

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].

Die Trennung des unzersetzten Anhydrids von der freien Fettsäure wurde bei den von uns zur Klärung der aufgeworfenen Frage vorgenommenen Versuchen durch Ausschütteln der petrolätherischen Lösung des Anhydrids mit Sodalösung vorgenommen. Da sich aber bei diesem Ausschütteln auch aus vermeintlich ganz reinen Anhydriden noch immer kleine Mengen Substanz (abgespaltene Fettsäure) abscheiden ließen, so wurde es nötig, auch systematische Versuche über den Betrag der Zersetzlichkeit von reinen Anhydriden durch Sodalösung den erstgenannten Versuchen voranzustellen.

Nach Autenrieth<sup>3)</sup> soll *n*-Capronsäure-anhydrid gegen kalte wäßrige Natronlauge äußerst beständig sein, indessen hat dieser Autor keine Konzentration der Lauge angegeben. Nach Holde und Wilke<sup>4)</sup> wird Eruucasäure-anhydrid von wäßriger  $n/_{10}$ -Natronlauge kaum angegriffen. Der Verlust des Anhydrids durch das Auswaschen mit der verd. Lauge betrug etwa 2%. Über die Zersetzlichkeit der Anhydride durch Sodalösung scheint es noch an Angaben zu fehlen.

#### Zersetzlichkeit der Anhydride durch Sodalösung.

Die Versuche wurden stets so ausgeführt, daß 0.3–2.4 g Anhydrid in 20–75 ccm Petroläther gelöst und wiederholt mit 5-proz. wäßriger Sodalösung durchgeschüttelt wurden, der alsdann zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse die gleiche Volumenmenge Alkohol zugesetzt wurde. Die Sodalösung wurde nach Abtrennung der petrolätherischer Anhydrid-Lösung nochmals mit Petroläther geschüttelt, um etwa in der Sodalösung zurückgebliebenes Anhydrid herauszulösen. Erst dann wurde die Sodalösung mit überschüssiger Mineralsäure und Petroläther behandelt, welche letzterer die in Lösung gegangene freie Säure aufnehmen sollte.

Es stellte sich hierbei heraus, daß auch von ganz reinen Anhydriden immer 1.5–3% Substanz in den Soda-Auszug gingen. Es besteht also die Wahrscheinlichkeit, daß durch Einwirkung des hydrolytisch aus der Soda abgespaltenen freien Alkalis ein sehr kleiner Teil des Anhydrids zersetzt wurde<sup>5)</sup>. Daß der Fortschritt dieser Reaktion abhängig ist von der Zeit, während der geschüttelt wird, zeigt ein Vergleich des Versuches A 3, bei welchem 50 Min. geschüttelt wurde, mit den Versuchen A 1 und A 2, bei welchen die Schüttelzeit nur 10 Min. betrug. Im ersteren Falle wurden 7.3%, in den anderen Fällen nur 3.25 bzw. 2.2% des Anhydrides zersetzt. Bei den weiteren Versuchen (Teil B) wurde deshalb stets auf genaue Einhaltung der Schüttelzeit von 10 Min. besonders geachtet.

#### Der Einfluß der Luft-Feuchtigkeit auf die Zersetzlichkeit der Anhydride.

Palmitinsäure-anhydrid wurde in einem mit Watte verschlossenen und mit einem Becherglas lose überdeckten Kölbchen acht Monate (Juli bis

<sup>3)</sup> B. 34, 182 [1901].    <sup>4)</sup> Z. Ang. 35, 289 [1922].

<sup>5)</sup> Eine an  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  5-proz. wäßrige Sodalösung (0.35-normal oder 0.175-molar) ist nach Auerbach und Pick (Arb. Gesundh. 38, 273 [1911], nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1171) zu etwa 1.4% hydrolytisch gespalten. Nach unseren eigenen Messungen mit der Wasserstoff-Elektrode ist die Lösung an OH 0.00255-normal, d. h. also im Sinne der Gleichung:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{NaHCO}_3$  zu 1.46% hydrolytisch gespalten.

März) im Freien, und Myristinsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Jahr in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, in denen die Luft mit verschiedenen Feuchtigkeitsmengen beladen war. Bei dem im Freien aufbewahrten Palmitinsäure-anhydrid konnte auch nach 8 Monaten eine irgendwie beachtenswerte Zersetzung nicht festgestellt werden. Myristinsäure-anhydrid, unter dem Wasserdampfdruck von 56-proz. Schwefelsäure aufbewahrt (4,3 mm Quecksilber bei 20°), zeigte auch nach einem halben Jahr keine erhebliche Zersetzung in freie Fettsäure. Myristinsäure-anhydrid, das in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre  $\frac{1}{2}$  Jahr aufbewahrt wurde, zeigte sich nach dieser Zeit nur zu ca. 1–3% in freie Säure zersetzt. Im Gegensatz zu den Anhydriden der ungesättigten Fettsäuren scheinen also die der gesättigten Fettsäuren der Luft-Feuchtigkeit gegenüber sehr beständig zu sein.

