

## 260. D. Holde und R. Gentner: Über die Anhydride der gesättigten Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl ( $C_8 - C_{18}$ ).

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

(Eingegangen am 23. Mai 1925.)

Die Literatur über die Anhydride der gesättigten Fettsäuren von gerader C-Atomzahl  $C_8 - C_{14}$  ist noch recht unvollständig; z. B. fehlt über Caprinsäure-anhydrid jegliche Angabe; von den übrigen Anhydriden sind nur die Schmelzpunkte und Siedepunkte vermerkt. Die bestehenden Lücken wurden in der vorliegenden Arbeit ausgefüllt, wobei auch die von älteren Autoren festgestellten Konstanten nochmals, soweit nötig, kontrolliert wurden. Im Anschluß hieran wurden die gleichfalls noch wenig bekannten Beziehungen der physikalischen Konstanten der Anhydride untereinander, wie auch zu denjenigen der entsprechenden freien Säuren und der Triglyceride klargestellt.

Die Auftragung der festgestellten Schmelzpunkte, Dichten und Brechungsexponenten der einer homologen Reihe angehörenden Körper in Diagrammform ermöglichte es nicht nur, die Gesetzmäßigkeit im Verlauf der Konstanten klar zu übersehen, sondern es hat sich aus diesem Vorgehen auch wiederholt der Vorteil ergeben, daß frühere fehlerhafte Bestimmungen an der Unstetigkeit des Kurvenverlaufes erkannt und durch neue Kontroll-

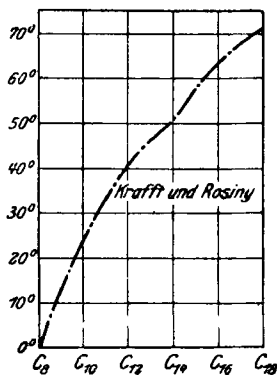


Fig. 1.

Schmelzpunkte der höheren gesättigten Fettsäure-anhydride (Literaturwerte).

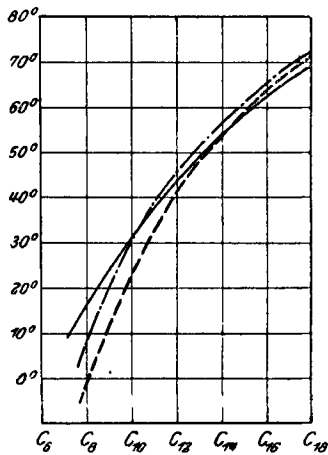


Fig. 2.

Berichtigte Schmelzpunkte der Anhydride — — — — — Schmelzpunkte (nach Literatur) der Säuren — — — — —, Glyceride — — — — —

prüfungen richtiggestellt werden konnten, so z. B. der früher<sup>1)</sup> zu  $51^{\circ}$  ermittelte Schmelzpunkt des Myristinsäure-anhydrids (s. Fig. 1), der um  $2.5^{\circ}$  zu niedrig lag, ferner das früher<sup>2)</sup> zu hoch festgestellte spez. Gewicht

<sup>1)</sup> Krafft und Rosiny, B. **33**, 3577 [1900].

<sup>2)</sup> Holde, Ripper und Zadek, B. **57**, 103 [1924].

des Stearinsäure-anhydrids und der Brechungsexponent des Palmitinsäure-anhydrids. Aber selbst bei den schon öfter untersuchten Fettsäuren zeigten sich bei den Literaturangaben für Brechungsexponenten und Dichten mehrfach in den Kurven (s. Figg. 3 und 6) auffällige Unstimmigkeiten, welche zum Teil durch erneute Kontrolle beseitigt werden konnten (s. Figg. 4 und 7).

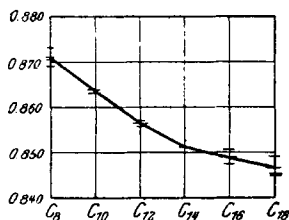


Fig. 3.  
Dichten  $d_4^{70}$  der Säuren  
(Literaturwerte).

