

244. Fritz Zetzsche und Artur Fredrich: Bemerkung zu der Arbeit von E. Schmidt, W. Hahn, H. Duttenhöfer und J. Maerkl: „Die Entsäuerung tierischer und pflanzlicher Öle und Fette mittels Carbodiimiden“*).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1939.)

Es ist gezeigt worden, daß Carbodiimide grundsätzlich nach zwei Richtungen mit Carbonsäuren reagieren können¹⁾:

1) Unter Addition eines Mol. Säure zu *N*-acyl-*N,N'*-disubstituierten Harnstoffen.

2) Unter Bildung von Säureanhydriden und disubstituierten Harnstoffen. Die erste Reaktionsfolge nutzten wir seit einiger Zeit zur Kennzeichnung von Carbonsäuren aus, für die zweite brachten wir eine Reihe von Beispielen, um aufzuweisen, daß die Anhydridbildung von der Natur des Carbodiimids und der Säure, außerdem von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist, so daß nicht alle Carbodiimide zur Bildung acylierter Harnstoffe und damit zur Kennzeichnung von Carbonsäuren gleich gut geeignet sind. So ist z. B. das Carbo-di-[4-jod-phenyl]-imid^{1a)} schlecht, das Carbo-di-[4-dimethylamino-phenyl]-imid^{1b)} (bas. Imid) gut geeignet, ebenso wie sich einige Säuren gar nicht oder nur unvollkommen in die entsprechenden Ureide verwandeln lassen, z. B. die leicht anhydrierbaren Dicarbonsäuren von der Oxal- bis zur Glutarsäure, Phthalsäure, Ameisensäure^{1c, d)}. Wir haben schließlich auch über die Zusammenhänge beider Reaktionsfolgen bestimmte Vorstellungen entwickelt^{1c)}.

Auf Grund des von uns beigebrachten Materials erscheint es empfehlenswert, sich in jedem Fall zu vergewissern, ob ein Carbodiimid der Reaktionsfolge 1 oder 2 zuneigt.

In der erwähnten*) Arbeit haben die genannten Autoren Carbodiimide, und zwar aliphatische und hydroaromatische²⁾, zur Entsäuerung von Ölen und Fetten nutzbar zu machen gesucht. Sie sind der mehrmals konkret von ihnen ausgesprochenen Ansicht, daß mit den von ihnen benutzten Imiden, vornehmlich dem Carbo-di-cyclohexyl-imid, Acyl-Harnstoffe, also wohl im wesentlichen die Palmityl-, Stearyl-, Oleyl-, Linolyl- und Linolenyl-dicyclohexylharnstoffe, gebildet werden. Es wird erwähnt, daß sich die ehemals freien Säuren häufig als krystallisierte Ureide abscheiden und deshalb von den Ölen und Fetten leicht getrennt werden können. Die Anwendung des Carbo-di-cyclohexyl-imids wird besonders empfohlen.

Es ist nun den Autoren entgangen, daß die erwähnten schwerlöslichen Ausscheidungen nicht schwerlösliche Ureide sind, sondern einzig der *N,N'*-Dicyclohexyl-harnstoff vom Schmp. 229—230³⁾, wie sich unschwer feststellen

*) B. **72**, 945 [1939].

1) a) F. Zetzsche, E. Lüscher u. H. E. Meyer, B. **71**, 1089 [1938].

b) F. Zetzsche, H. E. Meyer, H. Overbeck u. W. Neger, B. **71**, 1517 [1938].

c) F. Zetzsche u. H. Lindlar, B. **71**, 2096 [1938].

d) F. Zetzsche u. A. Fredrich, B. **72**, 363 [1939].

2) E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. **71**, 1934 [1938].

