

1918. Lamb: CO-Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mittels „Hopcalits“ (Cu—Mn-Oxyd bzw. Cu—Mn—Co—Ag-Oxyd).
1923. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Katalytische Methanol-Herstellung durchgeführt.
- 1924—1925. Badische Anilin- und Soda-Fabrik: Blausäure-Herstellung aus Kohlenoxyd und Ammoniak bzw. aus Formamid.

3. D. Holde und N. N. Godbole: Zur Kenntnis der höchstschmelzenden gesättigten Säuren (Lignocerin- und Hexakosansäure) des Erdnußöles¹⁾.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 30. November 1925.)

Zwecks Herstellung der bisher noch nicht bekannten Anhydride der Arachinsäure, $C_{22}H_{44}O_2$ ²⁾, und Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, mit denen wir die Kenntnis der Anhydride gesättigter Fettsäuren bis zu einem gewissen Abschluß bringen wollten, versuchten wir, die genannten Säuren, von denen die erstere in Mengen von etwa 3–4%, die letztere in kleineren Mengen (1.2–2.4%) im Erdnußöl vorkommen soll, aus diesem Öl rein abzuscheiden. Hierbei stießen wir, als wir nach den bekannten Verfahren der Literatur³⁾ durch Umkrystallisieren der Säuren des Erdnußöles aus Alkohol arbeiten wollten, auf außerordentliche Schwierigkeiten, aber auch auf vielfache Widersprüche der Literatur bezüglich Elementarzusammensetzung und Schmelzpunkt der genannten Säuren.

Nach Ehrenstein und Stuever⁴⁾ z. B. soll die Arachinsäure des Erdnußöles nicht, wie bisher durch Jahrzehnte angenommen wurde, *n*-Eikosansäure, $C_{20}H_{40}O_2$, sondern Isobehensäure, $C_{22}H_{44}O_2$, darstellen; allerdings sind die Angaben dieser Forscher über die näheren Bedingungen der Isolierung der Isobehensäure und der Feststellung der Abwesenheit einer Säure $C_{20}H_{40}O_2$ recht unvollständig.

Kreiling⁵⁾ schied als erster Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, vom Schmp. 81° durch Auflösen der Gesamtfettsäuren des Erdnußöles in heißem 95-proz. Alkohol, Abfiltrieren der beim Erkalten ausgeschiedenen flockigen Krystalle und wiederholtes Umkrystallisieren der letzteren aus größeren Mengen Alkohol ab.

Der Schmelzpunkt und die Elementarzusammensetzung der Säure entsprachen der von Hell und Hermanns⁶⁾ aus Buchenholzteeer-Paraffin abgeschiedenen Lignocerinsäure. Ein weiterer überzeugender Beweis völliger Reinheit und Einheitlichkeit der Säure, z. B. nach der schon zur Zeit Kreilings bekannten Heintzschen Methode⁷⁾ der fraktionierten Fällung gesättigter Säuren mittels Magnesiumacetats wurde nicht erbracht.

H. Meyer, L. Brod und W. Soyka schieden später⁸⁾ durch Fraktionierung der gesättigten Säuren des Erdnußöles mit Lithiumacetat als schwerstlöslichen Anteil eine Mischung von Arachin- und Lignocerinsäure und aus

1) Auszug aus der Dissertation von N. N. Godbole, Berlin, Universität 1925.

2) siehe weiter unten zu Fußnote 4.

3) Gößmann, A. **89**, 1 [1854]; Kreiling, B. **21**, 880 [1888].

4) J. pr. [2] **105**, 199 [1923]. 5) B. **21**, 880 [1888]. 6) B. **13**, 1713 [1880].