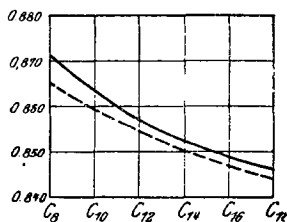


Fig. 4.  
Dichten  $d_4^{70}$  der Säuren (zum  
Teil nach eigenen Versuchen  
verbessert) — und der  
Anhydride —

Brechungsexponent und Dichte wurden bei allen Anhydriden mit Ausnahme des bei  $71-71.5^\circ$  schmelzenden Stearinsäure-anhydrids und des bei Zimmertemperatur flüssigen Caprylsäure-anhydrids bei  $70^\circ$  ermittelt. Ersteres wurde bei  $82^\circ$  und  $117^\circ$  auf Dichte und bei  $72^\circ$  auf Brechungsexponenten geprüft. Das bei Zimmertemperatur flüssige Caprylsäure-anhydrid wurde bei  $17.5^\circ$  untersucht; die erhaltenen Werte wurden nach den Lund-schen Umrechnungsformeln<sup>3)</sup> für die Säuren auf  $70^\circ$  umgerechnet. Da diese Formeln aber nur für den flüssigen Zustand gelten, so stellt der so berechnete Wert  $d_4^{70}$  für das erst bei  $71-71.5^\circ$  schmelzende Stearinsäure-anhydrid nicht die wirkliche Dichte des bei  $70^\circ$  festen Anhydrids, sondern nur die des z. B. infolge Unterkühlung noch flüssig gedachten Anhydrids dar. In diesem Sinne läßt sich der Wert zum Vergleich mit den Dichten der anderen, unter  $70^\circ$  schmelzenden Säuren und Anhydride heranziehen.

In Figur 2 sind die Schmelzpunkte so dargestellt, wie sie von uns bei den Säuren und Anhydriden gefunden oder bei den Glyceriden aus der Literatur ermittelt wurden. Die Kurven zeigen die gesetzmäßigen Änderungen der Schmelzpunkte der Säuren, Anhydride und Triglyceride mit gerader Kohlenstoffatomzahl und steigendem Molekulargewicht. Bei den Anhydriden liegt der Schmelzpunkt bis zum Anhydrid der Myristinsäure unterhalb, bei den höheren Anhydriden (der Palmitin- und Stearinsäure) oberhalb des Schmelzpunktes der entsprechenden Säuren<sup>4)</sup>. Die Glycerid-Schmelzpunkte liegen bei den niederen Gliedern (bis zur Caprinsäure) unterhalb, bei den höheren (von der Laurinsäure an) oberhalb der Schmelzpunkte der entsprechenden Säuren.

<sup>3)</sup> Lund, Zeitschr. Nahrungs- u. Genußmittel **44**, 125 [1922]; s. auch Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 594.

<sup>4)</sup> Vom Schmelzpunkt des Caprinsäure-anhydrids, der vorher nicht bekannt war, ist der von uns gefundene Wert eingesetzt.

Um die von uns ermittelten bzw. nachgeprüften Werte für die Dichten der Anhydride untereinander und mit denen der zugehörigen Säuren zu vergleichen, wurden die beiden Reihen von Werten in Fig. 4 graphisch dargestellt. Es war hierzu erforderlich, die Literaturwerte für die spez. Gewichte der Säuren auf die von uns gewählte Einheitstemperatur von  $70^{\circ}$  umzurechnen. Hierzu bedienen wir uns, da in den meisten Fällen andere zuverlässige Interpolationsmöglichkeiten fehlten, wie bei den Anhydriden, der Lundschen Umrechnungsfaktoren. Es ergaben sich jedoch, soweit mehrere Literaturangaben für die gleiche Säure vorlagen, oft merkliche Unterschiede zwischen den auf gleiche Temperatur umgerechneten Werten.

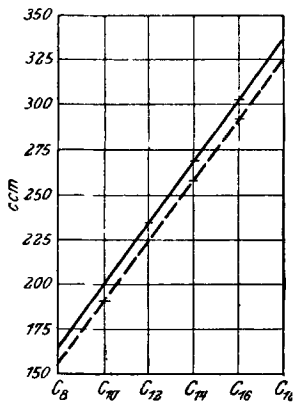


Fig. 5.

