

Angewandte Menge Äthylchlorid g	für $\frac{1}{10}$ der Menge verbr. $\frac{1}{10}$ -AgNO ₃ ccm	gef. Menge Chlor- äthyl g	%
1.242	19.1	1.230	99.3
0.874	13.5	0.871	99.8
0.813	12.4	0.798	98.2

Wir stellten nach diesen guten Resultaten fest, daß sich die Methode nicht generell auf alle chlorierten Kohlenwasserstoffe anwenden läßt. Gute Erfolge ergaben noch Versuche mit Dichlor-äthylen, während Chloroform um 7—10% zu niedrige Werte finden ließ. Von aromatischen Verbindungen wurde das Benzylchlorid untersucht, das aber infolge starker Teerbildung bei der Zersetzung im Quarzrohr unbrauchbare Resultate ergab.

Zusammenfassung:

1. Die Reaktion des Äthylens mit Salzsäure unter Chloräthyl-Bildung wurde thermochemisch untersucht. 2. Es wurde festgestellt, daß Äthylen und Salzsäure bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid unter Chloräthyl-Bildung reagieren. 3. Es wurden Versuche über die Reindarstellung des Chloräthyls mit aktiver Kohle durchgeführt. 4. Es wurde eine neue Methode zur Analyse von Äthylchlorid beschrieben.

16. D. Holde und K. Rietz: Zur Kenntnis der Elaidinsäure und ihres Anhydrids (I).

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1923.)

Das Anhydrid der Elaidinsäure wurde zum ersten Male von Albitzky und Emeljanow¹⁾ durch Erhitzen von Elaidinsäure mit Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr dargestellt. Hierbei diente als Ausgangsprodukt eine Elaidinsäure, die auf zweierlei Weise nach den Angaben von M., C. und A. Saytzeff²⁾ hergestellt wurde, nämlich 1. durch Erhitzen von Ölsäure mit einer konz. wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung oder mit einer Lösung von schwefliger Säure im Druckrohr auf 175° (bzw. 200°) und 2. durch die übliche Elaidin-Umlagerung der Ölsäure unter Einwirkung von salpetriger Säure (N₂O₃). Die letztgenannten Verfasser behaupten, auf diese Weise eine aus absol. Alkohol umkrystallisierte Elaidinsäure vom Schmp. 51—52° sowie deren Anhydrid mit dem Schmp. 49—51.5° erhalten zu haben. Der hohe Schmelzpunkt der Säure weicht beträchtlich gegen den von anderen Forschern bei der Darstellung mit salpetriger Säure gefundenen ab. H. Meyer³⁾ hat den Schmp. 44—45° gefunden, Farnsteiner⁴⁾ 43.5—44.5°, Geitel⁵⁾ 44.5°, und J. Lewkowitsch⁶⁾, der bei der Nachprüfung nach sorgfältigem Umkrystallisieren ebenfalls 44.5° festgestellt hat, bezweifelt die Angaben Saytzeffs. Diese stehen auch im Gegensatz zu

1) *M.* 31, 106 [1899]; *C.* 1899, I 1070; *J. pr.* [2] 61, 101.

2) *M.* 24, 477; *C.* 1893, I 637; *J. pr.* [2] 50, 61—86; mit Albitzky, *J. pr.* [2] 61, 65 ff.

3) *A.* 35, 174 ff. [1840].

4) *Z. Nahr.- u. Genußm.* 1899, 5; *C.* 1899, I 545.

5) *Analyst* 21, 258 [1899].

6) *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, 1913, 5. Aufl.

der neuerdings befestigten Regel⁷⁾, daß die Schmelzpunkte höherer Fettsäure-anhydride höher als die ihrer entsprechenden Säuren liegen; denn Albitzky gibt für das Elaidinsäure-anhydrid einen tieferen Schmelzpunkt an als für die Säure. Im Anschluß an die zur Klärung dieser Frage vorgenommene Reindarstellung der Säure und ihres Anhydrids wurde auch Ölsäure-anhydrid nochmals rein dargestellt, um die Leitfähigkeiten der isomeren Öl- und Elaidinsäure, sowie ihrer Anhydride in hochgereinigtem Aceton⁸⁾ zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung und Eigenschaften der reinen Säuren und ihrer Anhydride.

