

## 224. D. Holde und Ida Tacke:

## IV. Über die Anhydride höherer aliphatischer Fettsäuren.

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

(Eingegangen am 31. August 1920.)

Über die Herstellung von Anhydriden höherer aliphatischer Fettsäuren hat anscheinend zuerst Villier<sup>1)</sup> berichtet, welcher, wie später Krafft und Rosiny<sup>2)</sup>, die Anhydride aus den Natriumsalzen der Fettsäuren durch Erhitzen mit den Säurechloriden herstellte. Beckmann<sup>3)</sup> stellte Stearinsäure-anhydrid aus Natriumstearat und Phosphoroxchlorid dar und fand den Schmelzpunkt zu 72° (Stearin 71.6°). Villier fand den Schmelzpunkt von Palmitinsäure-anhydrid zu 64°, Krafft und Rosiny fanden ihn so hoch wie bei Palmitinsäure (62°, Palmitin 63—65°). Danach scheint der von Albitzky ermittelte Schmelzpunkt des Palmitinsäure-anhydrids 55—56° zu niedrig zu sein; auch der von ihm gefundene Schmelzpunkt von Stearinsäure-anhydrid 71—77° scheint angesichts der schärferen Zahl von Beckmann korrekturbedürftig zu sein.

Alles in allem dürften die Anhydride der hochmolekularen festen Säuren, wenn man die unsicher erscheinenden Angaben Albitzky's herausläßt, etwa so hoch schmelzen wie die entsprechenden Triglyceride und ein wenig höher als die entsprechenden Fettsäuren. Laurinsäure-anhydrid aber schmilzt niedriger als die Säure und deren Glycerid.

Dagegen schmelzen die Anhydride der ungesättigten hochmolekularen Ölsäure, Elaidin- und Erucasäure nach Albitzky teilweise wesentlich höher als die entsprechenden Säuren und deren Glyceride. Z. B. hat das Anhydrid der Ölsäure den Schmp. 22—24°, der Elaidinsäure 49—51.5° (Elaidinsäure selbst 51°), Anhydrid der Erucasäure Schmp. 47—50° (Erucasäure selbst 34°).

Abweichend von diesen Angaben haben Reimer und Will<sup>4)</sup>, welche die Anhydride von Eruca- und Brassidinsäure durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Fettsäuren herstellten (Phosphor-pentachlorid ergab ölige, nicht einheitliche Substanzen), Erucasäure-anhydrid als bei Zimmerwärme öligem, erst in der Kälte blättrig krystallisierenden Körper und Brassidinsäure-anhydrid als ein beim Erkalten erstarrendes Öl erhalten, das aus Alkohol in glänzenden, bei 28—29° schmelzenden Tafeln krystallisierte (Schmelzpunkt der Brassidinsäure 65°). Aus den Anhydriden stellten sie die sehr

1) B. 9, 1932 [1876].

2) B. 33, 3576 [1900].

3) J. pr. [2] 55, 17.

4) B. 19, 3320 [1886].

hoch schmelzenden Amide und Anilide her. Das Amid der Eruca-säure schmilzt bei 84°, das der Brassidinsäure bei 90°. Die Anilide schmelzen bei 55 bezw. 78°.

Das von Albitzky und Jemeljanof<sup>1)</sup> aus Elaidinsäure-anhydrid hergestellte Amid schmilzt bei 76—78°.

Es liegen mithin auch sehr große Differenzen zwischen den Schmelzpunkten des Eruca-säure-anhydrids bei Albitzky, Reimer und Will vor. Die Differenzen dürften im vorliegenden Falle wohl auf Überschmelzungserscheinungen bei Reimer und Will infolge ungenügender Reinheit der Substanzen zurückzuführen sein.

Albitzky hat absichtlich die Herstellung der Anhydride mit Phosphorchlorid oder Phosphoroxychlorid wegen des störenden Einflusses der gebildeten Salzsäure unterlassen und die direkte Anhydrierung der Fettsäuren mittels Essigsäure-anhydrids vorgenommen, dessen Überschuß er nebst der bei der Reaktion gebildeten Essigsäure mit warmem Wasser auswusch.

Mit vorstehend wiedergegebenen Angaben über die Herstellung und Eigenschaften der Anhydride der höheren aliphatischen Fettsäuren dürfte deren Kenntnis erschöpft sein.

