anwendung von Mangan-Katalysatoren und Sauerstoff erhalten werden.

Die Schwierigkeit, besonders unter den derzeitigen Verhältnissen, die Untersuchung dieser Oxydationsprodukte rasch durchzuführen, zwingt mich, die Art des entstehenden, nicht flüchtigen Oxydationsprodukts kurz zu schildern und zuerst die Trennung und Isolierung der in den entstehenden Destillaten enthaltenen Verbindungen zu behandeln.

Zur Oxydation wird das mit geringen Mengen einer Manganverbindung versetzte Paraffin mit Sauerstoff bei 150° gut durchgerührt. Eine zu hohe Erwärmung, hervorgerufen durch die heftig einsetzende Reaktion läßt sich durch Kühlung vermeiden. Bei richtig durchgeführter Oxydation besitzt das nicht flüchtige, bezw. das im Reaktionsgefäß zurückgebliebene Oxydationsprodukt des Paraffins die nach gelb veränderte Farbe des Ausgangsmaterials, hat Schmalzconsistenz und erinnert im Geruch an die Fettsäuren des Kokosöls. Die Ausbeute beträgt meist 90—100%, die Verseifungszahl liegt zwischen 250—300, die Säurezahl bei 200, die Jodzahl zwischen 1 und 2.

Wasserunlösliche, petroläther-lösliche Fettsäuren sind 40—50%, petroläther-unlösliche Fettsäuren (»Oxysäuren«) 5—10%, unverseifbare Substanzen 3—10% neben wasserlöslichen und flüchtigen Säuren und anderen Verbindungen vorhanden. Die Alkalisalze der wasserunlöslichen Fettsäuren zeigen hohe Schaumkraft, auch die Salze der »Oxysäuren« schäumen.

Das bei der Oxydation entstehende Destillat, dessen Gesamtmenge ungefähr 25% des Ausgangsmaterials beträgt, trennt sich schon in der Vorlage in zwei Schichten, eine unten befindliche stark saure, wasserhelle und eine darauf schwimmende, blaßgelbe, ölige Flüssigkeit.

Die wäßrige Flüssigkeit enthält in der Hauptsache eine Lösung niedermolekularer Fettsäuren in Wasser. Zur Isolierung der entstan-

denen Oxydations- und Spaltprodukte wird die neutralisierte Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat riecht deutlich nach Aceton und gibt auch dessen Reaktionen; daneben sind noch Verbindungen mit alkoholischen Hydroxylgruppen vorhanden. Die neutralisierte Lösung wird nun angesäuert und mit Calciumchlorid versetzt; es scheidet sich eine ölige Schicht ab, die fraktioniert destilliert wird. Aus der bis 150° übergehenden Fraktion wurde Propionsäure, aus der zwischen 150—170° erhaltenen Buttersäure, aus der bei 170—210° gewonnenen Valeriansäure neben Capronsäure isoliert.

Die von der öligen Schicht getrennte Lösung wird im Wasserdampfstrom destilliert. Mit Quecksilberoxyd geschüttelt, filtriert und erhitzt, zeigt das Destillat durch starke Gasentwicklung und Abscheidung von Quecksilber Ameisensäure an. Mit Sodalösung versetzt, erhitzt und filtriert, gibt das Filtrat der Quecksilberoxyd-Behandlung die Reaktionen der Essigsäure.

Die ölige Flüssigkeit, die bei kurzem Stehen mit geringen Mengen Krystallen — vielleicht unveränderter, durch den Gasstrom mitgerissener Kohlenwasserstoff — durchsetzt ist, wird mit Lauge neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung enthält neben Alkoholen niedermolekulare Kohlenwasserstoffe, wenig höhermolekulare, außerdem noch nicht näher untersuchte Verbindungen verschiedenen Charakters.

Die neutralisierte Lösung wird angesäuert und die ausgeschiedenen Fettsäuren mit viel Wasser gewaschen. Die Fettsäuren werden fraktioniert destilliert. In den verschiedenen Fraktionen (200—275°) waren Capronsäure, eine Octylsäure (wahrscheinlich Caprylsäure), eine Nonylsäure und eine Decylsäure (wahrscheinlich Caprinsäure) vorhanden.

Die von den abgeschiedenen Fettsäuren abgelassene Lösung und die Waschwässer der Fettsäuren werden mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat scheidet eine ölige Schicht ab, die getrennt und destilliert wird, der Siedepunkt liegt zwischen 200—210°, es läßt sich Capronsäure nachweisen.

Das von der öligen Schicht befreite Destillat wird mit Chlorcalcium versetzt, die dadurch isolierte Fettsäure siedet zwischen 180—190° und enthält Valeriansäure.

Die oben beschriebene Oxydationsreaktion mit Sauerstoff und Manganverbindungen beschränkt sich nicht auf Paraffin; in ähnlicher Weise lassen sich Vaseline, Vaselineöle, Mineralöl-Destillate, Destillate aus Braunkohlenteeren, auch Schwerbenzine der Oxydation zugänglich machen. Die Reaktionsprodukte wechseln natürlich mit der Wahl der Ausgangsmaterialien.