7) J. pr. [1] **66**, 3 [1855]. 8) M. **34**, 1113 [1913].

diesem Gemisch „nach bekannten Methoden“ größere Mengen reiner Lignocerin säure mit dem Schmp. 80—80,5° ab. Sie glaubten auch, die Identität der Lignocerin säuren aus Erdnußöl und aus Buchenholzteer-Paraffin durch direkten Vergleich bewiesen zu haben. Es muß indessen darauf hingewiesen werden, daß in der Folge⁹⁾ die Lignocerin säure des Buchenholzteers mit dem Schmp. 81° in *n*-Tetrakosansäure (Schmp. 85°) und Iso-tetrakosansäure (Schmp. 74°) zerlegt werden konnte, während die Einheitlichkeit der Erdnußöl-Lignocerin säure zwar von Meyer, Brod und Soyka nicht ausdrücklich festgestellt wurde, aber von ihnen offenbar angenommen wurde und nach den von ihnen damit vorgenommenen Umsetzungen (Abbau zu Isobehensäure) als ziemlich wahrscheinlich gelten kann.

Da die letztgenannten Autoren nicht die von ihnen benutzten „bekannten Methoden“ zur Reindarstellung der Lignocerin säure angaben, nahmen wir an, daß sie zuletzt nach Kreiling durch Umkrystallisieren aus großen Mengen Alkohol die schwerstlösliche Lignocerin säure gewannen; die Verfasser heben selbst hervor, daß es sehr mühselig ist, den Schmelzpunkt schließlich von 79,5—80° auf 80—80,5° zu steigern und daß Säure vom Schmp. 79° schon praktisch rein sei. Dem entspricht es vielleicht, daß A. Heiduschka und C. Pyriki¹⁰⁾ Lignocerin säure aus Erdnußöl bei vielfachem Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol nur bis zum konstanten Schmp. 77,5° (korr.) bei scheinbar richtigem Molekulargewicht 369 bzw. 367 (Theorie 368) bringen konnten. Die Einheitlichkeit der Säure haben die letztgenannten Verfasser freilich nicht nach einem der bekannten Verfahren der fraktionierten Fällung mittels Lithiumacetats usw. geprüft.

Die Ursachen der im vorstehenden geschilderten Schwierigkeiten der Reindarstellung der Lignocerin säure und der bedeutenden Differenzen der Schmelzpunkte in der bisherigen Literatur konnten wir durch Auffindung einer bisher im Erdnußöl noch nicht beobachteten Säure vom Molekulargewicht und Schmelzpunkt der sog. Cerotinsäure, C₂₆H₅₂O₂, aufzuklären. Die Abscheidung dieser Säure gelang uns durch Hochvakuum-Destillation der „rohen Arachinsäure“ und Anwendung einer modifizierten fraktionierten Fällung der hochschmelzenden Säuren mit Lithiumacetat in alkohol. Lösung, indem wir die Erschwerung der üblichen Trennung infolge der sehr geringen Löslichkeit dieser hochmolekularen Säuren in Alkohol durch Verwendung einer Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Chloroform als Lösungsmittel überwandten. Hierbei zeigte sich bei jedesmaliger titrimetrischer Kontrolle der Molekulargewichte, daß neben der schließlich rein abgeschiedenen Lignocerin säure vom Schmp. 80,5—81° noch kleine Mengen einer gesättigten Säure C₂₆H₅₂O₂ (gef. 0,04 %, geschätzt 0,1—0,2 %) vom Schmp. 78,5—79° vorkommen, deren Anwesenheit die Gewinnung der reinen Lignocerin säure vom Schmp. 80—80,5° bzw. 80,5—81° bei der Krystallisation aus Alkohol erschweren muß und die Widersprüche zwischen den bisherigen verschiedenen Beobachtern erklärt. Über die schließlich zur Auffindung der Säure C₂₆H₅₂O₂ und Abscheidung der reinen Lignocerin säure vom Schmp. 80,5—81° führenden Versuche wird hier nur auszugsweise, an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

⁹⁾ P. Brigl und E. Fuchs, H. 119, 280 [1922]; C. 1922, III 243.

¹⁰⁾ P. C. H. 66, 1 [1925].

