

vom Schmp. 254—256° erhalten. Der Schmp. lag etwas tiefer als der des Baicaleins, eine Mischprobe schmolz jedoch bei 260°, was für die Identität der Verbindungen spricht.

Ähnliche Versuche wurden bei 150—155° ausgeführt, und es wurde dabei ebenfalls Baicalein gewonnen.

Bei einem Versuch, bei welchem die Temperatur nicht über 140° stieg, erhielt ich beim Umkrystallisieren zuerst Baicalein und aus dessen Mutterlauge 5.7.8-Trioxo-flavon in annähernd gleicher Menge.

3) Wogonin wurde in einem Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid (1:1), aber wie im ersten Versuch sehr gelinde gekocht. Es entstand kein 5.6.7-Trioxo-flavon, sondern 5.7.8-Trioxo-flavon (Mischprobe).

4) Das bei Versuch 1) gewonnene 5.7.8-Trioxo-flavon wurde mit Jodwasserstoffsäure allein oder mit Jodwasserstoffsäure-Essigsäureanhydrid lebhaft gekocht oder in einem Ölbad 2 Std. auf 150° erhitzt. Nach der üblichen Verarbeitung wurde unverändertes 5.7.8-Trioxo-flavon (Mischprobe) erhalten.

Hrn. M. Simokōriyama danke ich verbindlichst für seine eifrige Mitarbeit.

324. Henning Scheller: Über die Oxydation aus Paraffin hergestellter Olefine zu Fettsäuren *).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1939.)

Von den vielen bisher beschrifteten Wegen, vom Paraffin zu Fettsäuren zu gelangen¹⁾, ist derjenige der Oxydation mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (vor allem Luft) Gegenstand äußerst vielseitiger Bearbeitung geworden. Dieser Weg hat sich bisher als der erfolgreichste erwiesen; er hat auch zu technisch brauchbaren, wertvollen Verfahren geführt²⁾. Allerdings hat die Luftoxydation den Nachteil, daß sie in allen Anwendungsbereichen, sei es mit oder ohne Katalysator, mit oder ohne Druck, bei höherer oder niedrigerer Temperatur, kein einheitliches Produkt ergibt. Es entsteht immer ein Gemisch aus verschiedenen Fettsäuren, neben Oxyssäuren, Aldehyden, Alkoholen, Ketonen, Anhydriden, Lactonen, Estern usw., die je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen anfallen.

Es war deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zu leisten zur Klärung der Reaktionsabläufe auf einem Wege, bei dem die Oxydation von Paraffinen unter möglichst einfachen und übersehbaren Bedingungen verlief. Dazu sollte in der Kohlenstoffkette eines normalen Paraffins zunächst eine empfindliche Stelle geschaffen werden, die der Oxydation einen bevorzugten Angriffspunkt bot.

*) Als Dissertation am 1. August 1937 der math.-naturwissenschaftl. Fakultät der Universität Berlin eingereicht (D 11).

¹⁾ Zusammenfassende Übersicht von R. Strauss in: *Fettchem. Umschau* **41**, 45 [1934]; *Fette u. Seifen* **10**, 200 [1936].

²⁾ G. Wietzel, *Angew. Chem.* **51**, 531 [1938].

In gereinigtes Hartparaffin vom Schmp. 68—70°, dessen mittleres Molekulargewicht mit Hilfe der Rast-Methode zu 420 gefunden wurde, wurde bei einer wenig über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zunächst Chlor durch eine Glasfritte eingeleitet und der in feinsten Bläschen austretende Chlorstrom im Paraffin durch einen über der Fritte schnell laufenden Rührer verteilt. Die Chlorierung wurde so lange fortgesetzt, bis ein Mol. Paraffin ein halbes Mol. Chlor, das durch die Gewichtszunahme bestimmt wurde, aufgenommen hatte. Das entstandene Chlorierungsprodukt war weiß und vonsalbenartiger Beschaffenheit. Schmp. 58—62°.

Wird das Chlorparaffin langsam auf 300° erhitzt, so spaltet es bei dieser Temperatur in kurzer Zeit das Chlor als Chlorwasserstoff quantitativ ab, wobei sich das Produkt braunschwarz färbt. Zur Reinigung des dunklen Olefingemisches läßt sich eine Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht durchführen, da hierbei eine weitgehende Krackung einsetzt. Diese Destillate sind zum Teil flüssig und riechen stechend.

