

Dodekahydro-reten,  $C_{18}H_{30}$ .

3 g Reten wurden mit 14 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.70) und 5 g rotem Phosphor in ein mit  $CO_2$  gefülltes Rohr eingeschlossen. Das Erhitzen wurde so geleitet, daß die Temperatur im Verlaufe von 4 Stdn. auf  $260-270^\circ$  stieg, bei welcher Temperatur das Rohr dann 10 Stdn. gehalten wurde. Mit dem Rohrinhalt verfuhr man wie oben. Das resultierende Öl destillierte unter 10 mm Druck bei  $148-150^\circ$  über. Das Destillat war eine wasserhelle Flüssigkeit, welche einen schwachen, angenehmen Geruch zeigte.

Die Analyse ergab, daß ein Dodekahydro-reten vorlag:

0.1824 g Sbst.: 0.5878 g  $CO_2$ , 0.1980 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{30}$ . Ber C 87.73, H 12.27.

Gef. » 87.88, » 12.16.

Die Mischbarkeit mit den schon mehrmals erwähnten Lösungsmitteln ist dieselbe wie bei den niederen Hydrierungsstufen. Gegen konz. Salpetersäure ist es auch in der Hitze sehr beständig. Von konz. Schwefelsäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur allmählich gelöst; es entsteht eine gelbe Farbe, die beim Erwärmen braungrün wird. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden.

Das Dodekahydro-reten hatte folgende physikalischen Konstanten: spez. Gew.  $d_4^{20} = 0.8985$ ;  $n_D^{20} = 1.48510$ .

Helsinki (Helsingfors), im März 1920.

### 223. D. Holde und H. Smelkus: III. Über Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren.

[Vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli 1920 von D. Holde.]

(Eingegangen am 31. August 1920.)

Anlässlich einer vor kurzem ausgesprochenen Anregung von Franz Fischer und Wilhelm Schneider<sup>1)</sup>, Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren an Stelle von Glyceridfetten als Speisefette zu benutzen, sofern sie wie die Glyceridfette vom Darm resorbierbar wären, wurde gezeigt, daß diese Frage vor 5 Jahren von Holde aufgeworfen und, was die Resorbierbarkeit der Anhydride anbetrifft, nach Versuchen im Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin usw. zunächst im bejahenden Sinne beantwortet werden konnte<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 53, 924 [1920].    <sup>2)</sup> Ch. Z. 44, 477 [1920]; Bio. Z. 108, 317 [1920].

Ölsäure-anhydride aus technischem Olein von Motard, sowie solche aus sog. Olinit-Fettsäuren, die aus einem gehärteten Tran stammten, wurden zu 95 bzw. 94.4%, also in sehr befriedigender Weise, vom Darm eines Hundes ausgenützt. Auch bei längerer Benutzung als Salatöl hat ein Anhydrid aus gut durch Vakuum-Destillation gereinigter Ölsäure aus Motard-Olein den Anforderungen an Geschmack und Schlüpfrigkeit genügt, während es bei der Benutzung zum Braten von Kartoffeln einen schärferen, auf etwas Zersetzung hindeutenden Geschmack annahm. Die Zersetzung konnte möglicherweise bei der höheren Temperatur durch den Wassergehalt der Kartoffeln begünstigt werden.

Da sich in der Literatur, abgesehen von den Angaben der Schmelzpunkte der einzelnen Anhydrid-Individuen und wenigen Andeutungen über die Löslichkeit, kaum Mitteilungen über weitere Eigenschaften der höheren Fettsäure-anhydride vorfinden, schien eine nähere Prüfung der letzteren und ihrer Herstellungsweise erwünscht. Immerhin liegen zwei Angaben vor, welche auf die mögliche Zersetzlichkeit der Anhydride mit Wasser und beim Erhitzen hinweisen. Nach Kraft und W. Rosiny<sup>1)</sup> nimmt das allerdings niedrig molekulare Heptylsäure-anhydrid, welches daher nur bedingt für den vorliegenden Fall der höhermolekularen Anhydride in Vergleich gezogen werden kann, aus der Luft langsam Feuchtigkeit auf unter Rückbildung von Heptylsäure. Aber schon Palmitinsäure-anhydrid,  $(C_{16}H_{31}O)_2O$ , ist im vollständigen Vakuum nicht mehr unzersetzt flüchtig, so daß vermutet werden kann, daß das oben erwähnte ungünstige Verhalten des als Salatöl, also in der Kälte genügenden Anhydrids aus Olein beim Braten, d. h. bei stärkerer Erhitzung, noch dazu bei Gegenwart von Wasser (aus den Kartoffeln stammend), auf Zersetzungen des Anhydrids beim Erhitzen zurückzuführen war<sup>2)</sup>.