Molekular-Volumina der Säuren — und Anhydride (halbe Werte) ----

Diese lassen sich zum Teil auf wirklich voneinander abweichende Bestimmungen (vermutlich infolge mangelnder Reinheit der außerordentlich schwer von Homologen zu befreienden Fettsäuren) zurückführen; z. B. hat Caprylsäure nach Stephan<sup>5)</sup>  $d_{15}^{15} = 0.917$ , nach Perkin<sup>6)</sup>  $d_{15}^{15} = 0.91275$ .

Andererseits ergeben sich Abweichungen bei Umrechnung zweier bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Werte des gleichen Autors auf  $70^{\circ}$  nach Lund, was wohl nur durch eine Unsicherheit der Lundschen Umrechnungsfaktoren zu erklären ist. So gibt z. B. Perkin für Caprylsäure an  $d_{15}^{15} = 0.91275$  und  $d_{25}^{25} = 0.90826$ , woraus sich  $d_{15}^{25} = 0.90638$ , also ein Umrechnungsfaktor von 0.000637 zwischen  $15^{\circ}$  und  $25^{\circ}$  berechnet, während Lund den Faktor zu 0.00078 angibt und dazu die unwahrscheinliche Annahme macht, daß der Faktor sich zwischen  $15^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  nicht ändert.

Da eine Nachprüfung sämtlicher Werte für die Dichten der Säuren, die deren erneute Reindarstellung erfordert hätte, den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten hätte, wurde die zum Vergleich mit den Dichten der Anhydride dienende Kurve (Figur 4) durch die arithmetischen Mittelwerte der aus den Literaturwerten, bei Capryl-, Laurin- und Myristinsäure auch aus eigenen Bestimmungen, abgeleiteten  $d_4^{70}$  der Säuren gelegt. Die so erhaltene Kurve ist aus den obengenannten Gründen zum Teil noch verbesserungsbedürftig, wie auch aus ihrem nicht ganz regelmäßigen Verlauf hervorgeht. Immerhin erkennt man aus ihr, daß die Anhydride spezifisch leichter sind als die entsprechenden Säuren und daß diese Differenz mit steigender Kohlenstoffatomzahl abnimmt.

Die gesetzmäßige Beziehung zwischen den Dichten der Säuren und der Anhydride tritt noch schärfer hervor, wenn man statt der Dichten selbst die Molekularvolumina  $M/d$ , bzw. für die Anhydride die halben Werte der Molekularvolumina, graphisch darstellt (Figur 5). Man erhält in diesem Fall fast genau gerade Linien, woraus hervorgeht, daß innerhalb der

<sup>5)</sup> J. pr. [2] 62, 528 [1900].      <sup>6)</sup> Soc. 45, 485 [1884].

<sup>7)</sup> Lund bezieht seine spez. Gewichte auf Wasser von  $15^{\circ} = 1$ , weshalb in diesem Beispiel die gleiche Bezugseinheit benutzt werden muß.

Reihe der höheren gesättigten Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl und ihrer Anhydride, die auf gleiche Temperatur bezogenen Molekularvolumina rein additiven Charakter tragen.

Die Differenz der Molekularvolumina für je zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen ergab sich im Mittel zu etwa 34 ccm bei  $70^\circ$ . Dieser Wert stimmt gut überein mit den von H. Kauffmann<sup>8)</sup> aus den spez. Gewichten der Paraffin-Kohlenwasserstoffe abgeleiteten Zahlen von  $V_M^0 = 16.02$  und  $V_M^{20} = 16.27$  ccm für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe, daher  $V_M^0 = 32.04$  und  $V_M^{20} = 32.54$  ccm für zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen.