3) A. Skita u. H. Rolfes, B. **53**, 1248 [1920].

läßt, wenn die aus den Ölen und Fetten durch Schleudern oder Filtrieren erhaltenen schwerlöslichen Abscheidungen durch Auswaschen mit einem Lösungsmittel (Petroläther, Äther, Benzol) und gegebenenfalls durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Wir haben schon vor längerer Zeit festgestellt, daß das Carbodicyclohexylimid und eine ganze Reihe ähnlich gebauter Carbodiimide noch mehr als das bereits erwähnte Carbo-di-[4-jod-phenyl]-imid die Anhydridbildung der Säuren begünstigen, und zwar in so ausgeprägtem Maße, daß es uns auf dem üblichen Wege, auf dem wir Ureide aus Carbodiimiden herzustellen pflegen, bisher nicht gelungen ist, überhaupt Ureide zu erhalten, auch nicht mit Carbonsäuren, die nach unseren bisherigen Erfahrungen keine Anhydrierungsneigung aufweisen. Als Reaktionsprodukte erhielten wir stets nur den dem Ausgangscarbodiimid entsprechenden Harnstoff (z. B. Dicyclohexyl-, Dibornyl-, Dimethyl-harnstoff⁴⁾) und das entsprechende Säureanhydrid. Wir beschreiben w. u. die Darstellung des Buttersäure- und Stearinsäure-anhydrids auf diesem Wege.

Daß es sich demnach bei der Entsäuerung von Ölen und Fetten nach E. Schmidt und Mitarbeitern nur um die Überführung der freien Säuren in Anhydride unter Bildung von Dicyclohexylharnstoff und nicht um die Bildung von Ureiden, wie sie die Autoren ohne nähere Prüfung annehmen, handeln konnte, war uns somit klar. Wir haben uns aber die Mühe gemacht, den Beweis zu vervollständigen unter Einbeziehung des Carbo-di-4-tolyl-imids und des bas. Imids, bei denen die Ureidbildung von uns bereits sichergestellt war.

Vorausgeschickt sei, daß bei der Ureidbildung auf 1 Mol. Carbonsäure auch 1 Mol. Imid verbraucht wird, während bei der Anhydrierung auf 2 Mol. Säure nur 1 Mol. Imid benötigt wird.

1) Demnach müßte bei der Anhydridbildung bei Anwendung eines Säure-Imid-Verhältnisses 1:1 bereits $\frac{1}{2}$ Mol. Imid überschüssig bleiben. Dieser Überschuß läßt sich auf Grund unserer kürzlichen Mitteilung^{1d)} mit Oxalsäure quantitativ als CO_2 bestimmen. Bei der Ureidbildung sollte beim Verhältnis 1:1 noch kein überschüssiges Imid nachzuweisen sein. Die w. u. zusammengestellten Ergebnisse bestätigten diese Erwartungen. Carbo-ditolyl- und bas. Imid als Ureidbildner gaben erst beim Verhältnis über 1:1 CO_2 , und zwar die ber. Mengen, Carbodicyclohexylimid gab im Gegensatz zu den beiden Vergleichsimiden schon beim Verhältnis 1:1 CO_2 , allerdings nie die ber. Menge.

2) Entsprechend müßte bei der Anhydridbildung vom Verhältnis 2:1 an keine freie Säure vorliegen, während bei der Ureidbildung erst vom Verhältnis 1:1 an keine freie Säure auftreten sollte. Die Titrationswerte gaben die grundsätzliche Bestätigung und zeigten auch im Titrationsverlauf, daß bei der Anwendung von Carbodicyclohexylimid Anhydrid, bei der von Vergleichsimiden Ureid gebildet wurde. Zuverlässige Werte bei Vorliegen von Anhydrid zu erhalten, ist infolge seiner leichten Aufspaltbarkeit zu Säure durch Alkali in Äther-Alkohol sehr schwierig. Die Rotfärbung bei Verwendung von Phenolphthalein bleibt im Anfang der Titration kaum einige Sekunden bestehen, freie Säure führt während des ganzen Verlaufs der Titration zu

⁴⁾ Die beiden letztgenannten Carbodiimide werden wir demnächst in anderem Zusammenhang beschreiben.