Die bestehenden Widersprüche behalten wir uns vor, später aufzuklären. Gänzlich fehlen Angaben über Ausbeuten bei der Herstellung, über Verhalten gegen sehr verdünnte alkoholische Laugen, über spez. Gewichte, Brechungskoeffizienten, Oberflächenspannung und Viskositäten der flüssigen Anhydride. Mangelhaft sind die Löslichkeitsangaben und diejenigen über die Zersetzlichkeit im Vergleich zu den Glyceriden durch Wasser, Dampf usw.

Gar keine Angaben enthält die Literatur über die aus den Gesamtfettsäuren der einzelnen Fette gewonnenen Anhydride, deren Vergleich mit den natürlichen Fetten in Rücksicht auf die eingangs der voranstehenden Abhandlung erörterte Möglichkeit des Ersatzes der Glyceridfette für Speisezwecke usw. von Wichtigkeit sein könnte. Da für derartige Zwecke die Gewinnung der einzelnen Fettsäure-anhydrid-Individuen wegen deren sehr großer Kostspieligkeit ganz außer Betracht liegt, haben wir uns zunächst den aus den natürlichen Fetten abgeschiedenen Fettsäuregemischen als Ausgangsmaterialien für die Anhydride zugewandt und an diesen das Studium der aufgeworfenen Fragen begonnen. Die erzielten Ergebnisse besitzen in den wichtigsten Punkten, wie z. B. Ausbeuten, Zersetzlichkeit durch sehr verdünnte alkoholische Laugen, optische Eigenschaften usw. Gültigkeit für die Anhydride überhaupt, bezw. lassen sich mit uuerheblichen

<sup>1)</sup> Ж. 31, 108 [1899].

Modifikationen auf die Individuen übertragen, deren Einzelstudium weiter verfolgt werden soll.

#### Darstellung der Anhydride.

Zur Darstellung der Anhydride wurde zunächst das Verfahren von Albitzky<sup>1)</sup>, jedoch meistens ein wesentlich geringerer Überschuß an Essigsäure-anhydrid benutzt, wie ihn Albitzky anwendete. Es zeigte sich, daß hierdurch die Ausbeuten, wenn man auf einen Überschuß vom 3.5-fachen der Theorie herabgeht, nicht verringert werden und noch bis 83.5 % betragen; wahrscheinlich dürfte mit dem Überschuß an Essigsäure anhydrid noch erheblich weiter herabgegangen werden können. Ebenso kann man aus den in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Herstellungsversuchen, bei denen nur am Rückflußkühler gearbeitet wurde, nach den Titrationsergebnissen und den Alkohol-Löslichkeiten schließen, daß sich das Anhydrisieren im Einschlußrohr möglicherweise auch wird umgehen lassen. Albitzky hat den Überschuß an Reagenzien nach der Anhydrisierung mit warmem Wasser ausgewaschen. Wir haben, weil dieses Auswaschen zu lange dauerte, die überschüssig verbliebenen Reagenzien im Vakuum abdestilliert und den etwa noch zurückgebliebenen Rest der Reagenzien bei der folgenden Herauslösung der unverestert gebliebenen freien Fettsäuren mit fester gepulverter Soda oder 5-proz. Sodalösung mitentfernt. Ein Versuch, 80-proz. Alkohol zur Abtrennung der freien Fettsäuren zu benutzen, führte zu einem Produkt mit zu niedrigem Molekulargewicht, weshalb zunächst die Trennung mittels Alkohols aufgegeben wurde.

Selbst die Reinigung der Anhydride der festen und flüssigen Fettsäuren durch ihre Schwerlöslichkeit in Äther bei Zimmerwärme (für hochschmelzende Anhydride) oder in der Kälte (für Ölsäure-anhydrid), wie sie Albitzky benutzte, scheint oft nicht sehr befriedigend verlaufen zu sein; da die Schmelzpunkte Albitzkys stark schwanken und von denjenigen anderer Autoren auch erheblich abweichen, und weil er dementsprechend auf diese Trennungsmethode keine näheren Ausbeute Bestimmungen gründen konnte. Seine Anhydride sind auch nicht durch Molekulargewichts-Bestimmungen, sondern nur durch Elementaranalyse gekennzeichnet, welche z. B. beim Ölsäure-anhydrid um 1 % gegenüber der Theorie differieren und obendrein im Vergleich zu den Molekulargewichts-Bestimmungen wegen der geringen Unterschiede der Elementaranalysen zwischen Anhydrid und freier Fettsäure wenig zur scharfen Kennzeichnung der Reinheit der Anhydride geeignet sind.