Auf Grund des Schmelzpunktes und des Molekulargewichtes der neu aufgefundenen Säure hielten wir diese zunächst für identisch mit der im Bienenwachs sowie im chinesischen Insektenwachs vorkommenden Cerotinsäure, für die im Beilstein, 4. Aufl., die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ und Schmelzpunkte von $77.5-79^{\circ}$ angegeben sind. Da jedoch der Schmelzpunkt der Cerotinsäure aus Bienenwachs von der Formel $C_{26}H_{52}O_2$ neuerdings von A. Kiesel¹¹⁾ zu $83-84^{\circ}$ festgestellt wurde, während andererseits in der einschlägigen Literatur die Cerotinsäuren aus Bienenwachs und Insektenwachs hinsichtlich ihrer Identität wie ihrer zwischen $C_{25}H_{50}O_2$ und $C_{27}H_{54}O_2$ schwankenden Formeln und ihrer Nomenklatur außerordentlich umstritten sind¹²⁾, muß die Frage, mit welcher der bekannten „Cerotinsäuren“ Hexakosansäure aus Erdnußöl identisch ist, einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Beschreibung der Versuche.

1. Herstellung „roher Arachinsäure“.

Aus den durch Verseifung und Behandlung der Seife mit Mineralsäure gewonnenen Gesamtfettsäuren des Erdnußöles (rund 1850 g) wurden durch Krystallisation aus Aceton bei 0 bis -6° ca. 15.8% feste Säuren vom Schmp. $53-56^{\circ}$ erhalten, die bei schon hohem titrimetrisch ermittelten Molekulargewicht (gef. 322, ber. für $C_{20}H_{40}O_2$ 312) noch ca. $\frac{1}{3}$ flüssige ungesättigte Säuren von mittlerem Molekulargewicht 280–282 enthielten und von letzteren durch Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol und Nachwaschen der Krystalle mit 70-proz. Alkohol befreit wurden. Erhalten wurden so 82.5 g Säuren vom Schmp. $69-72^{\circ} = 4.5\%$ der Gesamtfettsäuren oder 4.2% des Öles.

Mol.-Gew. dieser „rohen Arachinsäure“ titrimetrisch gef. 344 und 340. Jodzahl gef. 0.6 und 0.9.

2. Herstellung „roher Hexakosansäure“.

Da Umkrystallisieren der rohen Arachinsäure aus 96-proz. Alkohol nur zu Molekulargewichten von 362–365 (für Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, ber. 368) und höchsten Schmelzpunkten $74-76^{\circ}$ (statt $80-81^{\circ}$ für Lignocerinsäure) führte, wurden ca. 60 g der rohen, z. T. aus 96-proz. Alkohol umkrystallisierten Arachinsäure portionsweise teils bei 6–10 mm Druck destilliert, teils unter Mitverarbeitung der Rückstände dieser Destillation im Hochvakuum bei 1–1.1 mm Druck fraktioniert, wobei angenommen wurde, daß sich im Rückstand die gesuchte höchstmolekulare Lignocerinsäure anreichern würde.

Statt dessen zeigten die durch Kochen mit Tierkohle in Benzol-Lösung aufgehellten, aus Benzol bzw. nachher aus Aceton umkrystallisierten Rückstände (1.3 und 0.4 g) der verschiedenen Destillationen Schmelzpunkte $76-77^{\circ}$ sowie $77.5-78^{\circ}$ und titrimetrisch festgestellte Molekulargewichte von 392–397–390–390 (Hexakosansäure, $C_{26}H_{52}O_2$, ber. 396), die also nicht auf Lignocerinsäure, sondern auf Hexakosansäure hinwiesen.

¹¹⁾ B. 58, 1386 [1925].

¹²⁾ vergl. Brodie, A. 67, 187 [1848]; Nafzger, A. 224, 232 [1884]; Marie, A. ch. [7] 7, 193 [1896]; Henriques, B. 30, 1415 [1897]; Darmstädter und Lifschütz, B. 31, 103 [1898]; Gascard, C. r. 170, 1326 [1920]; Gascard und Damoy, C. r. 177, 1222 [1923]; F. Grassow, Bio. Z. 148, 61 [1924]; Tropsch und Dilthey, Brennstoff-Chemie 6, 68 [1925]. — Ein Überblick über die von den verschiedenen Autoren erhaltenen, z. T. einander stark widersprechenden Ergebnisse, welcher hier zu weit führen würde, soll an anderer Stelle gebracht werden.