augenblicklicher Entfärbung, während rotgefärbte Neutralöl- und -fettlösungen, ebenso wie Ureidlösungen langsam im Verlauf mehrerer Min. sich entfärben. Wir zogen zum Vergleich Stearinsäureanhydridlösungen heran, die sich im Titrationsverlauf genau so wie die durch Carbodicyclohexylimid entsäuerten Olivenölmischungen verhielten. Auch E. Schmidt und Mitarbeiter begnügten sich mit einer Farbbeständigkeit von mehreren Sekunden. Während sich bei den Vergleichsimiden beim Verhältnis 2:1 erwartungsgemäß die Hälfte der angewandten Säure wiederfanden, wurden beim Carbodicyclohexylimid zwar nicht die erwarteten Nullwerte, aber wenigstens nur etwa $\frac{1}{3}$ der angewandten Säuremenge wiedergefunden, d. h. die Entsäuerung ist weiter fortgeschritten als bei den ureidbildenden Vergleichsimiden.

3) Infolge der Schwerlöslichkeit des Dicyclohexylharnstoffs ließ sich nachweisen, daß seine Bildung stets dem Einsatz der Menge freier Säure unter Zugrundelegung des Verhältnisses 2:1 entsprach.

Es dürfte somit festgestellt sein, daß zum Entsäuern mit dem Carbodicyclohexylimid und ähnlichen Imiden die Hälfte der bisher für notwendig erachteten Menge Imid grundsätzlich ausreichend ist, da derartige Carbodiimide nicht wie etwa das Carboditoly- oder das bas. Imid ureid-, sondern anhydridbildend sind. Wenn nun, wie die Titrations- und die CO_2 -Werte zeigen, größere Mengen tatsächlich benötigt wurden, so sind dafür Neben- und Folgereaktionen verantwortlich zu machen, die, wie schon E. Schmidt und Mitarbeiter fanden und wie wir bestätigen können, mitunter zur Bildung recht titrationsbeständiger Umwandlungsprodukte führen können, so daß die Rotfärbung längere Zeit bestehen bleibt. Erwähnt sei aber, daß dazu mitunter Überschüsse von bis zu 300% — nach der irrigen Annahme von E. Schmidt 100% — Imid notwendig sind.

Schließlich muß der eine von uns (F. Z.) darauf hinweisen, daß Hr. E. Schmidt die Anregung zu seinen Untersuchungen über Carbodiimide besonders bezüglich der Entsäuerung und des Nachweises der Säurenatur nativer Cellulose im Jahre 1936 von ihm (F. Z.) empfangen hat.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Säureanhydriden mittels Carbodiimiden.

a) Buttersäure-anhydrid: 4.27 g *n*. Buttersäure, gelöst in 10 ccm Petroläther, wurden mit 5 g Carbodicyclohexylimid, gelöst in 10 ccm Petroläther, vermischt. Unter lebhafter Erwärmung, die zur Verdampfung des größten Teils des Lösungsmittels führte, setzten sich die beiden Komponenten unter sofortiger Bildung eines Krystallbreis um. Dieser wurde nach dem Erkalten und nach Zusatz von Petroläther abgesaugt. Er erwies sich in annähernd quantitativer Ausbeute als Dicyclohexylharnstoff vom Schmp. 225—227°. Das Filtrat wurde fraktioniert destilliert. Mit 90-proz. Ausbeute wurde Buttersäure-anhydrid erhalten, das zur Identifikation in das Buttersäure-anilid verwandelt wurde. Aus Benzol wurden kompakte 4-eckige Krystalle vom Schmp. 92—94° erhalten (Schmp. nach H. Staudinger u. H. W. Klever⁵⁾ 95—96°).

b) Stearinsäure-anhydrid: 1.1 g geschmolzene Stearinsäure (Merck) wurde mit 0.4 g Carbodicyclohexylimid vermischt. Die

⁵⁾ B. 41, 907 [1908].

Mischung erstarrte sofort. Sie wurde nach einiger Zeit mit 15 ccm Benzol erwärmt. Beim Filtrieren blieb der Dicyclohexylharnstoff auf dem Filter, während aus der warmen Mutterlauge beim Erkalten sich das Stearinsäureanhydrid ausschied. Es wurde aus Äther umkrystallisiert. Schmp. 70—72° (Schmp. nach A. Béhal⁶⁾ 71—77°). Misch-Schmp. mit Stearinsäure 61—64°.