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

Die im Nachfolgenden mitgeteilten Molekulargewichte der mit Soda gereinigten Anhydride stimmen mit der Theorie gut überein und geben daher ein gutes Kriterium für die Zweckmäßigkeit der Darstellung

#### Eigenschaften der Anhydride.

Es wurden zunächst nur die Fettsäuren flüssiger Fette wie Leinöl, Rüböl und Olein (Motard) anhydriert.

##### 1. Konsistenz, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit.

Entsprechend der von Albitzky festgestellten, wesentlich höheren Schmelzbarkeit der Anhydride der ungesättigten höheren Fettsäuren (Erucasäure und Öl-säure) im Vergleich zu den Glyceriden zeigten die von uns hergestellten Anhydride der Fettsäuren der genannten flüssigen Fette bei Zimmerwärme (18°) salbenartige oder halbflüssige, teilweise, z. B. bei Rüböl krystallinische Beschaffenheit, bei höherer Zimmerwärme aber wurden sie flüssig (z. B. bei 23°).

Die Anhydrierung erhöht mithin den Schmelzpunkt der flüssigen Fette, was unter Umständen, insbesondere, wenn man noch eine weitere Schmelzpunktserhöhung durch Hydrierung vornimmt, für die Benutzung der Anhydride zu Speisefetten von Wichtigkeit sein kann.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Anhydride der flüssigen Fette im Gegensatz zu den Äthylestern der flüssigen Fettsäuren im geschmolzenen Zustand die gleiche viskos-ölige Konsistenz und Schwerflüchtigkeit zeigen wie die Glyceridfette, während die Äthylester dieser Säuren sehr leichtflüssig und leichter verdampfbar sind. Genauere Viskositätsbestimmungen auf dem Capillar-Viskosimeter werden noch ausgeführt werden. Die schwere Flüchtigkeit ist dadurch bedingt, daß die Anhydrierung, wie oben gezeigt wurde, bei den hochmolekularen Fettsäuren eine erhebliche Erhöhung des Siedepunktes mit sich bringt, so daß die Anhydride selbst im hohen Vakuum ohne Zersetzung nicht flüchtig sind.

##### 2. Der Brechungskoeffizient

der Anhydride entspricht nahezu demjenigen der Glyceride und ist höher als bei den nicht anhydrierten Fettsäuren. Der Unterschied ist annähernd so groß wie zwischen den Glyceriden und den Fettsäuren. Auch hierin zeigt sich die große Ähnlichkeit der physikalischen Struktur zwischen flüssigen Glyceriden und Anhydriden.

##### 3. Die Zeretzlichkeit mit verdünnten alkoholischen Laugen.

Die in der voranstehenden Abhandlung geäußerte Vermutung, daß die Anhydride durch Einwirkung alkoholischer  $\frac{2}{10}$ - oder

noch verdünnterer alkoholischer Lauge hälftig zu Äthylestern und Alkalisalzen des zweiten Säurerestes umgesetzt werden, entsprechend der dort angegebenen Formel, wurde sowohl durch das Titrationsergebnis wie auch durch die nähere Charakterisierung der Titrationsprodukte nach ihren Eigenschaften und Mengen bei reinen Leinöl-Fettsäure-anhydriden bestätigt. Es wurde ziemlich genau die Hälfte derjenigen Menge Alkali verbraucht, welche dem Verseifungsäquivalent des ganzen Anhydrid Moleküls theoretisch entsprach, und die bei diesem genügend scharf zu treffenden Titrationspunkt abgesetzten Mengen unverseiftes Öl entsprachen nach ihrer Löslichkeit, Konsistenz, Alkohol-Reaktion und Gewicht den Äthylestern, ebenso wie die aus der gebildeten Seifenlösung abgesetzten Fettsäuren in ihrer Menge annähernd den theoretischen Mengen im Sinne der hälftigen Umsetzung entsprachen.

#### 4. Verseifungs-Äquivalente.

Auch durch die Bestimmung der sogen. Verseifungszahl des gesamten Anhydrids durch Kochen mit  $\frac{1}{2}$ -alkoholischem Kali und Rücktitration des Überschusses wurde die Reinheit der Anhydride der Leinöl Fettsäuren im Einklang mit der Theorie bestätigt.