Daher wurde nach der HCl-Abspaltung bei Atmosphärendruck das Olefingemisch bei 3 mm destilliert. Das so gewonnene Olefin ist im erkalteten Zustand weiß mit einem schwach gelblichen Schimmer und kristallin. Schmp. 47—50°. Krackungsprodukte sind dabei offenbar kaum entstanden. Das mittlere Mol.-Gew. des Gesamtdestillates wurde zu 410 gefunden. Die Jodzahl betrug 58⁷⁾; diese Zahl entspricht ungefähr der Gewichtszunahme an Chlor.

Bei der Herstellung der Olefine wurde auch versucht, die HCl-Abspaltung unter gleichzeitiger Destillation der entstehenden Olefine im Vak. vorzunehmen. Die Ergebnisse waren unbefriedigend, da bei der niedrigen Temperatur im Vak. eine HCl-Abspaltung auch nach längerem Sieden des Produktes kaum wahrzunehmen war. Ein Destillat konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

Die so am technischen Paraffin gewonnenen Erfahrungen wurden nun auf einheitliches Triakontan ($C_{30}H_{62}$) übertragen, da die Verwendung von technischem Paraffin zu einer großen Zahl von Reaktionsprodukten führt. Diese sind dadurch bedingt, daß

- 1) das technische Paraffin selbst schon uneinheitlich ist,
- 2) verschiedene Chlorierungsprodukte je nach der Anlagerung des Chlors an die Kette entstehen,
- 3) ein Teil des Paraffins mehrfach chloriert, ein anderer Teil unverändert bleibt,
- 4) ein einziges Chlorierungsprodukt bei der HCl-Abspaltung zwei isomere Olefine geben kann — ausgenommen bei end- und mittelständiger Chlorierung.

Für eine einigermaßen klare Übersicht über den Verlauf der Chlorierung und den übrigen sehr komplizierten Reaktionsmechanismus ist daher die einheitliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials Mindestbedingung, wobei aber die unter 2—4 angeführten Schwierigkeiten zunächst bestehen bleiben.

Zur Herstellung des Triakontans wurde von gereinigter Palmitinsäure (Kahlbaumpräparat) ausgegangen. Die Säure wurde fraktioniert destilliert und die mittlere Fraktion durch Umkrystallisation aus Methylalkohol nochmals gereinigt. Die so gewonnene reine Palmitinsäure hatte den Schmp. 62°; durch Elektrolyse ihres Natriumsalzes wurde das Triakontan erhalten. Das gereinigte Triakontan hatte den Schmp. 66.8°.

Die Chlorierung des Triakontans fand unter denselben Bedingungen wie die Chlorierung des Hartparaffins statt. Nach Aufnahme von einem halben Mol. Chlor wurde der Chlorwasserstoff durch Erhitzen auf 300° bei gewöhnlichem

7) Die Bestimmung der Jodzahl wurde nach der amtlichen Methode mit Kaliumbromat-Kaliumbromid durchgeführt.

Druck abgespalten. Durch nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Olefingemisch gereinigt. Es wurde ein festes, rein weißes und krystallines Produkt vom Schmp. 58—60° erhalten, das denselben Siedepunkt wie das Triakontan hatte. Die Jodzahl betrug 50. — Anzeichen für das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen waren nicht vorhanden, da die Bestimmung der Dienzahl⁸⁾ mit Maleinsäureanhydrid keine positiven Werte ergab.

Oxydation des aus Triakontan hergestellten Olefingemisches mit Ozon.

Um Anhaltspunkte über die verschiedenen isomeren Olefine zu bekommen, wurde versucht, durch Oxydation einen Einblick in die Lage der Doppelbindungen zu erhalten.

Hierzu wurde die Ozonspaltung unter nachfolgender Oxydation der Aldehyde zu Carbonsäuren verwandt. Die Untersuchung der entstandenen Carbonsäuren sollte einen Einblick in die Verteilung der verschiedenen isomeren Chlorierungsprodukte bzw. Olefine geben. Im besonderen wurde geprüft, ob und wieviel Olefin mit endständiger Doppelbindung vorhanden war; beziehendensfalls mußte bei dem gewählten Oxydationsverfahren Ameisensäure entstehen, die infolge ihrer reduzierenden Wirkung neben anderen Carbonsäuren verhältnismäßig leicht nachweisbar ist.