Bestimmung überschüssigen Carbodiimids und überschüssiger Säure.

Für diese Bestimmungen wurden Gemische von reinem Olivenöl Kahlbaum (n_D^{20} 1.468; 1 g verbrauchten 0.1 ccm 0.1-n. KOH) mit verschiedenen Säuren benutzt.

Mischung I: 35.2666 g Öl + 0.5384 g Stearinsäure (puriss. Merck).

Mischung II: 34.2414 g Öl + 3.7134 g Nonylsäure (Merck).

Mischung III: 35.0364 g Öl + 4.1328 g Ölsäure (Merck).

Mischung IV: 36.6958 g Öl + 0.7888 g Stearinsäure + 2.1736 g Nonylsäure + 1.4518 g Ölsäure.

Mischung V: 39.5365 g Öl + 0.2658 g Stearinsäure + 2.1343 g Ölsäure.

Mischung VI: 46.5672 g Öl + 0.3378 g Stearinsäure + 2.1118 g Ölsäure.

a) Bestimmung überschüssigen Imids.

- 1) Angew.: 1.8586 g Mischung V + 38.7 mg Dicyclohexylcarbodiimid (2:1); erh. 0, ber. 0 mg CO₂.
- 2) Angew.: 1.3804 g Mischung V + 28.7 mg Dicyclohexylcarbodiimid (2:1); erh. 0, ber. 0 mg CO₂.
- 3) Angew.: 4.4110 g Mischung V + 183.8 mg Dicyclohexylcarbodiimid (1:1); erh. 9.6, ber. 19.6 mg CO₂.
- 4) Angew.: 2.9790 g Mischung V + 248.0 mg Dicyclohexylcarbodiimid (1:2); erh. 29.6, ber. 39.5 mg CO₂.
- 5) Angew.: 1.7001 g Mischung V + 76.2 mg Tolyimid (1:1); erh. 0, ber. 0 mg CO₂.
- 6) Angew.: 3.1155 g Mischung V + 279 mg Tolyimid (1:2); erh. 27.7, ber. 27.7 mg CO₂.
- 7) Angew.: 1.3593 g Mischung V + 76.8 mg basisches Imid (1:1); erh. 0, ber. 0 mg CO₂.
- 8) Angew.: 2.2969 g Mischung IV + 684 mg basisches Imid (1:2); erh. 53.6, ber. 53.7 mg CO₂.

Die Ansätze zu den Versuchen 1, 5, 6, 7 wurden 15 Min. bei 70° und 15 Stdn. bei 38°, zu den Versuchen 2, 3, 4 wurden 5 Min. bei 65° und 16 Stdn. bei Raumtemp. (etwa 20°), zum Versuch 8 wurde 15 Stdn. bei 65—70° gehalten.

b) Bestimmung überschüssiger Säure durch Titration.

- 1) mit Dicyclohexylcarbodiimid: 1.8226 g Mischg. II + 116.5 mg Imid (2:1) verbr. 4.14, ber. 11.30 ccm 0.1-n. KOH.
- 2) 2.6057 g Mischung III + 100.5 mg Imid (2:1), verbr. 3.41, ber. 9.74 ccm.
- 3) 1.9604 g Mischung IV + 107.5 mg Imid (2:1), verbr. 4.13, ber. 10.42 ccm.
- 4) 1.4171 g Mischung V + 29.5 mg Imid (2:1), verbr. 1.10, ber. 2.86 ccm.
- 5) 1.3316 g Mischung V + 27.8 mg Imid (2:1), verbr. 0.71, ber. 2.69 ccm.
- 6) 1.7426 g Mischung V + 72.5 mg Imid (1:1), verbr. 0.31, ber. 3.52 ccm.
- 7) 1.3410 g Mischung V + 55.9 mg Imid (1:1), verbr. 0.34, ber. 2.71 ccm.
- 8) 1.9693 g Mischung VI + 72.9 mg Imid (1:1), verbr. 0.13, ber. 3.48 ccm.
- 9) 1.1572 g Mischung V + 96.4 mg Imid (1:2), verbr. 0.20, ber. 2.34 ccm.
- 10) 1.6698 g Mischung VI + 121.8 mg Imid (1:2), verbr. 0.13, ber. 2.95 ccm.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [7] **19**, 281 [1900].