Auch der Umstand, daß die aus Olinit- und Knochen-Fettsäuren aus den Natriumsalzen von anderer Seite mittels Phosgen hergestellten Anhydride, wie gezeigt wurde<sup>3)</sup>, einige Zeit nach ihrer Herstellung und nach einem Transport in heißer Jahreszeit einen Gehalt von etwa 19 bzw. 80% an freier Fettsäure aufwiesen, deutete auf die Möglichkeit leichter Zersetzlichkeit derartiger Produkte hin, obwohl allerdings die hier vorliegenden Anhydride von vornherein mißfarbig und unansehnlich waren, und es ja bekannt ist, daß auch mißfarbige Knochenfette oder sonstige nicht genügend reine Glyceridfette, aber

<sup>1)</sup> B. 33, 3576 [1900].

<sup>2)</sup> Eine Verallgemeinerung dieser Möglichkeit kann erst auf Grund weiterer Prüfungen dieser Frage erfolgen.

<sup>3)</sup> Bio. Z. 108, 317 [1920].

auch reine Palmfette usw. leicht zu sehr weitgehenden Zersetzungen in freie Fettsäure und Abbauprodukte des Glycerins neigen.

Eine weitere Bestätigung einer gewissen Zersetzlichkeit höherer Anhydride ergab sich bei Behandlung von Leinölsäure-anhydriden, welche nach Albitzky<sup>1)</sup> durch Erhitzen der Fettsäuren mit Essigsäure-anhydrid im Druckrohr bei 150—160° gewonnen worden waren, mit strömendem Wasserdampf, wobei die Anhydride in Sodalösung ganz löslich wurden.

Auch die Titration der Anhydride mit  $\frac{2}{10}$ -Natronlauge (alkoholisch), welche zur Bestimmung der Ausbeute bei der Herstellung nach Albitzky versucht wurde, ergab, wie schon kurz bemerkt wurde, eine leichte weitgehende Zersetzlichkeit, die allerdings, wie später gezeigt werden konnte, offenbar nur die Hälfte des Moleküls der reinen Anhydride in Anspruch zu nehmen schien. In dieser Hinsicht zeigt sich ein grundsätzlicher Unterschied der Anhydride gegenüber den Glyceriden, welche bei kürzerer Einwirkungsdauer alkoholischer  $\frac{2}{10}$ -Lauge nicht von dieser angegriffen werden<sup>2)</sup>. Infolge dieser Zersetzlichkeit durch ganz verdünnte alkoholische Laugen können auch die Ausbeute-Bestimmungen bei der Anhydrid-Herstellung nicht durch Titration mittels solcher Laugen ohne weiteres vorgenommen werden. Vielmehr müssen diese Feststellungen mittels Sodalösung erfolgen.

Die Löslichkeit der Anhydride von Ölsäure und Linolsäure in Alkohol wurde von Albitzky<sup>3)</sup> (Ölsäure), sowie von A. Grün und Schönfeld<sup>4)</sup> (Linolsäure) zur Abtrennung der Anhydride von den freien Fettsäuren, welche im Gegensatz zu den Anhydriden in starkem Alkohol leicht löslich sind, benutzt. Die letztgenannten Autoren stellten Linolsäure-anhydrid nach Albitzky her und trennten dieses von den unanhydriert gebliebenen freien Säuren durch Unlöslichkeit in einem Gemisch von absol. und 96-proz. Alkohol mit einer Ausbeute von 70% an Anhydriden ab. Albitzky hat das mit absolutem Alkohol vorgereinigte Ölsäure-anhydrid durch Umlösen in Äther bei starker Abkühlung weiter gereinigt und letzteres Reinigungsverfahren auch bei allen übrigen, von ihm mittels Essigsäure-anhydrids hergestellten Anhydriden höherer Fettsäuren angewandt, hat aber bei keiner seiner Herstellung Ausbeuten angegeben.