3. Darstellung der reinen Hexakosansäure, $C_{26}H_{52}O_2$.

Durch 5-maliges Umkrystallisieren der Rückstands-Säuren vom Schmp. 76—77° aus Benzol wurden schließlich 0.775 g einer Säure vom Schmp. 78.7—78.9° erhalten, die zuzüglich 0.1 g einer hochschmelzenden Mutterlaugen-Fraktion (Schmp. 77.6—77.9°) in 50 ccm Chloroform-Alkohol (1:1) gelöst und 5-mal mit je 2.5 ccm einer Lösung von 1 g Lithiumacetat in 40 ccm Chloroform fraktioniert gefällt wurde. Die aus den gefällten Salzen durch Mineralsäure abgeschiedenen Säure-Fractionen zeigten folgende Eigenschaften:

| Nr. | Fraktion g | Schmp. (°) | Verbrauch n_{10} -KOH ccm | Mol.-Gew. gef. |
|-----|-------------------------|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 0.3574 | 78.7—79.0 | 18.33 | 390 |
| 2 | 0.2165 | 78.7—79.0 | 11.0 | 394 (ber. $C_{26}H_{52}O_2$ 396) |
| 3 | 0.1615 | 78.7—79.0 | 8.45 | 392 |
| 4 | } 0.0549 | 78.5—79.0 | — | — |
| 5 | | | | |
| 6 | gibt keine Fällung mehr | | — | — |

Die ersten 5 Fractionen stellen also eine einheitliche Hexakosansäure vom bekannten Schmp. 79° der von R. Henriques¹³⁾ aus Insektenwachs abgeschiedenen „Cerotinsäure“ dar.

4. Abscheidung der reinen Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$.

Da die Hauptmenge der Lignocerinsäure neben Arachinsäure in den Destillaten der Hochvakuum-Destillation verblieben sein mußte, wurden diese in 4 nach Schmelzpunkten geordneten Portionen in die Methyl ester verwandelt und letztere wiederholt im Hochvakuum destilliert. Aus dem schließlich hierbei erhaltenen schwersten Destillat, ca. 4 g vom Sdp. 0.4—0.5 204—211°, Schmp. 55.7—56.5°, wurde durch Verseifen usw. die freie Säure abgeschieden, die, aus Benzol umkrystallisiert, Schmp. 78—78.8° und Mol.-Gew. 370 und 372 zeigte. Bei 8-maligem Umkrystallisieren von 3 g dieser Säure aus Benzol wurde als letzte Fraktion (1.9 g) eine Säure vom Schmp. 79.5—79.8° und dem Mol.-Gew. 374 und 376 erhalten. Diese wurde in der beschriebenen Weise in Alkohol-Chloroform-Lösung mit Lithiumacetat in chloroform-alkohol. Lösung fraktioniert gefällt, wobei der Schmelzpunkt der 5 Fractionen von 78.1° auf 80.7° stieg, das Mol.-Gew. von 375 bis 372 (ber. für $C_{24}H_{48}O_2$ 368) fiel.

Die vereinigten letzten 3 Fractionen, zusammen 0.832 g Säure vom Schmp. 80—80.4°, ergaben, aus Benzol umkrystallisiert, 0.685 g Säure vom Schmp. 80.3—80.9°, die, wie oben beschrieben, mit Lithiumacetat (je 0.7 ccm) in 8 Fällungen zerlegt wurde. Von diesen schmolzen die ersten 5 ansteigend von 79.5—79.9° bis 80.5—80.7°, während die titrimetrisch ermittelten Molekulargewichte¹⁴⁾ bis dahin zwischen 376 und 379 schwankten. Die 6. bis

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Die Titrationen erfolgten wegen der kleinen Substanzmengen (0.05—0.07 g) unter Abwägung der zugesetzten Laugenmenge (n_{10} -alkohol. KOH) in einer kleinen, von Hrn. W. Bleyberg zu diesem Zweck konstruierten handlichen Apparatur, welche eine Fehlergrenze von 0.5—1% einzuhalten gestattete und an anderer Stelle genauer beschrieben werden wird.