- 11) mit Carbo-ditolylimid: 1.6955 g Mischung II + 116.5 mg Imid (2:1), verbr. 5.55, ber. 10.50 ccm.
- 12) 1.2985 g Mischung IV + 76.5 mg Imid (2:1), verbr. 3.58, ber. 6.90 ccm.
- 13) 1.3805 g Mischung V + 32.6 mg Imid (2:1), verbr. 1.46, ber. 2.80 ccm.
- 14) 2.0048 g Mischung V + 94.1 mg Imid (1:1), verbr. 0.09, ber. 4.05 ccm.
- 15) 1.8450 g Mischung IV + 137.5 mg Imid (2:1), verbr. 4.95, ber. 9.80 ccm.
- 16) mit basischem Imid: 1.4705 g Mischung IV + 219 mg Imid (1:1), verbr. 0.65, ber. 7.82 ccm.
- 17) 1.4291 g Mischung V + 80.8 mg Imid (1:1), verbr. 0.27, ber. 2.89 ccm.

Die ber. Werte beziehen sich auf die Gesamtmenge der eingewogenen Säure.

Die Bestimmungen 1—3, 5, 7, 9 wurden einige Min. bei 65° und 16 Stdn. bei Raumtemp., 4, 6, 13, 14, 17 wurden 15 Min. bei 70° und 15 Stdn. bei 38°, die Versuche 8, 10 wurden 5 Min. bei 65° und 4 Stdn. bei 38°, die Versuche 15, 16 wurden 15 Stdn. bei 65—70° gehalten.

Die Bestimmung erfolgte, indem zu der Mischung Öl 40 ccm einer neutralisierten Mischung Äther-Alkohol 1:1, die nach Zusatz von 6 Tropfen Phenolphthalein schwach rot gefärbt wurde, mit 0.1-n. wäßr. KOH auf schwach Rot titriert wurde.

Bestimmung des Dicyclohexylharnstoffs.

0.4 g Dicyclohexylcarbodiimid und 0.6 g Nonylsäure wurden zusammengegeben. Unter starker Erwärmung erstarrte das Gemisch sofort zu einem Krystallbrei. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde nach Zugabe von Petroläther und längerem Stehenlassen in Eis filtriert. Es wurden 0.41 g Dicyclohexylharnstoff vom Schmp. 225—227° erhalten. Aus dem entsprechenden Ansatz mit 0.41 g Imid und 1.1 g Ölsäure wurden 0.4 g Harnstoff erhalten.

Je 0.5 g Ölsäure und 1 g Imid in 20 ccm Benzol wurden 30 Stdn. im Sieden erhalten, wobei zu dem einen Ansatz 0.5 ccm Wasser gegeben wurden, um festzustellen, ob durch die Gegenwart von Wasser auch erhöhte Harnstoffmengen aus dem Imid gebildet wurden. Nach wenigen Min. schied sich bereits Dicyclohexylharnstoff aus. Nach der angegebenen Zeit wurden die Kolbeninhalte mit Eis gekühlt und der ausgeschiedene Harnstoff abfiltriert und mit je 10 ccm Petroläther gewaschen. Es wurden aus beiden Versuchen je 0.20 g Harnstoff vom Schmp. 224—226° erhalten. Diese Menge entspricht dem Säure-Imid-Verhältnis 2:1 und zeigt, daß ein allfälliger Wassergehalt bei den schwer hydrolysisierbaren Anhydriden nicht die Ursache eines überhöhten Imidverbrauches ist.

Die Schmpp. der Harnstoffe unserer sämtlichen Versuche stiegen nach dem Umkrystallisieren auf 228—230°, Misch-Schmpp. mit Dicyclohexylharnstoff ergaben keine Depressionen.