1. Die Ölsäure war von C. A. F. Kahlbaum als Ölsäure »Kahlbaum« in zwei verschiedenen Lieferungen bezogen und von hoher Reinheit:

Probe I: Schmp. 13.5–14.0; $n_D^{20} = 1.4611^9$. — Mol.-Gew. (durch Titration ermittelt). 1.0057, 0.8978 g Säure verbrauchten 35.60, 31.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Kalilauge (f. = 0.985). Ber. 282.2. Gef. 286.7, 286.2 — Jodzahl (nach Hanus): 0.3924, 0.2194 g Säure verbrauchten Halogen entspr. 27.66, 15.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 0.9955); Halogenüberschuß 69, 70%, ber. auf die zugesetzte Halogenmenge. Ber. 89.96. Gef. 89.06, 89.43.

Probe II: Da die Probe, nachdem sie bei Licht- und Luftabschluß in der zugeschmolzenen Ampulle vier Monate gestanden hatte, gelblich geworden war, wurde sie im Vakuum (5 mm; Sdp. 203–205°) in eine Pipetten-Vorlage¹⁰⁾ fraktioniert. Die wasserhelle Hauptfraktion (40.5 g aus 50 g) hatte folgende Konstanten: $n_D^{20} = 1.4620$. — Jodzahl (nach Hanus): 0.1328, 0.1399 g Säure verbrauchten Halogen entspr. 9.40, 9.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1.0057). Halogenüberschuß 52, 50%. — Ber. 89.96. Gef. 90.35, 89.42.

2. Ölsäure-anhydrid wurde nach dem verbesserten Albitzky-Verfahren¹¹⁾ dargestellt, und zwar nur durch etwa 7-stdg. Kochen der Ölsäure mit Acetanhydrid im Acetylierungskolben mit eingeschlifffem Kühlrohr.

Anhydrid I aus Ölsäure I: 9.20 g gelbes Rohanhydrid, gewonnen aus 10 g Säure (mit 5 g Acetanhydrid anhydriert), entsprechen 95.2% der Theorie. Das reine Anhydrid, 7.5 g, aus Alkohol umkrystallisiert weiße Blättchen, schmolz bei 21.7–21.8°, nach weiterem Umkrystallisieren bei 21.9–22.2°. Eine Probe, aus Äther umkrystallisiert, zeigte wiederum Schmp. 22.2°. Jodzahl (nach Hanus): 0.1213, 0.1422 g Anhydrid verbrauchten Halogen entspr. 8.74, 10.29 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1.0037). Halogenüberschuß 56, 48%. — Ber. 92.86. Gef. 91.97, 92.37.

Anhydrid II aus Ölsäure II: Aus 23.5 g Ölsäure, mit 12 g Acetanhydrid 7 Stdn. gekocht, wurden 21.9 g Rohanhydrid (96.3% d. Th.) gewonnen; nach Umkrystallisieren aus absol. Alkohol Schmp. 22–22.2°; $d_4^{15} = 0.900$. Molekular-Refraktion: $d_4^{20} = 0.8982$; $n_D^{20} = 1.4630$. — Ber. 169.98. Gef. 167.64. Jodzahl (nach Hanus): 0.1383, 0.1150 g Anhydrid verbrauchten Halogen entspr. 9.81, 8.26 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1); Halogenüberschuß 58, 48%. — Ber. 92.86. Gef. 90.03, 91.16.

⁷⁾ vergl. die Arbeiten über höhere Fettsäure-anhydride von D. Holde mit Tacke, Wilke, Schmidt und Zadek: B. 53, 1898 [1920], 56, 2052 [1923]; Z. Ang. 35, 289, 502 [1922].

⁸⁾ Holde und Zadek, loc. cit.

⁹⁾ Die Refraktionen wurden stets mit einem Butter-Refraktometer von Zeiß bestimmt.

