

Substanz von Versuch Nr. 5. Vorbereitung zur Analyse wie oben, nur wurde bei 100° getrocknet.

0.3804 g Sbst.: 0.0095 g CO₂, 0.0084 g H₂O. — (a) 0.3055 g Sbst.: 0.0387 g AgCl, in 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung 2.2841 g P₂O₅, 24MoO₃ (Carius). — (b) 0.3967 g Sbst.: 0.0510 g AgCl, in 20 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung 2.3528 g P₂O₅, 24MoO₃ (Carius).

Sbst. von Versuch Nr. 6. Zur Analyse wie Nr. 5 vorbereitet.

0.4440 g Sbst.: 0.0072 g CO₂, 0.0072 g H₂O. — (a) 0.3156 g Sbst.: 0.0232 g AgCl, in 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung 2.4820 g P₂O₅, 24MoO₃ (Carius). — (b) 0.3156 g Sbst. in 20 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung 1.9976 g P₂O₅, 24MoO₃ (Die Sbst. wurde vorsichtig mit Bromwasser oxydiert.)

Resultate: Tabelle III.

89. G. Rankoff: Über die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure mittels Schwefels (II.).

[Aus d. Technolog. Institut d. Universität Sofia.]

(Eingegangen am 13. Januar 1931.)

Es wäre unverständlich, wenn die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure die Aufmerksamkeit der Chemiker bisher noch nicht auf sich gelenkt haben sollte. In der Tat haben bereits im Jahre 1833 W. Radig, H. Harff, G. Ulex und Schoy¹⁾ die Einwirkung von Schwefel auf einige Öle, sowie auf Ölsäure untersucht, wobei W. Radig²⁾ beim Erhitzen von 6 Tln. Ölsäure mit 1 Tl. Schwefel auf 300° unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung die Bildung einer rotbraunen, brenzlich riechenden Masse, die etwas dünnflüssiger als Baumöl war, feststellte. Th. Anderson³⁾ destillierte Ölsäure mit der Hälfte ihres Gewichts an Schwefel und isolierte Margarinsäure aus dem Destillat. R. Benedikt und F. Ulzer⁴⁾ erhielten bei 2-stdg. Erhitzen von 100 g Ölsäure mit 10 g Schwefel auf 200–220° nach der Reinigung des entstandenen Produktes ein dunkles, auch im Vakuum nicht destillierbares Öl, das 10.99% Schwefel enthielt und der Formel C₁₈H₃₂O₂S entsprach. J. Altschul⁵⁾ fand, daß bei 4-stdg. Erhitzen von 200 g Ölsäure mit 24 g Schwefel auf etwa 140° sich Schwefel an die Doppelbindung der Ölsäure anlagert: C₁₈H₃₄O₂ + S = C₁₈H₃₄O₂S.

Aus den angeführten Literatur-Angaben ist ersichtlich, daß die damaligen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure mit verhältnismäßig großen Schwefelmengen, mindestens 1 Atom Schwefel auf 1 Mol. Ölsäure, ausgeführt wurden, wobei in keinem Fall die Bildung von Elaidinsäure beobachtet wurde.

In einer früheren Mitteilung⁶⁾ haben wir gezeigt, daß beim Erhitzen von Ölsäure mit 1% Schwefel im zugeschmolzenen Rohr in Gegenwart von Wasser auf 180° sich über die Hälfte der Ölsäure in Elaidinsäure umwandelt. Im Hinblick auf die bei diesen Untersuchungen erzielten Resultate und

¹⁾ Über die für das Jahr 1833 aufgegebene Preisfrage der Hagen-Buchholzschens Stiftung in betreff der Einwirkung von Schwefel auf die fetten Öle, vergl. C. 1833, 815.

²⁾ C. 1835, 607, 623.

³⁾ A. 63, 370 [1847].

⁴⁾ C. 1887, 882.

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 1895, 535.

⁶⁾ B. 62, 2712 [1929].

die von den oben genannten Autoren erhaltenen Ergebnisse, schien es uns nun interessant, die Einwirkung von Schwefel auf Ölsäure in Abwesenheit von Wasser zu untersuchen, und zwar wollten wir mit den gleichen Schwefelmengen arbeiten, durch die wir in Gegenwart von Wasser Ölsäure in Elaidinsäure hatten umwandeln können.

Unsere Versuche zeigen, daß bei 3-stdg. Erhitzen von Ölsäure mit 1% Schwefel auf 200—220°, unabhängig davon, ob im offenen Gefäß, im Kohlensäure-Strom oder im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wird, immer Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet und ungefähr die Hälfte der Ölsäure in Elaidinsäure (Schmp. 44.4°, korr.; $n_D^{100} = 1.4308$) umgewandelt wird. Wenn wir jedoch die Menge des Schwefels auf 3% erhöhten, so bildete sich stets neben Elaidinsäure noch eine schwefelhaltige, krystalline Verbindung mit höherem Schmp. als Elaidinsäure, die wir jedoch nicht in reinem Zustand isolieren konnten.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Versuchen wurde Ölsäure „Kahlbaum“ (Jod-Zahl nach Hanus 89.32) und Schwefelblumen (gewaschen, D. A. B. 5) verwendet.

