

17. D. Holde, Jos. Ripper und F. Zadek:
Über die Anhydride von Palmitinsäure und Stearinsäure.

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

(Eingegangen am 13. November 1923.)

Für Palmitinsäure-anhydrid und auch für Stearinsäure-anhydrid finden sich in der Literatur erhebliche Unstimmigkeiten bei der Angabe der Schmelzpunkte. Villiers¹⁾ gibt für Palmitinsäure-anhydrid, das er durch Erhitzen von Natriumpalmitat mit Palmitinsäurechlorid auf 150° erhielt, den Schmp. zu 64°, Albitzky²⁾ der das Anhydrid aus Palmitinsäure durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid darstellte, den Schmp. zu 55—66° an. Für ebenso dargestelltes Stearinsäure-anhydrid gibt Albitzky den Schmp. 71—77° an, während Beckmann³⁾, der das Stearinsäure-anhydrid durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Natriumstearat in Benzol-Suspension erhielt, einen Schmp. von 72° angibt. Zur Entscheidung dieser Widersprüche wurden Palmitinsäure- und Stearinsäure-anhydrid nach dem verbesserten Albitzkyschen Verfahren⁴⁾ erneut dargestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht⁵⁾.

Beschreibung der Versuche.

1. Palmitinsäure-anhydrid.

Als Ausgangsmaterial diente Palmitinsäure »Kahlbaum« vom Schmp. 61.5—62°.

Titration: 0.5356 g Säure verbrauchten 24.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH (f. = 0.84).

— Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$. Ber. M 256. Gef. M 255.

Anhydrisierung: 8 g Palmitinsäure »Kahlbaum« werden mit 5 g Essigsäure-anhydrid 7 Stdn. rückfließend gekocht und Essigsäure-anhydrid und Essigsäure im Vakuum bei 100° entfernt. Das weiße Rohprodukt (7.1 g) ist in Petroläther auch in der Wärme schwer löslich und schmilzt bei 62—63°; es wird in 150 ccm Benzol aufgenommen, in dem es in der Kälte schwerer, in der Wärme leicht löslich ist, die Lösung mit 150 ccm 5-proz. Sodalösung geschüttelt, 1-mal mit 50-proz. Alkohol und 4-mal mit Wasser gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Die Benzol-Lösung wurde auf 50 ccm eingengt, worauf das Anhydrid fast völlig auskrystallisiert, 6.5 g, Schmp. 63—63.5°. Nach erneutem Umkrystallisieren aus 80 ccm Benzol liegt der Schmp. bei 64°; 5.2 g rhombische Plättchen; aus der Mutterlauge werden 1.1 g vom Schmp. 63.5—64° gewonnen (Villiers: 64°).

Mol.-Gew. (nach der Campher-Methode): 0.0384 g Palmitinsäure-anhydrid mit 0.1676 g Campher, Schmp. 177.5°, zusammengeschmolzen, erniedrigen dessen Schmp. auf 158.6°. — Palmitinsäure-anhydrid, $C_{32}H_{62}O_3$. Ber. M 494. Gef. M 485.2.

Das Villierssche Präparat dürfte also rein gewesen sein.

1) B. 9, 1932 [1876]. 2) C. 1899, I 1070. 3) J. pr. [2] 55, 17.

4) Holde und Tacke, B. 53, 1898 [1920]; Holde und Wilke, Z. Ang. 35, 289 [1922].

5) In einer vorläufigen Mitteilung (Chem. Umschau 30, 198 [1923]) hat der eine von uns (Holde) kürzlich schon die in Gemeinschaft mit Kokkinos bestätigten Schmelzpunkte der genannten Anhydride, wie sie Villiers und Beckmann angaben, kurz mitgeteilt, indessen war aus äußeren Umständen eine nochmalige Kontrolle der gesamten, bisher nicht bekannt gegebenen Unterlagen dieser Vorarbeit nötig geworden.

Dichte und Brechungsvermögen des Palmitinsäure-anhydrids, die in der Literatur bisher nicht angegeben sind, wurden bestimmt. Es wurde gefunden: $d_4^{88} = 0.8383$; daraus berechnet: $d_4^{15} = 0.8832$ und $n_D^{100} = 1.4679$.

2. Stearinsäure-anhydrid.

Als Ausgangsmaterial diente Stearinsäure »Kahlbaum« vom Schmp. 69.5°.

Titration: 0.3698 g Säure verbrauchten 15.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. KOH ($f. = 0.84$).
— Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Ber. M 284. Gef. M 284.4.

Anhydrierung: 5.0 g Stearinsäure »Kahlbaum« werden mit 4.0 g Essigsäure-anhydrid 8 Stdn. im Schlißkolben rückfließend erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum von Essigsäure-anhydrid und Essigsäure befreit. Das weiße Rohprodukt (4.6 g) ist in Petroläther und Äther auch in der Wärme schwer löslich und schmilzt bei 67—70°, es wird deshalb zur Abtrennung der unveränderten freien Säure in 75 ccm Chloroform, in dem es leicht löslich ist, aufgenommen. Die Chloroform-Lösung wird mit 100 ccm 5-proz. Sodalösung geschüttelt, 1-mal mit 50-proz. Alkohol und 4-mal mit Wasser gewaschen, über etwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird aus 75 ccm Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 71—72°, 3.8 g. Aus der Mutterlauge werden weitere 1.0 g vom Schmp. 68—70° gewonnen.

Die 3.8 g der ersten Krystallisation werden erneut aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 72°, rhombische Plättchen, 3.2 g.

Mol.-Gew (nach der Campher-Methode): 0.0542 g Stearinsäure-anhydrid mit 0.1860 g Campher, Schmp. 177.5°, zusammengeschmolzen, erniedrigen dessen Schmp. auf 157°. — Stearinsäure-anhydrid, $C_{36}H_{70}O_3$. Ber. M 550. Gef. M 569.5.

Dem Schmelzpunkte nach ist somit das Beckmannsche Anhydrid der zuverlässig reine Körper gewesen.

Da Dichte und Brechungsvermögen des Stearinsäure-anhydrids in der Literatur bisher ebenfalls nicht angegeben sind, wurden auch diese beiden Konstanten bestimmt.

Es wurde gefunden: $d_4^{80} = 0.855$, hieraus berechnet $d_4^{15} = 0.897$ und $n_D^{100} = 1.4284$.

18. Kurt Brass und Kurt Heide: Lineare und angulare Diphthaloyl-thianthrene.

[Aus d. Chem.-techn. Laborat. d. Techn. Hochschule München u. aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Ind. in Stuttgart-Reutlingen.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1923.)

Theoretischer Teil.

Durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf 2.3-Dichlor- α -naphthochinon haben K. Brass und L. Köhler¹⁾ das Dibenzothianthren-dichinon dargestellt, um ein für Küpenfarbstoffe brauchbares Grundgerüst, wie es durch Verkettung chinoider Kerne mit Schwefel recht wohl zustande kommen konnte, aufzubauen. Dibenzothianthren-dichinon selbst hat keinen Farbstoff-Charakter. Die Einführung von auxochromen Gruppen, die zu wirklichen Farbstoffen führen mußte, hat sich mit Hilfe von 2.3-Dibrom-naphthazarin²⁾ verwirklichen lassen. Das so erhal-

¹⁾ B. 55, 2543 [1922].

²⁾ A. S. Wheeler und V. C. Edwards, Am. Soc. 39, 2465 [1917]; C. 1918, I 536.