Auch gesättigte Fettsäuren werden damit abgebaut, so ist die Oxydation der Stearinsäure unter Abspaltung ähnlicher Produkte, wie sie bei der Oxydation der Paraffine erhalten werden, leicht durchzuführen.

Versuche.

Das zur Oxydation verwendete Paraffin schmolz zwischen 50—51°, die Jodzahl war 1.

Untersuchung des wäßrigen Destillats.

Das Destillat wird mit Lauge neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Die übergelassene Flüssigkeit enthielt Aceton (Legalsche Probe, Jodoform-Reaktion nach Gunning, Überführung in Dibenzalacetone).

Der Rückstand wird angesäuert und mit Chlorcalcium versetzt; die abgeschiedenen Fettsäuren werden von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, in Äther aufgenommen, getrocknet, vom Äther befreit und fraktioniert. Aus der zwischen 135—145° übergelassenen Fraktion wurden geringe Mengen Propionsäure isoliert.

$C_3H_5O_2Ag$. Ber. Ag 59.6. Gef. Ag 59.9.

Zwischen 150—170° ging Buttersäure (neben etwas Valeriansäure) über. Nachweis durch die üblichen Reaktionen der Säure.

$C_4H_7O_2Na$. Ber. Na 20.9. Gef. Na 21.1.

Fraktion 170—210° lieferte neben Valeriansäure in der Hauptsache Capronsäure. Identifizierung durch das Zinksalz, Silbersalz und Natriumsalz.

$C_6H_{11}O_2Na$. Ber. Na 16.7. Gef. Na 17.0.

$C_6H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 48.4. Gef. Ag 48.1.

Die von der abgeschiedenen Fettsäure getrennte Lösung wird mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat zeigt die Reaktionen der Ameisensäure (Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung, von Sublimatlösung, Lösen von Quecksilberoxyd und Reduktion des Filtrats unter Kohlendioxyd-Entwicklung beim Erhitzen). Das durch Kochen mit Quecksilberoxyd von der Ameisensäure befreite Destillat wird mit Soda versetzt, erhitzt und filtriert. Neben wenig Propionsäure wurde Essigsäure (Nachweis durch Überführung in den Äthylester (Sdp.) und die üblichen Reaktionen) nachgewiesen.

Untersuchung des öligen Destillats.

Die ölige Schicht wird mit Lauge verseift und ausgeäthert. Die Salzlösung gibt, mit Säure versetzt, Ausscheidung von Fettsäuren, die

mit viel Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert werden.

A. Die abgeschiedenen Fettsäuren.

Durch mehrmalige Destillation der einzelnen Fraktionen konnten verschiedene Fettsäuren isoliert werden. In der Fraktion 200—220° wurde Capronsäure nachgewiesen (Zinksalz, Silber- und Natriumsalz).

$C_6H_{11}O_2Ag$ Ber. Ag 48.4. Gef. Ag 48.6.

$C_6H_{11}O_2Na$. Ber. Na 16.7. Gef. Na 16.8.

Aus der Fraktion 220—245° wurde eine Octylsäure isoliert. Trotz mehrmaliger fraktionierter Destillation konnten die Werte für diese Säure nicht genau erhalten werden; es scheint eine Verunreinigung mit einer höhermolekularen Säure, vielleicht $C_9H_{17}O_2$, vorzuliegen.

$C_8H_{15}O_2Ag$. Ber. Ag 43. Gef. Ag 42.3.

$C_8H_{15}O_2Na$. Ber. Na 13.8. Gef. Na 13.3.

Die Fraktion 245—265° erstarrt beim Abkühlen zum großen Teil; die zwischen 250—260° daraus erhaltene Fraktion ist der Analyse nach eine Nonylsäure, vielleicht Pelargonsäure.

$C_9H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 40.7. Gef. Ag 40.4.

$C_9H_{17}O_2Na$. Ber. Na 12.8. Gef. Na 12.6.

Die Fraktion 265—275° wird beim Abkühlen völlig fest. In der Hauptsache enthält sie eine Säure $C_{10}H_{20}O_2$, wahrscheinlich Caprinsäure, die Eigenschaften der verschiedenen, hergestellten Salze sprechen dafür.

$C_{10}H_{19}O_2Ag$. Ber. Ag 38.7. Gef. Ag 38.6.

$C_{10}H_{19}O_2Na$. Ber. Na 11.8. Gef. Na 11.7.

B. Das Säurewasser und die Waschwässer.

Diese werden mit Wasserdampf destilliert; das sich auf dem Destillat abscheidende Öl wird getrennt, in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Der Siedepunkt liegt zwischen 200—210°, durch fraktionierte Destillation läßt sich Capronsäure daraus gewinnen.

$C_6H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 48.4. Gef. Ag 48.8.

Das ölfreie Destillat scheidet, mit Chlorcalcium versetzt, eine bei 180—190° siedende Säure ab. Durch einmalige Destillation wird eine die Eigenschaften der Valeriansäure zeigende Säure erhalten.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.6. Gef. Ag 51.3.

Frl. H. Rheinheimer, die mich bei der Ausführung dieser Arbeit mit Eifer und Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Die Versuche werden fortgesetzt.