Abgewogene Mengen Ölsäure und Schwefel wurden im Ölbad entweder im offenen Gefäß oder im Kohlensäure-Strom unter zeitweiligem Rühren, oder auch im zugeschmolzenen Rohr, 3 Stdn. auf 200—220° erwärmt. Bei einem der Versuche wurde auch auf freier Flamme erhitzt. Stets entwickelte sich Schwefelwasserstoff⁷⁾. Beim Abkühlen auf 16—18° erstarrte das Gemisch zu einer braunen Krystallmasse, die in dem gleichen Vol. Alkohol gelöst und dann filtriert wurde. Aus dem Filtrat fiel in der Kältemischung eine Krystallmasse aus, die abermals filtriert, gewogen, in Alkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt, auf dem Wasserbade eingedampft und zur Krystallisation in einer Kältemischung sich selbst überlassen wurde. Bei den Versuchen mit 1% Schwefel lösten wir die Krystallmasse so lange aus Alkohol um, bis der Schmp. sich nicht mehr veränderte. Die Krystalle erwiesen sich als reine Elaidinsäure vom Schmp. 44.4°, korr.; $n_D^{100} = 1.4308$. Eine Mischprobe mit nach D. Holde und K. Rietz⁸⁾ dargestellter Elaidinsäure zeigte denselben Schmp. 44.4°.

1.3285 g Subst. verbraucht. zur Neutralisat. 44.84 ccm NaOH vom Titer 0.004193. $C_{18}H_{34}O_2$. Ber. NaOH 14.173, Mol.-Gew. 282.27. Gef. NaOH 14.152, Mol.-Gew. 282.70.

Bei den Versuchen mit 3% Schwefel veränderte sich der Schmp. der erhaltenen Krystallmasse nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol fortwährend fast bis zum Verbrauch des ganzen Materials und erreichte 63—64°. Wir erhielten bei diesen Versuchen schließlich nach dem Umlösen des Na-Salzes aus Alkohol, Zersetzen des Na-Salzes mit verd. Schwefelsäure und Umlösen der freien Säure aus Alkohol eine krystalline Verbindung vom Schmp. 64 bis 65°, deren Ausbeute jedoch für eine weitere Untersuchung zu gering

⁷⁾ Die Menge des als Schwefelwasserstoff auftretenden Schwefels bestimmten wir bei den Versuchen, die wir im Kohlensäure-Strom (der zuvor mit Kupfersulfat-Lösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde) ausführten. Der vom Kohlensäure-Strom ausgetriebene Schwefelwasserstoff wurde nach vorheriger Kühlung des Gasgemisches in Bromwasser geleitet. Die entstandene Schwefelsäure bestimmten wir maßanalytisch nach L. W. Winkler, Ztschr. angew. Chem. 29, 383 [1916].

⁸⁾ B. 57, 99 [1924].

war. Aus der alkohol. Mutterlauge des Na-Salzes wurde noch etwas Elaidinsäure isoliert (Schmp. 44.4°).

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ölsäure g	Schwefel g	Erhitzen im:	Ölbad t°	Dauer des Er- hitzens in Stdn.	H ₂ S g	% S (als H ₂ S ent- wickelt)	Krystallmasse		
							Aus- beute, roh	Schmp. des reinen Prod.	n _D ²⁰
30	0.3000	offenen Gefäß	200	3	—	—	9.8	44.4	1.4308
30	0.3000	„ „	220	3	—	—	12.6	44.4	1.4308
30	0.3000	CO ₂ -Strom	220	3	0.0633	19.83	13.4	44.4	1.4308
30	0.3000	zugeschmolz. Rohr	220	3	—	—	12.8	44.4	1.4308
30	0.3000	offenen Gefäß	290 ^{*)}	1	—	—	14.3	44.4	1.4308
30	0.9000	„ „	220	3	—	—	12.5	64.65	—
10	0.3000	CO ₂ -Strom	220	3	0.0697	21.85	4.3	64.65	—
30	0.9000	zugeschmolz. Rohr	220	3	—	—	13.2	64.65	—

Die Versuche zeigen deutlich, daß Schwefel umlagernd auf Ölsäure wirkt und beim Erhitzen von Ölsäure mit 1% Schwefel stets reine Elaidinsäure erhältlich ist. Wird jedoch die Schwefelmenge größer gewählt, so bildet sich gleichzeitig ein anderer, höher schmelzender, schwefelhaltiger Körper.

Wenn einerseits in Betracht gezogen wird, daß Schwefel isomerisierend auf Ölsäure wirkt, andererseits, daß Ölsäure-glycerid, wie auch die Glyceride anderer Säuren der Reihe, hauptsächlich Erucasäure-glycerid, den Hauptbestandteil einiger Öle bilden, die schon lange durch Erhitzen mit Schwefel zur Herstellung von braunem (schwarzem) Faktis benutzt werden, so ist wahrscheinlich diese bis jetzt unbekannte isomerisierende Eigenschaft des Schwefels zur Erklärung des Bildungs-Mechanismus von braunem Faktis von Bedeutung.

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet werden weiter fortgesetzt.

*) Das Erhitzen wurde mit freier Flamme über einem mit Asbest versehenen Netz ausgeführt. Bei diesem Versuch ging die Isomerisation sehr schnell von statten, weshalb er sich für Demonstrations-Zwecke eignet. In ein trocknes Reagensglas werden eine Messerspitze (0.02—0.03 g) Schwefel und 2—3 g Ölsäure „Kahlbaum“ gegeben; das Gemisch wird unter ständigem Schütteln auf der Flamme des Bunsen-Brenners erhitzt, zunächst 2—3 Min. vorsichtig, bis der Schwefel geschmolzen und in der Ölsäure gelöst ist, dann 3—5 Min. auf starker Flamme. Danach wird das Reagensglas zunächst an der Luft, dann in einem Glas mit Wasser (t = 15—18°) abgekühlt, wobei nach 5—10 Min. der Inhalt infolge der entstandenen Elaidinsäure krystallinisch erstarrt.