

die Schnelligkeit des Auftretens und der Intensität der Färbungen ergeben. Hierüber soll nach Beendigung der Untersuchungen a. a. O. berichtet werden. Soviel kann aber schon hier im Hinblick auf die Beobachtung von O. Baudisch gesagt werden, daß die magnetischen Eigenschaften und die katalytischen nicht immer Hand in Hand gehen. Als weiteres Unterscheidungs-Merkmal kann bei einigen Oxydhydraten auch das Sorptionsvermögen, besonders gegen Phosphorsäure, arsenige Säure usw., herangezogen werden. Als ein sehr merkwürdiges Reagens nach dieser Richtung hat sich Blausäure erwiesen, welche mit einigen Eisenoxydhydraten schwarze, irreversible Verbindungen liefert<sup>14)</sup>, während andere gegen dieses Reagens indifferent sind. Sehr interessant ist die von uns gemachte Feststellung, daß die genannte Eisenoxydhydrat-Blausäure-Verbindung die oben erwähnte Farbenreaktion mit *o*-Tolidin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sogar stärker zeigt, als das Eisenoxydhydrat, aus dem die Blausäure-Verbindung hergestellt wurde<sup>15)</sup>. Diese Tatsache, daß Blausäure in gebundener oder ungebundener Form die katalytische Reaktion der in Betracht kommenden Eisenoxydhydrate nicht nur nicht lähmt, sondern sogar beschleunigt, scheint uns im Hinblick auf die bekannte Theorie von O. Warburg und eine neuere Arbeit von H. Wieland<sup>16)</sup> von Wichtigkeit zu sein; sie soll deswegen weiter studiert werden.

Diese Arbeit wurde durch den Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank zum Ausdruck bringen möchten; ebenso danken wir Hrn. Direktor Dr. Mittasch in Ludwigshafen für die freundliche Überlassung der oben erwähnten Präparate.

#### 274. D. Holde: Zur Interpretation der Acetylzahl und zur Frage der Umesterung von Glyceriden durch Essigsäure-anhydrid.

[I., vorläufige Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 28. Juni 1926.)

Zur qualitativen und quantitativen Kennzeichnung der Gegenwart höherer Alkohole in den unverseifbaren festen und flüssigen Anteilen von Braunkohlenteer und Montanwachs-Trockendestillaten wurden vor einiger Zeit<sup>1)</sup> die Acetylzahlen herangezogen, die z. B. bei den Destillaten beider Stoffe annähernd gleich hoch lagen, nämlich bei den mit Aceton bei 0° abgetrennten festen Anteilen nahe bei 7, bei den flüssigen zwischen 25 und 31. In einer unter meiner Leitung von B. von Andreatta ausgeführten, noch unveröffentlichten Dissertation über die unverseifbaren, mit verschiedenen starken Laugen wiederholt gereinigten Anteile von Rositzer Braunkohlen-Generatorsteer zeigte sich, daß nach dem K. Stephanschen, bei Terpenalkoholen u. a. bewährten Phthalsäure-

<sup>14)</sup> Es scheint sich dabei z. T. um Verbindungen vom Typus des Berlinerblaus zu handeln, deren Trennung und Charakterisierung bis jetzt noch nicht gelungen ist.

<sup>15)</sup> Bemerkenswert ist die von uns gemachte und anscheinend noch nicht bekannte Beobachtung, daß Blausäure auch die bekannte Blutreaktion mit Benzidin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht hemmt.

<sup>16)</sup> vergl. B. 59, 1171 [1926].

<sup>1)</sup> Marcusson und Picard, Z. Ang. 34, 201 [1921], und Marcusson, ebenda 37, 35 [1924].

anhydrid-Verfahren höhere aliphatische Alkohole nicht nachweisbar waren. Dies würde auch, falls höhere aliphatische Alkohole im Schwel- oder Generator-teer vorhanden wären, im Einklang mit entsprechenden, negativ verlaufenen Beobachtungen von H. Meyer und Swoboda an Ceryl- und Cetylalkohol stehen<sup>2)</sup>.