#### 5. Prüfung auf gemischte, Essigsäure-Reste enthaltende Anhydride.

Obwohl die Molekulargewichte der mit Soda gereinigten Leinölsäure-anhydride bereits gegen die etwaige Anwesenheit von gemischten, den Essigsäurerest enthaltenden Anhydriden sprachen, wurde dennoch in Rücksicht auf die Arbeit Autenrieths<sup>1)</sup> über die Bildung gemischter Anhydride aus Capronsäure, Valeriansäure usw. und Essigsäure-anhydrid auf Gegenwart des Essigsäurerestes in den Leinölsäure-anhydriden geprüft. Hierzu wurde die Kakodylprobe an dem verseiften Anhydrid und an den neutralisierten flüchtigen Säuren angesetzt, welche aus den mit Mineralsäure zersetzten Seifen mit Dampf abgetrieben worden waren. Das Ergebnis war negativ.

### Versuche.

#### Ausgangsprodukt.

Leinöl, gesandt von der Firma A. Tacke, Lackhausen, dessen Prüfung folgende Kennzahlen ergab:

<sup>1)</sup> B 20, 3187 [1887]. Autenrieth erhitzte die Fettsäure  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. mit der 2—3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und fand bei Buttersäure, Capronsäure und Valeriansäure, daß die Ausbeute an gemischten Anhydriden mit dem Kohlenstoff der benutzten Fettsäure steigt.

1.3892 g Sbst. verbrauchen zur Verseifung 9.5 ccm  $\frac{1}{2}$ -alkohol. Kalilauge, entsprechend einer Verseifungszahl 191.5 (reine Leinöle 188—192).

Bei der Jodzahl-Ermittlung nach Winkler (Reagens Kaliumbromid-Bromat-Lösung) verbrauchen 0.3003 g Sbst. eine 7.8 ccm Thiosulfat-Lösung entsprechende Halogenmenge (1 ccm Thiosulfat = 0.011973 g Jod) Mithin Jodzahl des Leinöls 170.2 (reine Leinöle 171—191°).

Brechungskoeffizient  $n_{20} = 1.4812$  (reine Leinöle 1.481—1.487).

Das Ausgangsprodukt war hiernach reines Leinöl. Aus ihm wurden in bekannter Weise die Fettsäuren abgeschieden und zu den folgenden Anhydrisierungen benutzt.

Anhydrisierung 1: 40 g Fettsäuren mit gleichen Teilen Essigsäure-anhydrid 6—7 Stdn. im Einschlußrohr auf 150—160° erhitzt. Nach Abdestillieren des Reagens-Überschusses im Vakuum stellte das Rohanhydrid bei 18° eine in der Hauptmasse ölige, z. T. krystallinische Masse von braungelber Farbe dar.

Von diesem Produkt, dessen Menge 38 g betrug, wurden 9 g mit 100 ccm 5-proz. Sodalösung und Äther durchgeschüttelt. Aus der nach 2-tägigem Stehen genügend klar abgetrennten ätherischen Schicht wurden 5.7 g, d. h. rd. 63% eines gelben, zum geringen Teil bei 18° erstarrten Öles erhalten. Diese hellere Farbe der Anhydride gegenüber dem noch freie Fettsäure enthaltenden Rohanhydrid kehrte auch bei den folgenden Herstellungen wieder.

Anhydrisierung 2: 30 g Leinöl-Fettsäuren mit 20 g Essigsäure-anhydrid wie bei 1. behandelt. 28 g des von den überschüssigen Reagenzien durch Vakuum-Destillation befreiten Rohanhydrids wurden mit kalzinierter Soda in trockenem Äther 40 Min. geschüttelt.

Aus einem Teil des Abdampfungsrückstandes der filtrierten ätherischen Lösung (4.6 g) wurde eine Probe zur Molekulargewichts-Bestimmung entnommen (K für Benzol betrug 53):

0.2810 g Sbst. erniedrigen den Erstarrungspunkt von 22 g Benzol um 0.127° und 0.2865 g um 0.13°.

Mol.-Gew. Ber. 542.7 (für Linolsäure-anhydrid). Gef. 533.1, 531.

(Da Leinöl-Fettsäuren zu 25—35% aus Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , zu 35—45% aus Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$ , zu 15—20% aus Ölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  und 8—9% gesättigter Säure  $C_{14}H_{28}O_2$  —  $C_{20}H_{40}O_2$  bestehen, kann man für das mittlere Molekulargewicht die Formel  $C_{18}H_{40}O_2$  benutzen.)