Diese Beobachtung bestätigt die Erfahrungen, welche über die spontane Zersetzlichkeit (Ranzigwerden) der Glyceride gesättigter bzw. ungesättigter Säuren neuerdings von H. E. Fierz-David, M. Stärkle<sup>6)</sup> und von C. A. Browne<sup>7)</sup> mitgeteilt worden sind. Danach handelt es sich bei der Ranzidität der Fette weniger um eine Verseifung in Glycerin und freie Fettsäuren als um einen Abbau der Fettsäuren zu niederen Säuren, Aldehyden und Ketonen. Dieser erfolgt nur bei den ungesättigten Glyceriden allein unter dem Einfluß von Luft, Licht und Feuchtigkeit (sog. Ölsäure-Ranzigkeit). Dagegen sind die gesättigten Glyceride gegen diese Agenzien allein ganz beständig und zersetzen sich nach Fierz-David und Stärkle erst unter der Einwirkung von Bakterien wie *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*, wobei sich zuerst freie Fettsäuren und aus diesen unangenehm riechende Ketone bilden (Keton-Ranzigkeit). Demnach ist es erklärlich, daß die Anhydride der gesättigten Fettsäuren bei Abwesenheit von Schimmelpilzen ebenfalls keine Zersetzlichkeit zeigen.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Zersetzung von Anhydriden durch Schütteln mit Sodalösung.

##### 1. Laurinsäure-anhydrid.

a) 0,319 g frisch mit 5-proz. Sodalösung gereinigtes Laurinsäure-anhydrid wurde in 20 ccm Petroläther gelöst, mit 20 ccm 5-proz. Sodalösung (5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ ) 3 Min. geschüttelt, mit 20 ccm Alkohol (96-proz.) zur Zurückdrängung der Hydrolyse versetzt und weitere 2 Min. geschüttelt. Die abgetrennte Petroläther-Lösung wurde nochmals 3 Min. mit 10 ccm Sodalösung und nach Zusatz von 10 ccm Alkohol weitere 2 Min. geschüttelt. Die vereinigten Soda-Auszüge wurden mit 10 ccm Petroläther behandelt, welcher letztere der ursprünglichen Petroläther-Lösung zugefügt wurden. Die gesamte Petroläther-Lösung wurde einmal mit 50-proz. Alkohol, dann mehrmals mit Wasser gewaschen, 12 Stdn. mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

Die Sodalösung ergab nach dem Zersetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Petroläther als Rückstand des Petroläther-Auszuges 0,101 g = 3,25% abgespaltene Laurinsäure.

<sup>6)</sup> Z. Ang. 38, 6 [1925] und M. Stärkle, Zeitschr. biol. Akad., Herbst 1924 und Dissertat. Zürich.

<sup>7)</sup> Ind. Eng. Chem. 17, 44 [1924], nach Z. Öl- u. Fettind. 45, 123 [1925].

b) 2.428 g frisch gereinigtes Laurinsäure-anhydrid wurden in 75 ccm Petroläther gelöst und mit 40 ccm 5-proz. Sodalösung 3 Min., nach Zusatz von 40 ccm Alkohol weitere 2 Min. geschüttelt. Die abgetrennte Petroläther-Lösung wurde daraufhin nochmals mit 30 ccm Sodalösung 3 Min. und nach Zusatz von 30 ccm Alkohol weitere 2 Min. geschüttelt. Die beiden Soda-Auszüge wurden vereinigt und 2-mal mit je 15 ccm Petroläther ausgezogen. Dieser Petroläther-Auszug ergab nach Abdestillieren des Petroläthers 0.0345 g Substanz (1.4% der angew. Menge) vom Schmp. 40–42° (Anhydrid 41.7°).

Titration: 0.0265 g Sbst. verbrauchen (in Alkohol-Petroläther gelöst) 0.76 ccm  $n_{10}$ -alkohol. KOH. Ber. für die Säure 1.32 ccm, für das Anhydrid, unter Berücksichtigung der sog. hälftigen Umsetzung, 0.69 ccm. Die Substanz stellt also zu mindestens 90% Anhydrid dar.

Die vereinigten Soda-Auszüge wurden mit einem geringen Überschuß Salzsäure versetzt und mit Petroläther ausgezogen. Aus diesem Auszug wurde erhalten 0.0414 g (1.7% der angew. Menge) Substanz vom Schmp. 42–44° (Laurinsäure 44°).

Titration: 0.0360 g Sbst. verbrauchen 1.8 ccm  $n_{10}$ -KOH. Ber. für reine Säure 1.8 ccm.

In die 50-proz. alkohol. Sodalösung gingen also 1.7% der Substanz in Form von Säure als Seife und 1.4% als gelöstes Anhydrid.

## 2. Myristinsäure-anhydrid.

a) 0.2698 g frisch gereinigtes Myristinsäure-anhydrid wurde mit Sodalösung, wie oben beschrieben, behandelt. Gefunden im Soda-Auszug 0.0060 g = 2.2% abgespaltene Myristinsäure.

b) 0.4566 g frisch gereinigtes Myristinsäure-anhydrid wurde, wie oben beschrieben, mit Sodalösung behandelt. Gefunden im Soda-Auszug abgespaltene Myristinsäure 0.0079 g = 1.7%.