Dagegen wurde von uns festgestellt, daß die mit Laugen gründlich gewaschenen Teeröle immer noch kleine Mengen höherer Phenole zurückhalten, deren Gegenwart die Anwesenheit von Alkoholen auf Grund der Acetylzahlen vortäuschen konnte. Aus einem Hochvakuum-Destillat des Neutralöls aus Rositzer Braunkohlenteer von der Acetylzahl 15,8 ließen sich dementsprechend beim Kochen mit in siedendem Xylol zerstäubtem Natrium nach dem Verdünnen mit Äther keine Alkoholate, sondern nur Phenolate ausfällen, die als solche durch Diazoreaktion, Löslichkeit der abgeschiedenen schwarzbraunen Phenole in wäßriger Lauge und Geruch gekennzeichnet wurden. Wegen des verhältnismäßig kleinen Äquivalentgewichts dieser Phenole, besonders der mehrwertigen, können sehr kleine Mengen der letzteren schon recht merkbare Acetylzahlen verursachen. Die abgeschiedenen Phenole zeigten nach der Verseifungszahl-differenz-Methode<sup>3)</sup> Acetylzahlen bis 590 (ber. für Phloroglucin 667,5). Es ist in dieser Hinsicht auch bemerkenswert, daß die Diazo-Reaktion ein altbekanntes Mittel zum Nachweis von Teerölen ist, auch wenn diese, wie es vielfach der Fall ist, durch Laugen-Behandlung zwecks Verbesserung ihrer Qualität und Gewinnung der Phenole möglichst neutral gewaschen sind.

Eine Bildung von Alkoholen bei der Schwelung bzw. Destillation der Braunkohle durch Zersetzung von Montansäure-estern ist auch schon auf Grund der Arbeit von F. Krafft<sup>4)</sup> nicht anzunehmen, weil sich bei der trocknen Destillation von höheren Fettsäure-estern neben Säuren nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe abspalten würden. Im Montanwachs etwa bereits vorhandene, freie höhere Alkohole von dem hohen Molekulargewicht des Montanalkohols würden sich bei der trocknen Destillation voraussichtlich im Gegensatz zu Cetylalkohol,  $C_{16}H_{34}O$ , der bei dieser Destillationsweise noch in erheblicher Menge unzersetzt destilliert, größtenteils zersetzen. Ihre Anwesenheit im Teer ist anscheinend auch noch nicht durch Abscheidung in Substanz bzw. von Derivaten erwiesen.

In Fortsetzung dieser Arbeit wurden in Gemeinschaft mit F. Maune bei aceton-unlöslichen, festen, unverseifbaren Anteilen von Montanwachs-Destillat Acetylzahlen von nur 0,5—0,8, bei den von den festen Anteilen abfiltrierten, flüssigen Anteilen z. B. nur Acetylzahlen von 6,3—7,0 nach zwei verschiedenen Methoden der Acetylzahl-Bestimmung (Differenz zwischen Acetyl-Verseifungszahl und Verseifungszahl des Ausgangsmaterials, sowie Destillationsmethode) gefunden. Die Höhe der Acetylzahlen kann bei den aus verschiedenen trocknen Destillationen stammenden Proben unverseifbarer, flüssiger Anteile merklich schwanken, was sich z. B. aus der Ungleichmäßigkeit der Zersetzung bei den einzelnen Destillationen erklärt.

Die festen, unverseifbaren Anteile gaben, ihrer Phenol-Freiheit entsprechend, einen farblosen, die flüssigen einen gelbgefärbten, alkalischen

<sup>2)</sup> Hans Meyer, *Analyse und Konstitutions-Ermittlung*, 4. Auflage [1922], S. 603.

<sup>3)</sup> Cook, *Am. Soc.* **44**, 392 [1922]; André, *C. r.* **172**, 984 [1921]; siehe auch C. **1921**, IV 454 und A. Grün, *Analyse der Fette und Wachse*, 1925, S. 159.

<sup>4)</sup> B. **16**, 1723 [1883].