Obwohl die Siedepunkte der Anhydride nur von der Myristinsäure,  $C_{14}H_{28}O_2$ , abwärts mehrfach bestimmt sind und stets

<sup>1)</sup> *J.R.* 31, 103 [1899]; Michael Jemeljanof und H. Albitzky, Über Elaidinsäure-anhydrid, ebenda S. 106.

<sup>2)</sup> Bei längerer Angriffsdauer ist auch bei Zimmerwärme eine Möglichkeit der Umesterung gegeben.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> *Z. Ang.* 29, 47 [1916].

wesentlich höher (z. B. um 40–70°) liegen als diejenigen der zugehörigen Fettsäuren, kann man die letztere Beziehung auch für die Anhydride der höheren Fettsäuren annehmen und gleichzeitig, entsprechend den Angaben von Krafft und Rosiny über die leichte Zersetzlichkeit des Palmitinsäure-anhydrids im vollständigen Vakuum, voraussetzen, daß auch die übrigen Anhydride höher molekularer aliphatischer Fettsäuren, wie sie in den natürlichen Fetten vorkommen, ohne Zersetzung in freie Fettsäuren nicht destillierbar sind.

Dementsprechend war auch der Versuch, die Anhydride von den nicht anhydriert gebliebenen Fettsäuren durch Destillieren im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe zu trennen, vergeblich, weil sich die Anhydride zersetzten. Schon die Anhydride der Myristinsäure sind bezüglich ihres Siedepunktes mit der freien Fettsäure nur bei einem Destillationsdruck von 0 mm zu vergleichen.

Es verbleibt daher für die Ausbeute-Bestimmung bezw. Abtrennung der freien Fettsäuren von den Anhydriden zunächst nur die Trennung mit Sodalösung oder fester Soda oder mittels Alkohols. In letzterer Hinsicht stellte Holde neuerdings zwar fest, daß die freien Fettsäuren, z. B. von Leinöl oder Rüböl und auch Ölsäure noch in 72-vol.-proz. Alkohol löslich waren, während die reinen Anhydride naturgemäß darin kaum löslich waren, indessen konnten, wie dies schon kürzlich erwähnt wurde<sup>1)</sup>, auf diese Löslichkeitsunterschiede der Komponenten noch keine genügend scharfen Trennungen gegründet werden, weil sich bei Abtrennungsversuchen aus den Mischungen der Komponenten nachträglich wieder Lösungen der vorher scheinbar unlöslichen Anhydride zeigten. Weitere Untersuchungen werden darüber Aufschluß geben, inwieweit hier Löslichkeitsbeeinflussungen der Komponenten oder daneben etwaige Äthylester-Bildungen die Trennungen erschweren.

Bei Benutzung stärkerer, z. B. 96-vol.-proz. oder 85-proz. Alkohole wurde die Löslichkeit der Anhydride bei Gegenwart der freien Fettsäuren regelmäßig stark erhöht, so daß so eindeutige Trennungen, wie sie scheinbar von A. Grün und Schönfeld<sup>2)</sup> bei ihren Versuchen über Linolsäure anhydrid durch die Unlöslichkeit der Anhydride in 96-proz. Alkohol erzielt werden konnten, bei unseren Versuchen nicht gelangen.

### Versuche.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sind Anfang 1916 als Vororientierungen für die im Herbst 1919 von D. Holde in Gemeinschaft mit Fr. Ida Tacke wieder aufgenommenen Prüfungen der

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Frage der Herstellung und Eigenschaften der Anhydride höherer Fettsäuren (s. die auf S. 1898 folgende Abhandlung) ausgeführt worden. Als Material dienten für einen Teil der Versuche Leinöl-Fettsäuren, für die übrigen Versuche Olein von Motard, das für mehrere Anhydrisierungen nach Albitzky noch durch Vakuum-Destillation gereinigt wurde.