¹⁰⁾ Zu beziehen von H. L. Kobe, Berlin N. 4.

¹¹⁾ Holde und Tacke, loc. cit.

3. Die Elaidinsäure wurde durch Umlagerung von Ölsäure (Probe I) dargestellt, indem solange Natriumnitrit-Kryställchen in 30-proz. Salpetersäure, über die 25 g Ölsäure geschichtet waren, hineingeworfen wurden, bis die auf 30—35° gehaltene Ölschicht durch Einwirkung der nitrosen Dämpfe völlig erstarrte. Das grünlich-weiße Rohprodukt zeigte nach einigem Waschen mit warmem Wasser keine NO_2 -Reaktion mehr (Ringprobe), behielt aber einen eigentümlichen, intensiven Geruch und die grünliche Färbung bei und gab erst nach Aufkochen mit Tierkohle in petrol-ätherischer Lösung und mehrfachem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol 22.2 g schneeweiße Elaidinsäure (Probe I), perlmutterglänzende Blättchen mit schwachem, reinem Fettsäuregeruch und Schmp. 44.4° (korr.).

Jodzahl (nach Hanus): 0.1397, 0.1402 g Säure verbrauchten Halogen entspr. 9.82, 9.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1.0057); Halogenüberschuß 51, 51% — Ber. 89.96. Gef. 89.72, 89.40.

Probe I': 13 g der Elaidinsäure (Probe I) gaben, aus Äther umkrystallisiert (in absol. Alkohol ist Elaidinsäure schwer und nur unter Erwärmen löslich), 11 g schneeweiße Blättchen vom Schmp. 44.4°; $n_D^{100} = 1.4308$.

Jodzahl (nach Hanus): 0.1447, 0.1006 g Säure verbrauchten Halogen entspr. 8.08, 7.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1); Halogenüberschuß 49, 56% — Ber. 89.96. Gef. 89.41, 88.31.

4. Elaidinsäure-anhydrid wurde analog dem Anhydrid der Ölsäure dargestellt. 8 g Elaidinsäure, mit 4 g Acetanhydrid gekocht, gaben 7.3 g (entspr. 94.3% d. Th.), ein zweites Mal 7.4 g (95.6% d. Th.) Rohanhydrid. Nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol, in dem das Anhydrid schwer löslich war, erhöhte sich der Schmp. der ersten Probe von 45.3° auf 46.4° (korr.) und blieb konstant.

An der zweiten, in gleicher Weise behandelten Probe wurden folgende Konstanten festgestellt: Schmp. 46.2—46.4° (korr.).

Spez. Gewicht: $d_{15}^{98} = 0.8396$; $d_{15}^{82} = 0.8476$; ber. $d_4^{15} = 0.894$. — Mol.-Gew. ¹³⁾: 0.0354 g Anhydrid in 0.1052 g *l*-Campher gelöst, gaben 25.5 und 26.5° Depression. — Ber. 547. Gef. 528, 508. — Mol.-Refr.: $d_4^{100} = 0.8338$; $n_D^{100} = 1.4339$. — Ber. 169.98. Gef. 170.72. — Jodzahl (nach Hanus): 0.1197, 0.1302, 0.1296 g Anhydrid verbrauchten Halogen entspr. 8.65, 9.44, 9.51 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung (f. = 1); Halogenüberschuß 45, 40, 40% — Ber. 92.86. Gef. 91.7, 92.0, 93.1.

II. Leitfähigkeitsmessungen.

Die beschriebenen Präparate wurden, nachdem bei allen die Abwesenheit anorganischer Salze (Aschenprobe, Flammenfärbung), bei den Anhydriden auch die Abwesenheit von Essigsäure (Kakodyl-Probe) und bei den Elaidin-Isomeren das Fehlen von Stickstoff (Cyanid-Probe) nachgewiesen war, auf ihre Leitfähigkeit in Aceton untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchung, die nach der Galvanometermethode ¹⁴⁾ mit einem empfindlichen Amperemeter und einem Kohlrauschschen Meßgefäß im Elektrochem. Institut der Techn. Hochschule Berlin ausgeführt wurde, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹³⁾ Nach der Lorenz-Lorentzschcn Formel berechnet.