Die halben Molekularvolumina der Anhydride sind, wie zu erwarten war, um einen annähernd konstanten, der Differenz von  $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  entsprechenden Betrag kleiner als die der zugehörigen Säuren. Diese Differenz entspricht sogar, was ohne weiteres nicht anzunehmen war, ungefähr dem wirklichen halben Molekularvolumen des Wassers bei  $70^\circ$ . Die Differenz beträgt etwa 10 ccm, das halbe Molekularvolumen des Wassers bei  $70^\circ$  9.2 ccm.

Ähnlich wie bei den Dichten zeigte sich auch bei den Brechungs-exponenten der Säuren eine teilweise ungenügende Übereinstimmung der aus verschiedenen Literaturangaben einheitlich auf  $n_D^{70}$  umgerechneten Werte. Die graphische Darstellung (Fig. 6) zeigte insbesondere, daß der Wert für Laurinsäure den regelmäßigen Verlauf der Kurve störte. Die von uns infolgedessen an den Säuren vorgenommenen Nachprüfungen<sup>9)</sup> ergaben auch die erwarteten Korrekturen (Fig. 7).

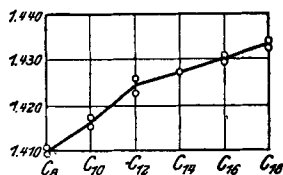


Fig. 6.

Brechungs-exponenten  $n_D^{70}$  der Säuren (Literaturwerte).

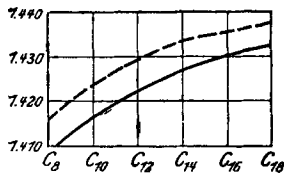


Fig. 7.

Berichtigte Brechungs-exponenten  $n_D^{70}$  der Säuren — und Anhydride ----

Aus dem vorstehend Gesagten ergibt sich der Wert einer graphischen Darstellung der physikalischen Eigenschaften von Gliedern einer homologen Reihe. Bei Bestimmung der bisher noch nicht veröffentlichten Daten der höheren (normalen) Fettsäuren, *n*-Eikosansäure, Rehensäure usw., sowie ihrer Anhydride sollte sie daher stets zur Kontrolle herangezogen werden.

### Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung der Anhydride erfolgte mit kleinen Abänderungen in bekannter Weise nach dem verbesserten Verfahren Albitzkys<sup>10)</sup> mit Mengen von 2.5 bis 7 g der reinen Säuren, die mit einem Überschuß von

<sup>8)</sup> Z. El. Ch. 25, 343 [1919].

<sup>9)</sup> Bei Capryl- und Laurinsäure wurde die Nachprüfung an von uns rein dargestellten Präparaten vorgenommen. Im übrigen wurden die Literaturangaben an von Kahlbaum bezogenen Säuren bestätigt.

<sup>10)</sup> D. Holde und I. Tacke, B. 53, 1898 [1920]; Holde und Wilke, Z. Ang. 35, 298 [1922].

Essigsäure-anhydrid 4–7 Stdn. im Ölbad in einem 20 ccm fassenden Rundkolben mit eingeschlifftem Dephlegmator-Rohr zum schwachen Sieden erhitzt wurden, wobei durch ein auf das Dephlegmator-Rohr aufgesetztes Chlorcalcium-Rohr die Feuchtigkeit der Luft abgeschlossen wurde. Aus dem Reaktionsprodukt wurde das überschüssige Essigsäure-anhydrid sowie die durch die Reaktion entstandene Essigsäure im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe abdestilliert. Die nachfolgende Prüfung eines Tropfens des Reaktionsproduktes auf Essigsäure mittels der Kakodyl-Reaktion fiel stets negativ aus. Aus dem Reaktionsprodukt wurden in Petroläther-Lösung die nicht anhydrierten Säuren sowie etwa zurückgebliebene Spuren Essigsäure mit 5–6-proz. Sodalösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ), der noch das gleiche Volumen Alkohol zur Zurückdrängung der Hydrolyse zugesetzt wurde, entfernt. Die Petroläther-Lösung wurde nach Auswaschen mit Wasser vom Petroläther befreit und das zurückbleibende Anhydrid im Vakuum-Exsiccator bei Zimmertemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

### 1. Caprylsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Caprylsäure von C. A. F. Kahlbaum, durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Schmp.  $16.3^{\circ}$ <sup>11)</sup>.  $d_4^{70} = 0.8708$ <sup>12)</sup>.  $n_D^{60.3} = 1.4118$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4081$ .