Zersetzlichkeit durch ungespannten Wasserdampf.

Je 28 g, 32.5 und 48 g reiner Leinöl-Fettsäuren wurden nach Albitzky mit je gleichen Teilen Essigsäure-anhydrid (5.5-faches der Theorie) im Einschlußrohr bei 150—160° 6 Stdn. erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden bei allen 3 Proben im Scheidetrichter mit strömendem Wasserdampf bis zum Verschwinden der sauren Reaktion im kondensierten Wasser auf Zusatz von Methylorange gewaschen<sup>1)</sup>. Die Proben lösten sich hierauf in verdünnter wäßriger Sodalösung völlig auf, schienen danach bis auf etwaige Mengen Anhydrid, die sich vielleicht in den aus den freien Fettsäuren gebildeten Seifenlösungen gelöst haben konnten, in der Hauptsache in freie Fettsäuren übergegangen zu sein.

Von der ersten Probe wurden 25.75 g in Petroläther-Lösung mit einem kleinem Überschuß (1680 ccm) von  $\frac{2}{10}$ -alkoholischer Natronlauge (Theorie 1655 ccm) kalt geschüttelt. Es ergab sich nach dem Auswaschen der Petroläther-Lösung mit 50-proz. Alkohol zwecks Fortnahme der gebildeten Alkaliseifen ein in Petroläther verbliebener dünnflüssiger, öliges Rückstand von 3.5 g, so daß nur noch 13.6% des ursprünglichen Anhydrids bei der Behandlung desselben mit strömendem Dampf und darauf folgendem Einwirkenlassen von  $\frac{2}{10}$ -alkoholischer Lauge als Anhydrid oder Äthylester (?) zurückblieben.

Über die Bildung von Äthylestern aus Anhydriden bei der Einwirkung von sehr verdünnten alkoholischen Laugen wird weiter unten und in der folgenden Arbeit berichtet werden.

Verhalten der Roh-Anhydride aus Ölsäure gegen  $\frac{2}{10}$ -  
und  $\frac{2}{10}$ -alkoholische Lauge.

Anhydrid-Herstellung 1: 40 g Olein (Motard) wurden mit 43.5 g Essigsäure anhydrid 4—5 Stdn. bei 150—160° im Einschlußrohr

<sup>1)</sup> Wiederholt wurde bei späteren Anhydrisierungen beobachtet, daß selbst sehr langes Auswaschen der Rohanhydride mit warmem Wasser nicht zum Verschwinden der Methylorange-Reaktion führte, weil offenbar wasserlösliche Abbauprodukte der zur Anhydrisierung benutzten höheren ungesättigten Fettsäuren auf das Methylorange einwirkten. In solchen Fällen wurde alsdann das Ausbleiben der Eisenchlorid-Reaktion auf Essigsäure als Kriterium für die genügende Auswaschung der letzteren benutzt.

erhitzt. Vom Reaktionsprodukt wurden Essigsäure-anhydrid und gebildete Essigsäure im Vakuum (15—20 mm), bis der Dampf 125° zeigte, abdestilliert. Eine wäßrige Ausschüttelung des Rückstandes reagierte nicht mehr gegen Methylorange.

Der in Benzol-Alkohol gelöste ölige, gelbe Rückstand zeigte beim Titrieren mit  $\frac{1}{20}$  alkohol. Natronlauge (Alkohol etwa 96-proz.) anfänglich schnelles, aber bei fortgesetztem Zusatz der Lauge immer langsamerem Verschwinden der Phenol-phthalein-Rotfärbung, so daß die Ergebnisse der Wiederholungsversuche zunächst infolge mangelnder Übung merklich differierten:

0.779 g	verbrauchen	39 cem	Lauge	—	scheinbar	—	70%	freie	Ölsäure.
0.4899 g	»	22 cem	»	—	»	»	63.5%	»	»