8. Fällung schmolz konstant bei 80.5 bis 81°, die 6. und 7. Fällung zeigten titrimetrisch die Molekulargewichte 368 und 370.

0.0604, 0.0460 g Subst. verbr. 1.595 g, 1.215 g 0.102-n. KOH.

Fällung 8 reichte zu dieser Bestimmung nicht mehr aus, indessen kann nach dem Schmp. 80.5—81° auch hier mit dem Vorliegen reiner Lignocerin-säure gerechnet werden. Eine nochmalige Fraktionierung der Säure mit Lithiumacetat zur Kontrolle ihrer Einheitlichkeit war der geringen Substanzmenge wegen nicht mehr durchführbar.

Das Ansteigen der Schmelzpunkte in den Fraktionen 1—6 bei abnehmendem Molekulargewicht bis zur Konstanz bei Fraktion 6 weist darauf hin, daß dem ersten Fällungen noch Hexakosansäure beigemischt war.

Hrn. W. Bleyberg sind wir für seine wertvolle Beihilfe bei vorstehenden Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

4. Peter Klason und Knut Sjöberg: Über Amylose-oktadextrin.

(Eingegangen am 19. November 1925.)

Im Jahre 1874 hat Nägeli¹⁾ unter dem Namen „Amylodextrin I“ eine Verbindung beschrieben, die er durch langdauernde Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke erhielt. Ein Teil davon löste sich in der Säure, während der feste Rückstand eine Jodreaktion zeigte, die allmählich von blau über violett in rot oder braungelb übergang. Dieser unlösliche Rückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen und durch Fällung mit Alkohol oder durch Ausfrieren gereinigt; er stellte dann das „Amylodextrin I“ dar. Das Präparat krystallisierte in Sphärokrystallen. Bis in die Neuzeit hinein ist diese Verbindung als identisch mit der „löslichen Stärke“ oder als eine Modifikation derselben, als „krystallisierte lösliche Stärke“, angesehen worden.

Dieser Ansicht huldigten Musculus und Gruber²⁾, Meyer³⁾, Tollens⁴⁾, Lintner⁵⁾ und v. Friedrichs⁶⁾; Pringsheim in seinem Buch „Die Polysaccharide“ (1923) und Georg Trier in seiner „Chemie der Pflanzenstoffe“ (1924), erwähnen dieses Dextrin nicht, obgleich Brown und Morris⁷⁾ die Verbindung ausführlich untersucht haben.

Die letztgenannten Verfasser stellten das Amylodextrin durch langdauernde Einwirkung von 12-proz. Salzsäure auf Kartoffelstärke bei gewöhnlicher Temperatur dar; das Verfahren war im übrigen dasselbe wie das von Nägeli. Der Rückstand betrug etwa 40% der in Arbeit genommenen Stärke.

Das Amylodextrin erwies sich als schwerlöslich in Wasser und krystallisierte in Sphärokrystallen. Es vergor nicht mit gewöhnlicher Oberhefe. Das spez. Drehungsvermögen war $[\alpha]_D = 206.11^\circ$. Dies entspricht bei der Reduktion auf metrische Kubikzentimeter etwa einem $[\alpha]_D = 187.5^\circ$. Das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktmethode bestimmt, ergab sich zu 2220, entsprechend einer Formel $[C_{12}H_{20}O_{10}]_7, H_2O$. Das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung ist 9.08.

¹⁾ Sachsse: Die Chemie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinsubstanzen. Leipzig 1877.

²⁾ Bl. 30, 54.

³⁾ Botan. Z. 1886.

⁴⁾ Handbuch der Kohlenhydrate.

⁵⁾ B. 28, 1527 [1895].

⁶⁾ Arkiv f. Kemi 5, [1913].

⁷⁾ Soc. 54, 449 [1889]