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 165.5$  ccm.

Mol.-Gew. 0.2222 g, 0.2619 g Stbst.: 15.35 ccm, 18.05 ccm  $n_{10}$ -KOH.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. M 144. Gef. M 144.5, 144.8.

Anhydrierung. 6 g Säure, mit 4.1 g Essigsäure-anhydrid (190% d. Th.) 4 Stdn. erhitzt, Ausbeute an säurefreiem Roh-Anhydrid 4.6 g = 82% d. Th. Farbloses Öl, nach Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei  $-18^{\circ}$ , weiße Krystalle vom Schmp.  $-1^{\circ}$ <sup>13)</sup>.

Dichte. Zu allen folgenden Dichte-Bestimmungen wurde ein Sprengel-Pyknometer der bekannten U-Röhren-Form von 0.3935 ccm Inhalt bei  $17.5^{\circ}$  und 0.3938 ccm Inhalt bei  $70^{\circ}$  verwandt<sup>14)</sup>, dessen Enden aber nicht wie gewöhnlich einen rechten Winkel, sondern  $135^{\circ}$  mit den Schenkeln des U-Rohres bildeten. Dies hatte den Vorzug, daß das Pyknometer bis über die in den Endstücken befindlichen Marken in das Temperaturbad eingetaucht werden konnte, wodurch jeder durch Temperaturunterschiede bedingte Fehler vermieden wurde.

$d_4^{17.5} = 0.9065$ ;  $d_4^{70} = 0.8649$ .  $n_D^{17.5} = 1.4358$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4159$ .

Mol.-Gew. 0.1566 g Stbst. in 1.1231 g Campher:  $\Delta = 19.7^{\circ}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ . Ber. M 270. Gef. M 284.

Mol.-Refraktion. Ber. MR 77.8. Gef. MR 79.4.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 312.5$  ccm.

### 2. Caprinsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Caprinsäure „synthetisch“ von C. A. F. Kahlbaum, durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol gereinigt. Schmp.  $31^{\circ}$ <sup>15)</sup>.  $n_D^{60.6} = 1.4201$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4165$ .

<sup>11)</sup> Nach K. Stephan, J. pr. [2] 62, 528 [1900]: Schmp.  $16^{\circ}$ ; nach v. Renesse, A. 171, 380 [1874]: Schmp.  $16-16.5^{\circ}$ .

<sup>12)</sup> Mittel aus den Literaturwerten 0.8709. Unter Literaturwerten sind die im Beilstein, 4. Aufl., enthaltenen Angaben zu verstehen.

<sup>13)</sup> Nach Krafft und Rosiny (l. c.): Schmp.  $-1^{\circ}$ .

<sup>14)</sup> Da die Wägungen auf einer gewöhnlichen analytischen Wage erfolgten, ist die hier und im Folgenden angegebene vierte Dezimale der Dichten als ziemlich unsicher anzusehen.

<sup>15)</sup> Nach Houben, B. 35, 3592 [1902]: Schmp.  $31.5^{\circ}$ .

Mol.-Vol. (bei  $d_4^{70} = 0.8636^{16}$ )  $V_M^{70} = 199.3$  ccm.

Mol.-Gew. 0.2170 g Sbst.: 12.55 ccm  $n_{10}^{70}$ -KOH.

$C_{10}H_{20}O_2$ . Ber. M 172. Gef. M 172.1.

Anhydrierung: Angewandt 6 g Caprinsäure und 3.7 g Essigsäure-anhydrid (210 % d. Th.). Erhitzung 7 Stdn., Ausbeute 91.5 % d. Th. an säurefreiem Roh-Anhydrid. Nach Umkrystallisieren aus absol. Alkohol weiße Blättchen vom Schmp. 23.9°.  $d_4^{70} = 0.8596$ .  $n_D^{70} = 1.4234$ .