Auszug beim Kochen mit doppeltnormaler, wäßriger Natronlauge. Der erstere gab im Einklang hiermit keine, der letztere eine deutliche Diazo-reaktion (Orangefärbung und Fällung). Da Montanwachs selbst keine Diazo-reaktion gab, ist anzunehmen, daß sich bei der trockenen Destillation desselben die kleinen Mengen Phenole, evtl. aus den aus der Kohle stammenden Verunreinigungen, gebildet haben.

Auch bei den festen, unverseifbaren Anteilen von Braunkohlen-Generator-teer konnte bei Anwendung besonders sorgfältiger Maßnahmen keine nennenswerte Acetylzahl festgestellt werden. Es ist hiernach anzunehmen, daß die etwas größeren Acetylzahlen der flüssigen Anteile zum nicht unerheblichen Teil durch entsprechende, sehr kleine Mengen mittels der Diazo-reaktion nachgewiesener Phenole veranlaßt werden, welche bei sorgfältiger Auswaschung der festen Anteile mit Aceton völlig in die flüssigen Anteile übergehen.

Es wurde zunächst daran gedacht, die erheblichere Acetylzahl des Montanwachses selbst (z. B. 31), soweit sie nicht etwa durch freie Alkohole oder Oxy-säuren<sup>5)</sup> veranlaßt wird, durch eine Umesterung mit Essigsäure-anhydrid, wie sie von Willstätter und Madinaveitia in einer beiläufigen, kleinen Arbeit bei Tristearin angenommen wurde<sup>6)</sup>, zu erklären. Aber Versuche, welche hierauf in Gemeinschaft mit W. Bleyberg bei Tristearin von Kahlbaum und von Merck vorgenommen wurden und an selbst hergestelltem Tristearin fortgeführt werden, widerlegten letztere Annahme. Es wurden von uns bei Tristearin sowohl von Kahlbaum wie von Merck, welche letzteres Willstätter und Madinaveitia zu ihren Versuchen benutzt hatten<sup>7)</sup>, zwar ebenfalls erhebliche Acetylzahlen gefunden, aber diese waren, wie wir feststellten, auf einen beträchtlichen Gehalt des Tristearins an Mono- bzw. Diglyceriden zurückzuführen. Die Reinheit des Tristearins von Merck wurde den genannten Autoren anscheinend dadurch vorgetäuscht, daß das Produkt zufällig eine normale Verseifungszahl hatte, die aber auch durch gleichzeitige Gegenwart von Mono- bzw. Diglyceriden und von Palmitinsäure in der Stearinsäure verursacht sein konnte. Erstere erniedrigen, Palmitinsäure erhöht die Verseifungszahl. Die aus dem Tristearin Merck von uns abgeschiedene Stearinsäure hatte tatsächlich das zu niedrige, titrimetrisch bestimmte Molekulargewicht 279 statt theoretisch 284; sie konnte also ca. 16% Palmitinsäure (Molekulargewicht 256) enthalten.

Bei einer Umesterung müßte eine dem eingetretenen Acetyl-Rest äquivalente Menge freie Stearinsäure oder deren Anhydrid bzw. ein gemischtes Essigsäure-stearinsäure-anhydrid entstehen, welche letzteren bekanntlich bei Titration mit alkohol. Laugen mindestens ein Mol. KOH verbrauchen<sup>8)</sup>. Dagegen erwiesen sich die in üblicher Weise aus Tristearin von Kahlbaum und von Merck mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid gekochten, von diesem und von Essigsäure befreiten Reaktionsprodukte als absolut neutral, so daß eine Umesterung in diesem Fall ausgeschlossen ist.

Die Folgerung, welche Willstätter und Madinaveitia aus Anlaß der von ihnen festgestellten, vermeintlichen Umesterung auf die Unzuverlässigkeit der Acetylzahl-Bestimmung von Lewkowitsch ziehen, bei welcher die Fette

<sup>5)</sup> Marcusson und Smelkus, Ch. Z. 46, 701 [1922].

<sup>6)</sup> B. 45, 2827 [1912].

<sup>7)</sup> Briefliche Mitteilung von R. Willstätter.

<sup>8)</sup> Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6. Aufl., S. 521.

selbst mit Essigsäure-anhydrid zur Bestimmung von Oxy-säuren acetyliert werden, erscheint mithin nicht zutreffend.