Die Ozonisation wurde in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° ausgeführt, die Spaltung des Ozonids durch Verkochen mit Wasser unter gleichzeitiger Zugabe von etwas Wasserstoffperoxyd zwecks Nachoxydation vorgenommen. Der bei der Aufarbeitung nach Abtrennung der Fettsäuren zurückgebliebene Neutralteil — etwa 30% — hatte die sehr niedrige Jodzahl 6. Dies zeigte an, daß in dem zur Ozonisation verwandten Produkt etwa 70% Olefin vorhanden und die Ozonisation praktisch quantitativ verlaufen war. Der Neutralteil war weiß und fest und schmolz bei 64°. Er bestand zum größten Teil aus unverändertem Triakontan.

Die entstandenen hellgelben Fettsäuren, die über ihre Natriumseifen isoliert wurden, hatten die Jodzahl 10. Es handelte sich also vornehmlich um gesättigte Fettsäuren.

Im Verkochungswasser ist von wasserlöslichen Fettsäuren nur Ameisensäure gefunden worden. Die nächst höheren Säuren wie Essig-Propion-, Butter- und Valeriansäure konnten jedenfalls nicht nachgewiesen werden, ebensowenig Oxalsäure. Daraus geht hervor, daß bei der Chlorierung vornehmlich die endständigen α - bzw. β -Kohlenstoffatome, die übrigen, am Ende der Kette stehenden Glieder dagegen kaum angegriffen wurden. Die Abwesenheit von Oxalsäure bestätigte ebenfalls, daß keine konjugierten Doppelbindungen vorhanden sind.

Eine quantitative Bestimmung der Ameisensäure⁹⁾ ergab 23% der theoretisch möglichen Säuremenge; dieser Befund sagt aus, daß also bei 23% des Olefingemisches die Doppelbindung endständig gesessen haben muß, daß also dieser Anteil des Triakontans α - oder β -ständig chloriert war. In beiden Fällen kann bei der Chlorwasserstoffabspaltung die Doppelbindung in 1.2-

⁸⁾ Kaufmann u. Baltus, *Fette u. Seifen* **6/7**, 93 [1936].

⁹⁾ Bestimmung der Ameisensäure nach Scala, *Ztschr. analyt. Chem.* **31**, 346 [1892].

Stellung übergehen. Beim Sitz des Chlors in β -Stellung kann die Doppelbindung aber auch in 2.3-Stellung übergehen; es müßte in diesem Falle bei der angewandten Oxydation Essigsäure entstehen. Da diese aber nicht gefunden wurde, ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Chlor nur endständig sass, bedeutend größer.

Zur Untersuchung der erhaltenen Fettsäuren wurden sie in ihre Methyl-ester übergeführt und diese unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden von 13.25 g Ausgangssubstanz folgende Fraktionen erhalten:

I.	90—150°,	8	mm	1.70 g	flüssig, farblos	
II.	90—135°,	0.08	„	2.20 „	flüssig, farblos	
III.	135—170°,	0.08	„	2.20 „	fest, gelb	
IV.	150—170°, etwa	0.005	„	2.40 „	fest, gelb	
V.	170—180°,	„	0.005	„	2.20 „	fest, braungelb
VI.	250—255°,	„	0.005	„	1.32 „	fest, braun
	Rückstand			1.20 „	fest, schwarz	

Von den einzelnen Fraktionen wurden das Mol.-Gew. (Gefrierpunktsniedrigung in Benzol) und der Methoxyl-Gehalt ermittelt. Aus dem Gehalt an Methoxyl — vorausgesetzt, daß es sich um Monocarbonsäureester des Typs $C_nH_{2n+1}CO_2CH_3$ handelt — läßt sich ebenfalls das Mol.-Gew. berechnen. Die nach beiden Verfahren gefundenen Werte sind in Tafel 1 niedergelegt.

Tafel 1.