¹³⁾ Bestimmt nach der Campher-Methode von K. Rast, B. 55, 1051 u. 3727 [1922].

¹⁴⁾ Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. 5. Aufl., S. 97 [1918].

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton.

Präparat	Versuch Nr.	g Substanz in 5 ccm Aceton ¹⁵⁾	Temp. °	Widerstand in $\Omega \times 10^{-6}$	Spez. Leitverm. $\kappa \times 10^{-7}$	Eigenleitfähigkeit $\kappa \times 10^{-7}$ ¹⁶⁾	Molekul. Leitverm. $\lambda_{50} \times 10^{-5}$	Molekul. Leitverm. $\lambda_{100} \times 10^{-5}$ ¹⁷⁾
Aceton ¹⁸⁾	1		20	3.9	1.0	1.0	—	—
	2		29	2.2	1.8	1.8	—	—
Ölsäure (Probe II)	3	0.0283	20	1.2	3.2	2.2	1.1	1.6
	4	0.0283	29	1.0	4.0	2.2	1.1	1.6
Ölsäure-anhydrid (Probe II)	5	0.0547	21	1.3	3.0	2.0	1.0	1.4
	6	0.0547	28	1.0	4.0	2.2	1.1	1.6
Elaidinsäure (Probe I)	7	0.0283	20	1.0	4.0	3.0	1.5	2.1
	8	0.0283	28	0.8	5.2	3.4	1.7	2.4
Elaidinsäure-anhydrid (Probe II)	9	0.0547	21	1.1	3.8	2.8	1.4	2.0
	10	0.0547	28	0.7	5.6	3.8	1.9	2.7

Die vorstehenden Resultate, durch welche gleichzeitig die früheren, mit noch ungenügend reinem Aceton vorgenommenen Untersuchungen an Ölsäure und Ölsäure-anhydrid (s. Fußnote 17) korrigiert worden sind, geben das gleiche Bild wie die Messungen an Eruca- und Brassidinsäure sowie deren Anhydriden¹⁹⁾. Die Isomeren Öl- und Elaidinsäure zeigen gegenüber den zugehörigen Anhydriden, wie dies schon bei früheren Untersuchungen an Ölsäure und deren Anhydrid festgestellt wurde, keine nennenswerten Unterschiede, dagegen haben Elaidinsäure und ihr Anhydrid eine etwas höhere Leitfähigkeit als Ölsäure und deren Anhydrid.

Wenn auch diese Unterschiede mit der bekannten stereochemisch verschiedenen Konfiguration der Isomeren zusammenhängen, so soll die Frage, welcher Säure die *trans*- oder *cis*-Form zukommt, auf Grund obiger Messungen noch nicht entschieden werden²⁰⁾. Auf diesen Punkt einzugehen, wird für später vorbehalten. Auch auf die Herstellung von Elaidinsäure aus Ölsäure mit schwefliger Säure soll zur Aufklärung der oben hervorgehobenen Schmelzpunktsdifferenzen später eingegangen werden.

¹⁵⁾ Entsprechend $\frac{1}{10}$ Millimol. Einwäge.

¹⁶⁾ Gleich (κ der Substanz — κ des Acetons).

¹⁷⁾ Nach der Umrechnungsformel $\lambda_{100}^2 = \lambda_{50}^2 \cdot \frac{100}{50}$ berechnet; s. Holde und Tacke, Ch. Z. 45, 754, 955 [1921].

¹⁸⁾ Kapazität des Kohlrauschschen Meßgefäßes = 0.406, bestimmt mit gesättigter Gipslösung. — Das Aceton ist »Aceton, Kahlbaum«, über Bisulfidverbindung gereinigt, »für Leitfähigkeitsbestimmungen«, nach Walden weiter gereinigt.

¹⁹⁾ Holde und Zadek, loc. cit.

²⁰⁾ vergl. Holde und Zadek, loc. cit., und die Bemerkung von Holde, B. 56, 2405 [1923].