Die Hauptmenge der ätherischen Lösung der mit Soda behandelten Anhydride wurde zur Prüfung auf etwa gelöste Natronseifen mit 50 proz. Alkohol gewaschen. Die Waschung hinterließ indessen beim Abdampfen keinen Rückstand, so daß keine Seifen gelöst waren. Die erhaltenen Anhydride waren aber nicht einwandfrei.

Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurden 18 g Anhydrid erhalten, mit dem folgende Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol ( $K = 48.3$ ) ausgeführt wurden.

0.6962 g Sbst. erniedrigen den Erstarrungspunkt von 22.1 g Benzol um  $0.415^\circ$  und 0.4174 g um  $0.255^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 542.7 Gef. 366.6, 357.5.

Die Ausbeute an reinem Anhydrid war hier demnach zweifelhaft.

Anhydrid-Herstellung 3: 35 g Leinöl-Fettsäuren mit 25 g Essigsäureanhydrid wie oben 7 Stdn. behandelt und von Reagenzien befreit. Rohanhydrid dunkel, bei  $20^\circ$  flüssig, Menge 34 g.

Das Produkt wird wie bei 2. mit 10 Tln. kalzinierter Soda in ätherischer Lösung behandelt, der Äther im  $\text{CO}_2$ -Strom, zuletzt im Vakuum vertrieben. Rückstand 30 g, wesentlich heller, bei  $20^\circ$  zum größten Teil erstarrend. Da das Molekulargewicht in Benzol ( $K = 48.3$ ) nur zu 440 gefunden wurde (0.601 g erniedrigen den Erstarrungspunkt von 17.6 g Benzol um  $0.375^\circ$ ), so wurde das Anhydrid nochmals zwecks Entfernung noch zurückgebliebener freier Fettsäuren in einer Menge von 9 g 15 Min. mit 200 ccm 5-proz. Sodalösung geschüttelt, wobei 7.5 g eines helleren, bei Zimmerwärme salbenartig erstarrenden Öles erhalten wurden (Ausbeute, berechnet auf die gesamte angewandte Menge Rohanhydrid aus 35 g Fettsäure 73 %).

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 53$ ) ergab folgende Zahlen:

0.1298 g erniedrigen den Erstarrungspunkt von 17.6 g Benzol um  $0.073^\circ$  und 0.2890 g den von 22 g Benzol um  $0.13^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 542.7 Gef. 535.5, 535.6.

Brechungskoeffizient  $n_{20} = 1.4777$ , die Fettsäuren hatten  $n_{20} = 1.4738$ , das benutzte Leinöl 1.4812.

Anhydrid-Herstellung 4: 50 g Leinöl-Fettsäuren mit 30 g Essigsäureanhydrid wie vorher behandelt und von überschüssigen Reagenzien befreit. Vom erhaltenen Rohanhydrid (50 g) wurden 20 g mit 200 ccm 5-proz. Sodalösung und Äther geschüttelt.

Erhalten 15.6 g (rd. 80 % der Theorie) bei  $20^\circ$  zum großen Teil erstarrendes, hellbraunes Öl.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 53$ ) ergab folgende Werte:

0.3988 g Sbst. erniedrigen den Erstarrungspunkt von 22 g Benzol um  $0.18^\circ$ , 0.6637 g Sbst. den der gleichen Benzolmenge um  $0.295^\circ$ .

Mol.-Gew. Ber. 542.7 Gef. 533.8, 541.8.

Brechungskoeffizient  $n_{20} = 1.4788$ .

Weitere 20 g des Rohanhydrids wurden mit trockenem Äther und 5 g kalzinierter Soda 45 Min. geschüttelt.

Das erhaltene Reinanhydrid 16 g (Ausbeute 82.7% der Theorie) ergab folgende Molekulargewichte in Benzol ( $K = 53$ ):

0.4835 g Sbst. erniedrigen den Erstarrungspunkt von 22 g Benzol um 0.215°, 0.7872 g Sbst. den von 22 g Benzol um 0.355°.

Mol.-Gew. Ber. 542.7 Gef. 541.8, 533.6.

Verseifungszahl<sup>1)</sup>: Es verbrauchten 1.6002 g beim Kochen mit 25 ccm  $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge 11.95 ccm und 1.4977 g Sbst. 11.35 ccm Lauge.