Ölsäure-anhydrid-Herstellung 2: 100 g blaßgelber Ölsäure, welche durch 3-malige Vakuum-Destillation von Olein (Motard) bei 9—10 mm Druck und Dampftemperatur von 225—233° gewonnen worden waren<sup>1)</sup>, wurden etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. am Rückflußkühler bei 150—160° mit 20 g Essigsäure-anhydrid, d. h. dem 1.1-fachen der Theorie (564 g Ölsäure gebrauchen theoretisch 120 g Essigsäure-anhydrid, Albitzky benutzt also im Druckrohr die 5.5-fache Menge der Theorie an Anhydrid) erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie bei Herstellung 1 durch Vakuum-Destillation von den zugesetzten bezw. bei der Reaktion gebildeten Reagenzien gereinigt.

1.776 g des Rohanhydrids verbrauchen 43 cem  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Natronlauge (Faktor 0.101), entspr. scheinbar 62.5% freier Ölsäure.

Ölsäure-anhydrid-Herstellung 3: Die zur Anhydrisierung benutzte Ölsäure wurde durch zweimalige Vakuum-Destillation von Olein (Motard) bei 9—10 mm Druck und 215—255° Dampftemperatur gewonnen.

Die Säure selbst verbrauchte auf 1.7178 g Sbst. beim Titrieren in benzol-alkohol. Lösung 60.2 cem der obigen  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Natronlauge, entspr. 100% freier Ölsäure (etwas freie Stearin- und Palmitinsäure enthaltend, wie die Siedeanalyse zeigte).

150 g dieser blaßgelben Ölsäure wurden 3—4 Stdn. am Rückflußkühler bei 150—155° mit 75 g, also der 2.8-fachen theoretischen Menge Essigsäure-anhydrid erhitzt. Das mit ca. 4 g bei 105° getrockneter Tierkohle versetzte Reaktionsprodukt wurde im Vakuum bei 18—25 mm Druck bis zur Dampftemperatur 105° von Essigsäure und deren Anhydrid befreit. Der filtrierte blaßgelbe ölige Destillationsrückstand ergab beim Titrieren mit obiger  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Lauge folgende Werte:

2.9750 g	Sbst. vorbr.	57 cem	Lauge	—	scheinbar	55 .%	freie	Ölsäure.
1.8525 g	»	36.5 cem	»	—	»	56.3 %	»	»

<sup>1)</sup> Reine Ölsäure siedet unter 15 mm bei 232°.

Beim Verdünnen der titrierten Flüssigkeit des ersten Versuchs (2.975 g) mit Wasser, bis der Alkohol 50-proz. wurde, konnten aus der mit Petrol-äther versetzten benzolischen Lösung 1.240 g eines ganz leichtflüssigen, esterartig riechenden Öls erhalten werden, das auch im Gegensatz zu Ölsäure-anhydrid bei niederer Zimmerwärme wie Ölsäure-äthylester klarflüssig blieb und letzteren Ester dargestellt haben dürfte. Theoretisch hätte die Menge dieses Esters, wenn die später näher festgestellte hälftige Umsetzung des Anhydrids beim Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -alkoholischer Lauge in Äthylester und Natronseife zugrunde gelegt würde, im vorliegenden Falle statt 1.240 g ca. 1.70 g betragen müssen; aber einerseits handelte es sich hier nur um einen beiläufigen Vorversuch, andererseits ist mit der stärkeren Verdampfungsmöglichkeit des Äthylesters beim Abdampfen des Petroläthers und Benzols auf dem Wasserbade zu rechnen, so daß erst die genauere Versuchsmethodik zur Ermittlung schärferer Ergebnisse im Sinne der vermuteten Theorie zu ermitteln war.

Anhydride aus Olinit-Fettsäuren: Nach Mitteilungen von A. Grün, von dem diese Anhydride stammten, hatten die letzteren bezeichnenderweise auch ihm beim Titrieren in Benzol, Toluol oder Xylol mit alkoholischer Lauge und Phenol-phthalein über 50% freier Fettsäure vorgetäuscht<sup>1)</sup>, obwohl nach der Herstellung aus völlig wasserfreien Substanzen (aus Phosgen und Kaliumsalzen der Fettsäuren) eine vorangehende Hydrolyse der Anhydride ausgeschlossen schien.