Fraktion	% OCH_3	Ber.		Best.
		Mol.-Gew.	Mol.-Gew.	
I.	15.86	195	188	= C_{10}
II.	13.86	236	249	= C_{14}
III.	10.55	294	302	= C_{18}
IV.	9.09	341	359	= C_{22}
V.	8.33	372	383	= C_{24}
VI.	6.95	446	459	= C_{29}

Aus der recht guten Übereinstimmung der Werte in Spalten 3 und 4 ergibt sich, daß tatsächlich Monocarbonsäureester vorlagen; sie würden Fettsäuren von 10—29 Kohlenstoffatomen entsprechen.

Oxydation der Olefingemische mit Luft und reinem Sauerstoff.

Bei der Anwendung von Sauerstoff als Oxydationsmittel müßten, wie auf Seite 1918 beschrieben wurde, bei demselben Olefin — falls die Oxydation in der Nähe der Doppelbindung angreift — annähernd dieselben Esterfraktionen erhalten werden.

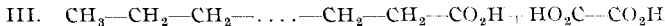
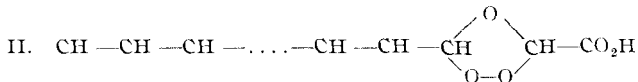
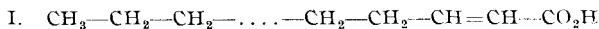
Die Oxydation mit Luft wurde (auch bei allen folgenden Versuchen) bei etwa 105° 48 Stdn. durchgeführt. Die in einem großen Reagensglas durch eine Fritte eingeleitete Luftmenge betrug etwa 5 l je Stunde auf etwa 70 g Olefingemisch. Über der Fritte war ein Rührer angebracht, der die austretende Luft fein verteilte. Nach Abbruch des Versuches wurde ein hellgelbes Oxydationsprodukt mit der Säurezahl 80 und der Jodzahl 63 erhalten. Die daraus abgetrennten hellgelben Fettsäuren hatten die Jodzahl 50. Die Ausbeute betrug 35%. Das Unverseifbare war gelb und besaß die Jodzahl 82.

Die Oxydation mit reinem Sauerstoff unter denselben Bedingungen ergab schon in kürzerer Zeit (24 Stdn.) ein hellgelbes Oxydationsprodukt von der Säurezahl 126 und der Jodzahl 65. Die Ausbeute an daraus abgetrennten gelben Fettsäuren betrug etwa 50%. Ihre Neutralisationszahl und Jodzahl ermittelten sich zu 182 bzw. 54. Das hellgelbe Unverseifbare hatte die Jodzahl 90.

Das aus beiden Versuchen gewonnene Unverseifbare war kein reines Olefin mehr. Aus dem mittleren Mol.-Gew. 615 ist zu schließen, daß es sich um Polymerisationsprodukte handelte. Wie aus den Analysendaten, die die Gegenwart von Sauerstoff anzeigen, zu entnehmen ist, sind auch nebenher noch Oxydationsprodukte entstanden.

Die bei der Luft- und Sauerstoffoxydation angefallenen Fettsäuren enthalten kleine Mengen Oxysäuren, die in Petroläther unlöslich sind. Die Jodzahlen der Fettsäuren sind annähernd die gleichen geblieben wie die des verwendeten Olefingemisches. Die Oxydation hat also nicht bei der Doppelbindung eingesetzt, sondern scheint vornehmlich nach dem auf Seite 1918 angegebenen Schema verlaufen zu sein.

Zur Klärung dieser Frage wurde die oxydative Spaltung mit Ozon durchgeführt. Bei der Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren (I) müßten dann



nach der Verkochung des Ozonids (II) in Anwesenheit von Oxydationsmitteln neben wasserunlöslichen Fettsäuren (III) noch wasserlösliche Dicarbonsäuren (III) entstehen.

Ist die Doppelbindung in 2-Stellung zur Carboxylgruppe, so würde — wie auch aus den Formelbildern (I, II, III) zu ersehen ist — neben der Monocarbonsäure noch Oxalsäure entstehen; ist sie in 4-Stellung zur Carboxylgruppe, so entstände als Dicarbonsäure Bernsteinsäure.