Ber. für Linolsäure-anhydrid 207.4. Gef. 209.1, 212.2.

Verhalten gegen  $\frac{1}{10}$ -alkoholische Natronlauge (Faktor der Lauge 0.95) beim Titrieren:

1.5262 g Sbst. in Äther-Alkohol verbrauchen bis zur länger bleibenden Rotfärbung 30.0 ccm. 1.8956 g Sbst. 37.1 ccm Lauge.

Säurezahl<sup>2)</sup>: Ber. 103.7 (bei hälftiger Umsetzung des Anhydrids).

Gef. 104.5, 104.1.

5.7238 g Sbst. in Äther-Alkohol verbrauchen 110.2 ccm  $\frac{1}{20}$ -Lauge.

Gef. 100.2.

#### Abscheidung der Reaktionsprodukte nach der Titration.

2.3016 g Sbst. in 30 ccm Petroläther (Sdp. bis 75°) und 10 ccm absol. Alkohol gelöst, verbrauchen 44.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -absol. alkoholische Natronlauge (Faktor 0.928).

Säurezahl: Ber. 103.3 (für hälftige Umsetzung). Gef. 99.7.

Die titrierte Lösung wurde mit 54 ccm Wasser verdünnt, so daß die alkoholische Schicht etwa 50% Alkohol enthielt. Diese wurde abgetrennt und mehrfach mit je 15 ccm Benzin gewaschen, bis letzteres farblos war. Die gesamten vereinigten Benzin-Auszüge wurden noch dreimal mit je 20 ccm 50-proz. Alkohol und dann noch bis zum Verschwinden der Alkohol-Reaktion (Jodoform-Probe) mit Wasser gewaschen.

Aus der Benzinlösung wurde ein angenehm esterartig riechendes gelbes Öl in einer Menge von 1.1929 g gewonnen (berechnet für Äthylester bei hälftiger Umsetzung des Anhydrids durch  $\frac{1}{10}$ -Lauge 1.308 g), das sich im Gegensatz zum Anhydrid leicht bei Zimmerwärme in 90-gew.-proz. Alkohol löst und beim Erwärmen mit Kalilauge, Jod und Jodkalium die Jodoform-Reaktion auf Alkohol gibt.  $n_{20} = 1.4740$ ;  $d_{15} = 0.9456$  (Theorie aber 0.890).

Aus der vom neutralen Ester abgetrennten 50-proz. alkoholischen Seifenlösung wurden nach Abdampfen des Alkohols durch Salzsäure unter Äther-Zusatz die freien Fettsäuren abgeschieden, deren Menge

<sup>1)</sup> Die zur Verseifung von 1 g Sbst. erforderliche Menge Kalihydrat in mg.

<sup>2)</sup> Die für 1 g Sbst. zur Bindung der freien Säure durch  $\frac{1}{10}$ -Lauge in der Kälte erforderlichen mg Kalihydrat.

nach Entfernen der überschüssigen Mineralsäure und des Äthers 1.1137 g betrug gegenüber 1.189 g der theoretischen Menge bei Annahme hälftiger Spaltung des Anhydrids durch die  $\frac{2}{10}$ -alkoh. Lauge.

Die abgeschiedenen Fettsäuren sind bei 22° ölig, zum geringen Teil krystallinisch wie Leinöl-Fettsäuren.

Prüfung auf gemischte Anhydride (mit Essigsäure-Rest). Die bei der Verseifung von 1.6002 g Anhydrid (s. oben) erhaltene Lösung wurde eingedampft und der Rückstand im Reagensglas mit arseniger Säure erhitzt. Es trat kein Kakodylgeruch auf.

Die bei der Verseifung von 1.4977 g Anhydrid (s. oben) erhaltene Seifenlösung wurde nach Abtreiben des Alkohols mit verd. Schwefelsäure zersetzt und dann mit Dampf destilliert. 11 Dampfdestillat werden mit 5.8 ccm  $\frac{2}{10}$ -Lauge neutralisiert, eingedampft und dann wiederum im Reagensglas durch Erhitzen mit arseniger Säure auf Kakodylbildung geprüft. Ergebnis negativ. Darnach ist Eintreten von Essigsäure in das Anhydrid bei der befolgten längeren Erhitzung mit dem Essigsäure-anhydrid nicht bemerkbar.