Die Prüfung der Anhydride ergab uns folgende Werte:

Versuch 1: 0.8892 g Sbst., mit 50 ccm 60-gew.-proz. Alkohol geschüttelt, verbrauchen 20.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge — scheinbar 64.4% freie (Indicator Phenol-phthalein) Ölsäure.

Versuch 2: (Indicator, wie bei 3, Alkaliblau 6 B von Meister, Lucius und Brüning): In 40 ccm Benzol Alkohol-Lösung verbrauchen 1.252 g Sbst. 30.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge, entsprechend scheinbar 69.2% freier Ölsäure.

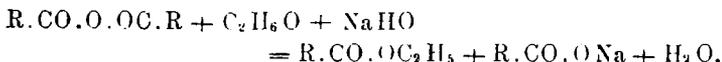
Versuch 3: wie bei Versuch 1 mit 50 ccm 60-proz. Alkohol geschüttelt, verbrauchen 1.0718 g Sbst. 24.1—24.5 ccm Lauge = 64.1—64.5% freie Ölsäure.

#### Schlußfolgerungen zu vorstehenden Versuchen:

Die Ausbeuten bei der Anhydrisierung mittels Essigsäure-anhydrids lassen sich nicht durch Titration der Anhydride mit  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{20}$ -Lauge ermitteln, weil hierbei, wie später noch sicherer festgestellt wurde, eine zwar nicht momentan, aber allmählich verlaufende hälftige Um-

<sup>1)</sup> Reines Ölsäure-anhydrid würde bei der in nachfolgender Formel dargestellten hälftigen Umsetzung mit  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Lauge 51.7% Ölsäure in freiem Zustande vortäuschen.

esterung der Anhydride nach folgender Formel stattzufinden schien:



Die von Albitzky zur Anhydrierung benutzte, sehr große Menge Essigsäure-anhydrid (5.5-faches der Theorie) dürfte unnötig sein. Dies bestätigten sowohl die im Folgenden beschriebenen Löslichkeitsbestimmungen im Alkohol wie auch genauere Ausbeute-Ermittlungen unter Ansschüttelung der nicht anhydriert gebliebenen Fettsäuren mittels Sodalösung (s. folgende Abhandlung).

#### Löslichkeitsversuche mit Ölsäure-Roh-anhydriden in Alkohol.

Nachstehende Versuche über die Löslichkeit der Rohanhydride in Alkohol bei Zimmerwärme wurden an den von Essigsäure-anhydrid und Essigsäure durch Vakuum-Destillation befreiten Rohanhydriden 1—3 ausgeführt, aus denen die nicht anhydriert gebliebenen Fettsäuren noch nicht entfernt worden waren.

##### Ölsäure-anhydrid 1:

- a) 3 ccm. mit 3 ccm 96-vol.-proz. Alkohol im Meßzylinder geschüttelt, verändern ihr Volumen nicht merkbar.
- b) 2 ccm Anhydrid, mit 3 ccm rohem Olein (Motard), d. h. freier Ölsäure und 5 Vol. dieses Alkohols geschüttelt, geben homogene Lösung.
- c) 1.5 ccm Anhydrid, mit 0.5 ccm Olein und 2 ccm 96.-vol.-proz. Alkohol geschüttelt, geben eine untere unlösliche Schicht von 2.5 ccm, so daß eine erhebliche gegenseitige Löslichkeit der Komponenten bei Gegenwart größerer Mengen Ölsäure stattfindet.

##### Ölsäure-anhydrid 2 (1.1-faches der Theorie an Essigsäure-anhydrid und Rückflußkühler):

- a) 3.1 ccm Rohanhydrid vermehren beim Schütteln mit 3 ccm 96-vol.-proz. Alkohol ihr Volumen um 0.3 ccm und werden bei weiterem 2-tägigem Stehen mit der darüber befindlichen Lösung in letzterer völlig löslich.
- b) 1 ccm der vorher abgetrennten alkoholischen Lösung gab bei Eindampfen 0.198 g Rückstand, welcher beim Titriren 5.6 ccm  $\frac{n}{10}$ -Lauge verbrauchte, entsprechend einem scheinbaren Gehalt von 81.3% freier Ölsäure, d. h. 18.8% freie Fettsäure mehr als im Rohanhydrid (62.5%). In Lösung gegangen waren 22% des Rohanhydrids.