Mol.-Gew. 0.2326 g Sbst. in 1.6537 g Campher:  $\Delta = 16.5^0$ .

$C_{20}H_{38}O_2$ . Ber. M 326. Gef. M 340.

Mol.-Refraktion. Ber. MR 96.22. Gef. MR 96.75.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 379.5$  ccm.

### 3. Laurinsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Laurinsäure von C. A. F. Kahlbaum, durch fraktionierte Destillation des Methylesters gereinigt. Schmp. 44°<sup>17</sup>).  $d_4^{70} = 0.8573^{18}$ ).  $n_D^{60.1} = 1.4261$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4220^{19}$ ).

Mol.-Gew. 0.2377 g, 0.2469 g Sbst.: 11.7 ccm, 12.15 ccm  $n_{10}^{70}$ -KOH.

$C_{12}H_{24}O_2$ . Ber. M 200. Gef. M 203.5, 202.8.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 233.5$  ccm.

Anhydrierung: 6 g Laurinsäure und 2.55 g Essigsäure-anhydrid (170 % d. Th.) wurden 6 Stdn. erhitzt. Ausbeute an säurefreiem Roh-Anhydrid 3.9 g = 68 % d. Th. Nach Umkrystallisieren aus absol. Alkohol weiße perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 41.8°<sup>20</sup>).  $d_4^{70} = 0.8552$ .  $n_D^{70} = 1.4292$ .

Mol.-Gew. 0.0679 g Sbst. in 0.3501 g Campher:  $\Delta = 20.5^0$ .

$C_{24}H_{48}O_2$ . Ber. M 382. Gef. M 379.

Mol.-Refraktion. Ber. MR 114.7. Gef. MR 115.3.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 447.1$  ccm.

### 4. Myristinsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Myristinsäure von C. A. F. Kahlbaum, durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt. Schmp. 53.7°<sup>21</sup>).  $d_4^{70} = 0.8533^{22}$ ).  $n_D^{70} = 1.4273^{23}$ ).

Mol.-Gew. 0.2475 g, 0.2563 g Sbst.: 10.8 ccm, 11.15 ccm  $n_{10}^{70}$ -KOH.

$C_{14}H_{28}O_2$ . Ber. M 228. Gef. M 228, 229.2.

Mol.-Vol.  $V_D^{70} = 267.5$  ccm.

Anhydrierung: 6.6 g Myristinsäure und 3 g Essigsäure-anhydrid (200 % d. Th.) wurden 5 Stdn. erhitzt. Ausbeute 5.8 g = 91.5 % d. Th. an säurefreiem Roh-Anhydrid.

<sup>16</sup>) Mittel aus den Literaturwerten.

<sup>17</sup>) Nach Stohmann, J. pr. [2] 32, 88 [1870]: Schmp. 44°; nach Levene und West, J. biol. Chem. 18, 463 [1914]: 47.5—48° für eine aus Aceton umkrystallisierte Laurinsäure. Letztere Angabe konnte jedoch von uns nicht bestätigt werden, da wir durch Umkrystallisieren der wie oben gereinigten Säure aus Aceton nur zu einem Produkt von dem konstanten Schmp. 44.3° gelangten.

<sup>18</sup>) Mittel der Literaturwerte: 0.8563. <sup>19</sup>) Mittel der Literaturwerte: 1.4243.

<sup>20</sup>) Nach Krafft und Rosiny (l. c.): 41°. Eine zweite Herstellung ergab aus Aceton Anhydrid vom Schmp. 41.4°.

<sup>21</sup>) Nach Krafft (l. c.): 53.8°.

<sup>22</sup>) Nach Krafft (l. c.):  $d^{63.8} = 0.8622$ , hieraus ber.  $d^{70} = 0.8510$ .

<sup>23</sup>) Mittel der Literaturwerte: 1.4271.

Nach Umkrystallisieren aus Petroläther weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp.  $53.4^{\circ}$  <sup>24)</sup>.  $d_4^{70} = 0.8502$ .  $n_D^{70} = 1.4335$ .