## 3. Palmitinsäure-anhydrid.

0.5240 g frisch gereinigtes Palmitinsäure-anhydrid wurde in 50 ccm Petroläther gelöst und mit 30 ccm Sodalösung (6.8% an  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  oder 2.5% an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 50 Min. in der Maschine geschüttelt. Nach Zusatz von 30 ccm Alkohol wurde weitere 10 Min. geschüttelt. Die abgetrennte Sodalösung wurde noch 2-mal mit je 20 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Diese beiden Auszüge ergaben, vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, nach dem Abdestillieren des Petroläthers 0.0068 g = 1.3% gelöste Substanz, welche zunächst als Anhydrid anzusprechen war<sup>8)</sup>. Die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Sodalösung ergab nach dem Ausschütteln mit 30 ccm Petroläther, Waschen mit Wasser und Trocknen des Petroläther-Auszuges im Abdampfrückstand des letzteren 0.0382 g = 7.3% abgespaltene Palmitinsäure. In den Soda-Auszug gingen also bei 50 Min. langem Schütteln insgesamt 8.6% der Substanz, wovon 1.3% mit Petroläther wieder ausgeschüttelt werden konnten.

<sup>8)</sup> Es konnte bei der geringen Menge nicht festgestellt werden, ob es sich nicht etwa um freie Säure handelte, die aus einer möglichen geringen hydrolytischen Dissoziation der 50-proz. alkoholischen Seifenlösung stammen könnte.

## B. Zersetzung von Anhydriden an der Luft und bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden.

### 1. Palmitinsäure-anhydrid an der Luft.

Etwa 5 g Anhydrid wurden in einem offenen, 2.8 cm weiten Wägelchen, das oben mit etwas Watte gegen Staub geschützt war, 8 Monate (von Juli 1924 bis März 1925) im Freien aufbewahrt. Nach a) 3 Monaten und b) 8 Monaten wurden von der obersten Schicht je 0.3—0.4 g entnommen, in 25 ccm Petroläther gelöst und, wie oben beschrieben, 10 Min. mit Sodälösung ausgeschüttelt. Gefunden im Soda-Auszug a) 2.1% und b) 1.8% freie Palmitinsäure. Da dies etwa der Zersetzung des reinen Anhydrids durch die Sodälösung entspricht, so kann eine erhebliche Zersetzung des Anhydrids durch die Luft-Feuchtigkeit in der genannten Zeit nicht eingetreten sein.

### 2. Myristinsäure-anhydrid in verschlossenen Gefäßen bei bestimmtem Wasserdampfdruck.

In zwei 45 mm weiten Pulverflaschen a und b, in denen sich je ein oben offenes Röhrchen, bei a) mit 56-proz. Schwefelsäure, bei b) mit Wasser gefüllt, befand, wurden je 2 g Anhydrid aufbewahrt. Die Wasserdampf-Tension war infolgedessen bei 20° in Glas a 4.3 mm Quecksilber, in Glas b 17.5 mm Quecksilber. Die Flaschen standen im Zimmer bei durchschnittlich 20°.

Die Untersuchung auf Zersetzlichkeit erfolgte nach verschiedenen Zeiten gemäß der unter A beschriebenen Methode durch 10 Min. langes Ausschütteln der Petroläther-Lösung des Anhydrids im Scheidetrichter mit Sodälösung. Glas a)

Anhydrid-Einwage,	Nach	abgespaltene Myristinsäure
0.3166 g	3 Tagen	0.0076 g = 2.4 %.
0.4959 g	1/2 Jahr	0.0106 g = 2.14 %.

Eine Zersetzung durch den Wasserdampf der Luft konnte daher nicht nachgewiesen werden, da die abgespaltenen Fettsäure-Mengen den beim Ausschütteln reiner Anhydride mit Sodälösung erhaltenen Mengen entsprechen. Glas b)

Anhydrid-Einwage	Nach	abgespaltene Myristinsäure
0.3184 g	3 Tagen	0.0096 g = 3 %.
0.2810 g	1/2 Jahr	0.0118 g = 4.19 %.

Nach 1/2 Jahr scheint eine sehr geringe Zersetzung des Anhydrids in freie Säure (geschätzt 1—3%) eingetreten zu sein.

## Berichtigungen.

Jahrg. 58, S. 967, 115 mm v. o. lies: „bestimmt“ statt „ausgeführt“.

Jahrg. 58, S. 1030, 51 mm v. o. lies: „aus 2 Tln. kryst. Soda und 20 Tln. Wasser“ statt „2 Tln. Wasser“.

Jahrg. 58, S. 1065, 127 mm (= 3. Textzeile) v. o. lies: „± 5%“ statt „— 5%“. — S. 1065, 185 mm v. o. (= letzte Zeile v. u.) in der letzten Kolonne der Tabelle lies: „150.8“ statt „160.8“. — S. 1071 u. 1072, 155 u. 157 mm v. o. (jeweils 6. Zeile v. u. im Text) lies: „Hinner“ statt „Hinner“.