##### Löslichkeit in 85-gew.-proz. Alkohol:

- a) 3 ccm Rohanhydrid vermehren zwar beim Schütteln mit 3 ccm Alkohol ihr Volumen um 0.25 ccm, die alkoholische Lösung ist aber farblos und enthält in 1 ccm nur 0.092 g, in 3 ccm 0.276 g Anhydrid, d. h. es lösten sich nur etwa 9% des Rohanhydrids im Alkohol auf.

b) 0.2038 g Eindampfungsrückstand aus der alkoholischen Lösung verbrauchen 6.76 ccm alkoh.  $\frac{1}{10}$ -Lauge, entspr. 95.5%<sub>0</sub> scheinbarem Gehalt an freier Ölsäure.

c) Nach Abziehen der alkoholischen Lösung von dem Anhydrid und nochmaligem Schütteln des letzteren mit 3 ccm 85-proz. Alkohol verbrauchen 0.3236 g Sbst., die in 2.8 ccm Alkohol gelöst sind, 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -alkoh. Lauge, entspr. 89%<sub>0</sub> scheinbarem Gehalt an freier Ölsäure.

Anhydrid 3 (2.8-fache der Theorie an Essigsäure-anhydrid und Rückflußkühler):

a) 2.5 ccm Rohanhydrid, mit dem gleichen Vol. 85-gew.-proz. Alkohol geschüttelt, vermehren ihr Vol. um 0.2 ccm.

b) 2.1 ccm der Lösung geben 0.0725 g Eindampfungsrückstand. d. h. es gingen nur 3.8%<sub>0</sub> des Rohanhydrids in Lösung. Der Rückstand verbraucht 2.25 ccm  $\frac{1}{10}$  alkoh. Lauge, entspr. 89%<sub>0</sub> freier Ölsäure.

Schlußfolgerungen zu den Löslichkeitsversuchen.

Für die Beeinflussung der Löslichkeit durch die Gegenwart freier Fettsäuren gilt bei den Anhydriden dasselbe, wie dies früher J. David-son<sup>1)</sup> für die Glyceridfette festgestellt hatte.

Verhalten der Ölsäure-anhydride bei der Vakuum-Destillation.

20 g des Roh-anhydrids der Herstellung 2 wurden bei 10—11 mm Druck destilliert. Die Temperatur stieg bald auf 225—250° (Ölsäure siedet unter 15 mm bei 232°), wobei das Überdestillieren tropfen- und stoßweise stattfand, bei weiterem Destillieren stieg die Temperatur unter stetigerem Überdestillieren der Flüssigkeit auf 270—280°, weiterhin auf 300°. Das gelb gefärbte Destillat löste sich aber schon bei Zimmerwärme glatt in 96-vol.-proz. Alkohol, enthielt mithin reichliche Mengen durch Zersetzung des Anhydrids beim Destillieren gebildete freie Ölsäure.

Schlußfolgerung: Die Vakuum-Destillation ist zur Reinigung des Rohanhydrids von freier Ölsäure ungeeignet. Dies dürfte auch für die übrigen Anhydride der hochmolekularen Fettsäuren nach den von Krafft und Rosiny bei der Destillation von Palmitinsäure im vollständigen Vakuum gemachten Feststellungen zutreffen, weshalb die späteren Abtrennungen der freien Fettsäuren aus den Rohanhydriden (s. die folgende Abhandlung) nur mit fester Soda oder wäßriger Soda-lösung vorgenommen wurden.

Vorstehende Versuche wurden im Jahre 1916 im Staatlichen Materialprüfungsamt ausgeführt.

<sup>1)</sup> Chem. Umschau 22, 11 [1915].