Ausgangsmaterial: Anhydride aus Ölsäure (zweimal im Vakuum destilliertes Olein Motard) von Dez. 1916, hergestellt durch Kochen der Säure mit der 2.7-fachen theoretischen Menge Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler.

Da das Material früher nicht besonders von freien unanhydriert gebliebenen Fettsäuren befreit worden war, wurde es nunmehr in einer Menge von 17.5 g mit 140 ccm 5 proz. Sodaauslösung 20 Min. geschüttelt, dann 60 ccm Äther hinzugefügt und der ätherische Auszug zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum hinterblieben 10 g eines hellgelben, bei Zimmerwärme flüssigen, fast geruchlosen Öles, dessen Geschmack aber nicht befriedigte.

Demnach hat das Anhydrid entweder schon von der Herstellung her einen beträchtlichen Gehalt an freier Fettsäure gehabt, oder im Laufe des  $3\frac{1}{2}$ -jährigen Stehens noch erhebliche Mengen freier Fettsäure gebildet, da der neuerdings ermittelte Gehalt an freier Fettsäure etwa 43% betrug. Zu beachten ist, daß bei der Herstellung des Anhydrids nur die 2.7-fache theoretische Menge Essigsäure anhydrid und Rückflußkühler benutzt wurden, so daß mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß schon von Anfang an ein größerer Betrag an freier Fettsäure unanhydriert geblieben ist.

Über beide in Betracht kommende Möglichkeiten werden weiterhin systematische Versuche ausgeführt werden.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß auch reine Glyceridfette bei mehrjährigem Stehen oft sehr weitgehende Zersetzungen in freie Fettsäuren erleiden.

Verhalten gegen  $\frac{1}{10}$ -alkohol. Natronlauge.

1.4596 g Sbst. des mit Soda gereinigten Ölsäure-anhydrids verbrauchen, in 14 ccm Benzin und 3 ccm abs. Alkohol gelöst, 30.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -Lauge (Faktor 0.83).

Säurezahl: Ber. (für hälftige Umsetzung) 102.5. Gef. 97.9.

Die Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ( $K = 53$ ) ergab für das gereinigte Anhydrid die Werte

$C_{36}H_{66}O_3$ . Mol.-Gew. Ber. 546.7. Gef. 548.1, 547.5.

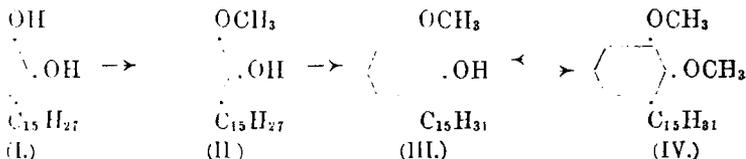
Inzwischen wurden auch von Holde unter Mitwirkung von M. Naphthali aus hochsiedenden, von der Erdöl Reinigung herrührenden Naphthensäuren Anhydride hergestellt, die sich durch schwächeren Geruch und ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, z. B. auch in 65-vol.-proz. Alkohol, von den darin leicht löslichen freien Säuren unterschieden; sie sollen weiter geprüft werden.

Pharmazeutisches Institut der Universität Berlin.

**225 Rikō Majima und Gitaro Takayama:**  
**Über den Hauptbestandteil des Japanlacks, VII.<sup>1)</sup>: Der Urushiol-monomethyläther und der Mechanismus der Oxydation des Urushiols.**

(Eingegangen am 30. August 1920.)

Von den beiden Hydroxylgruppen des Urushiols (I.) läßt sich die eine leichter methylieren, und deshalb bildet sich, wenn man bei der Methylierung nur je 1 Mol. Natriummethylat und Jodmethyl benutzt, ausschließlich 2-Oxy-3-methoxy-urushiol (II). Die Konstitution der letzteren Verbindung wird durch die Analogie der Eigenschaften des durch seine katalytische Reduktion erhaltenen Hydro-urushiol-monomethyläthers (III.) mit denen des schon beschriebenen 2-Oxy-3-methoxy-toluols<sup>2)</sup> (V.) entschieden.



Der eine (R. M.) von uns hat früher zusammen mit Dr. Nakamura beobachtet, daß Hydro-urushiol-dimethyläther (IV.) beim

<sup>1)</sup> B. 40, 4392 [1907]; 42, 1419, 3664 [1909], 45, 2727 [1912]; 48, 1593, 1606 [1915].

<sup>2)</sup> B. 49, 1488 [1916].