Mol.-Gew. 0.0850 g Sbst. in 0.3389 g Campher:  $\Delta = 25^{\circ}$ .

$C_{28}H_{54}O_4$ . Ber. M 438. Gef. M 402.

Mol.-Refraktion. Ber. MR 133.10. Gef. MR 134.2.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 515.7$  ccm.

### 5. Palmitinsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Das aus früheren Arbeiten stammende Anhydrid wurde mit Sodalösung gereinigt und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp.  $63-64^{\circ}$  <sup>25)</sup>.  $d_4^{70} = 0.847$ .  $n_D^{88} = 1.4364$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4357$ .

Mol.-Refraktion. Ber. MR 151.7. Gef. MR 152.6.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 583.8$  ccm.

### 6. Stearinsäure-anhydrid.

Ausgangsmaterial: Stearinsäure „Kahlbaum“ vom Schmp.  $69.4^{\circ}$  <sup>26)</sup>.  $n_D^{70} = 1.4321$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4328$ .

Mol.-Gew. 0.2569 g Sbst.: 8.9 ccm  $n_{10}$ -KOH.

$C_{18}H_{36}O_2$ . Ber. M 284. Gef. M 288.

Mol.-Vol. ( $d_4^{70} = 0.8464$  <sup>27)</sup>)  $V_M^{70} = 335.9$  ccm.

Anhydrierung: Die Anhydrierung erfolgte in der üblichen Weise. Das aus Aceton umkrystallisierte Produkt ergab große, weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp.  $71-71.5^{\circ}$  <sup>28)</sup>.  $d_4^{82} = 0.8368$ .  $d_4^{117} = 0.8149$ , hieraus ber.  $d_4^{70} = 0.8443$  <sup>29)</sup>.  $n_D^{78} = 1.4368$ , hieraus ber.  $n_D^{70} = 1.4379$ .

Mol.-Refraktion. Ber. MR 170.1. Gef. MR 171.1.

Mol.-Vol.  $V_M^{70} = 652.0$  ccm.

## 261. D. Holde und R. Gentner: Über die Zersetzlichkeit der Anhydride gesättigter Fettsäuren durch Luft-Feuchtigkeit und Sodalösung.

[Aus d. Techn.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 23. Mai 1925.)

Es ist bekannt, daß die Anhydride der höheren ungesättigten Fettsäuren beim Aufbewahren unter Luft-Zutritt verhältnismäßig schnell durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Säuren zersetzt werden<sup>1)</sup>; doch fehlt es, abgesehen von einer allgemeinen Angabe von F. Krafft und W. Rosiny<sup>2)</sup> über die Zersetzlichkeit von Heptylsäure-anhydrid durch die Luft-Feuchtigkeit, noch an systematischen Versuchen darüber, ob und in welchem Maße dieser Zersetzungsprozeß auch bei den Anhydriden der gesättigten Fettsäuren stattfindet.

<sup>24)</sup> Eine zweite Herstellung ergab aus Petroläther weiße Blättchen vom Schmp.  $53.5^{\circ}$ .

<sup>25)</sup> Nach Villiers, B. 9, 1932 [1876]:  $64^{\circ}$ ; Krafft und Rosiny (l. c.) bemerken ohne Zahlenangabe, daß der Schmelzpunkt ebenso hoch ist wie derjenige der Palmitinsäure.

<sup>26)</sup> Nach der Literatur:  $69.5$  und  $70.5^{\circ}$ . <sup>27)</sup> Mittel aus den Literaturwerten.

<sup>28)</sup> Nach Holde, Ripper und Zadek (l. c.):  $71-72^{\circ}$ .

<sup>29)</sup> Umrechnungsfaktor für  $1^{\circ}$  zwischen  $82^{\circ}$  und  $117^{\circ}$  daher 0.00063. Lund (l. c.) gibt für Stearinsäure 0.00066 zwischen  $15^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  an.

1) Holde und Tacke, Ch. Z. 45, 954 [1921]. 2) B. 33, 3576 [1900].