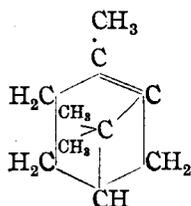
Die Wissenschaftliche Zentralstelle für Öl- und Fettforschung E. V. Berlin hat einen Teil der im Vorstehenden beschriebenen Versuche durch materielle Zuwendungen in dankenswerter Weise unterstützt.

## 275. Friedrich Richter und Werner Wolff: Über katalytische Isomerisation des Pinens.

(Eingegangen am 12. Juli 1926.)

Bei Versuchen über katalytische Isomerisation von Pinen mit Hilfe von Palladium hat N. Zelinsky vor längerer Zeit ein „Isopinene“ der nebenstehenden Formel erhalten<sup>1)</sup>. Seine Konstitution erregte unser Interesse, da sie der Bredtschen Regel<sup>2)</sup> zu widersprechen schien und das Isopinene in Erörterungen über Fragen der Katalyse mehrfach als Beispiel herangezogen worden ist<sup>3)</sup>. Da die spärlichen experimentellen Angaben von Zelinsky auch andere Deutungen zuzulassen schienen, haben wir seine Versuche mit einem wohldefinierten  $\alpha$ -Pinen wiederholt und einwandfrei feststellen können, daß in dem Präparat von Zelinsky lediglich ein Gemisch von  $\alpha$ -Pinen und Pinan vorliegt. Mit dieser Auffassung stehen auch Elementar-Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften des Isopinens sowie seine Unfähigkeit, ein krystallisiertes Hydrochlorid zu geben, in bester Übereinstimmung. Das „Isopinene“ ist somit aus der Literatur zu streichen<sup>4)</sup>.

Wir haben uns indessen mit diesen Beobachtungen nicht begnügt, sondern auch das  $\beta$ -Pinen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. Hier findet nun in der Tat eine überraschend glatt verlaufende katalytische Isomerisation statt: Schon kurzes Schütteln von wasserstoff-beladenem Palladium mit  $\beta$ -Pinen genügt, um dieses quantitativ in  $\alpha$ -Pinen umzulagern; fährt man mit dieser Behandlung fort, so erfolgt Hydrierung zu Pinan. Diese Versuche bilden eine interessante Parallele zu den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von Austerweil<sup>5)</sup>, der  $\beta$ -Pinen durch Erhitzen mit Trichlorphenol oder Abietinsäure auf 150° bzw. 170° in das  $\alpha$ -Isomere verwandelte. Wie man sieht, ist der gleiche Prozeß schon unter wesentlich milderen Bedingungen bei Zimmer-Temperatur zu erreichen. Belädt man das Palladium nicht mit Wasserstoff, so findet keine Umwandlung in  $\alpha$ -Pinen statt. Es ist aber unseres Erachtens unnötig, hieraus auf eine Beteiligung des Wasserstoffs am Reaktionsablauf zu schließen, da die röntgenographisch festgestellte



<sup>1)</sup> B. 44, 2782 [1911].

<sup>2)</sup> B. 35, 1286 [1902]; J. pr. [2] 95, 133 [1917]; A. 437, 1 [1924]; vergl. auch Ruzicka, Helv. 3, 785 [1920]. — Auf einen brieflichen Hinweis des einen von uns teilte uns Hr. Zelinsky am 2. Oktober 1925 mit, daß er neuerdings eine Formel des Isopinens mit tricyclischem Skelett bevorzuge (siehe auch B. 58, 2758 [1925]).

<sup>3)</sup> z. B. Cusmano, R. A. L. [5] 22, 1 713 [1913]; Zelinsky, B. 58, 2758 [1925].

<sup>4)</sup> Die Bezeichnung „Isopinene“ war zudem bereits vergeben für einen Kohlenwasserstoff C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> von Aschan (C. 1909, II 26; B. 40, 2750 [1907]), der später von Komppa, Roschier (C. 1917, I 751) als *d, l*- $\alpha$ -Fenchon erkannt wurde

<sup>5)</sup> Bl. [4] 39, 695 [1926].