Die ungesättigten Fettsäuren wurden bei 0° ozonisiert, und nach Verkochung des Ozonids unter Zugabe von etwas Salpetersäure konnte im Verkochungswasser neben Spuren von Ameisensäure die Gegenwart von Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Malonsäure wurde nicht gefunden. Wie aus den erhaltenen Spaltprodukten ersichtlich ist, hatte die Oxydation mit Luft oder Sauerstoff zum wesentlichen Teil nach der Doppelbindungsregel an zur Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Ein Teil des bei der Oxydation mit Luft und Sauerstoff erhaltenen Fettsäuregemisches wurde mit Methylalkohol verestert und die Ester im Vak. fraktioniert destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

I.	95—135°, 8	mm	0.90 g	flüssig, farblos
II.	90—140°, 0.01	„	1.90 „	flüssig, farblos
III.	140—170°, 0.01	„	1.30 „	fest, gelblich
IV.	170—195°, 0.01	„	1.90 „	fest, gelb
V.	195—215°, 0.01	„	1.55 „	fest, braungelb
VI.	215—240°, 0.01	„	1.80 „	fest, braun
Rückstand			0.65 „	fest, braunschwarz

Die Methoxyl-, Mol.-Gew.- und Jodzahlbestimmung lieferten die in Tafel 2 zusammengestellten Werte.

Tafel 2.

Fraktion	% OCH ₃	Ber.	Best.		Jodzahl
		Mol.-Gew.	Mol.-Gew.		
I.	17.06	182	175	= C ₁₀	15
II.	12.11	256	262	= C ₁₅	24
III.	10.41	297	300	= C ₁₈	47
IV.	8.39	370	379	= C ₂₄	63
V.	7.76	400	410	= C ₂₆	74
VI.	6.89	450	465	= C ₂₉	86

Aus der verhältnismäßig guten Übereinstimmung von gefundenem und berechnetem Mol.-Gew. ersieht man, daß keine wesentlichen Mengen an Dicarbonsäuren entstanden sein können. Wie aus den Tafeln 1 und 2 zu ersehen ist, sind bei der Ozonisation und der Oxydation mit Luft oder Sauerstoff Fraktionen mit annähernd gleichem Mol.-Gew. entstanden. Ein Unterschied besteht darin, daß die aus den Ozoniden erhaltenen Fettsäuren gesättigt sind, während die aus den Luft- und Sauerstoffoxydationsprodukten abgetrennten Säuren zum größten Teil ungesättigter Natur sind; weiterhin sind die ungesättigten Säuren keine reinen Carbonsäuren, sondern wie aus den Analysendaten hervorgeht, enthalten sie mehr Sauerstoff als dem Sauerstoff in der Carboxylgruppe entspricht. Daraus läßt sich erkennen, daß noch Oxy- oder Ketosäuren in dem Gemisch enthalten sind.

Oxydation des aus Hartparaffin hergestellten Olefingemisches mit Luft und reinem Sauerstoff.

Die Oxydationsversuche, wie sie an dem aus Triakontan gewonnenen Olefingemisch durchgeführt worden sind, wurden nun auf ein Olefingemisch aus dem eingangs erwähnten technischen Hartparaffin übertragen, um zu sehen, ob hier ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Zu diesem Zwecke wurden aus dem Hartparaffin durch Chlorierung, HCl-Abspaltung und Destillation des erhaltenen Produktes im Vak. Olefine hergestellt. Es sollte hierbei untersucht werden, ob und wie weit die Anwesenheit verschiedener Katalysatoren auf den Oxydationsverlauf einen Einfluß auszuüben vermag.

Das Olefingemisch wurde zunächst unter den gleichen Bedingungen — teilweise unter Zusatz verschiedener Katalysatoren — wie das aus dem Triakontan gewonnene Olefingemisch der Luftoxydation ausgesetzt; die Menge der angewandten Katalysatoren betrug bei allen Versuchen 0.1%. Die Tafel 3 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Versuche.

Bei allen durchgeführten Versuchen wurden mehr oder weniger gefärbte Oxydationsprodukte erhalten, deren Säurezahl zwischen 67 und 78 schwankt. Die Jodzahl war nach 48-stdg. Oxydation bei keinem Versuch höher als 62. Wie aus der Tafel 3 weiterhin zu ersehen ist, hat der Zusatz der Mehrzahl der angewandten Katalysatoren gegenüber dem reinen Olefingemisch das Ergebnis der Oxydation nicht merklich beeinflußt.

Tafel 3.

Katalysator 0.1%	—	Ba- stearat	Ca- stearat	Mn- stearat	Al- stearat	Co- (II, III)- oxyd	Hopkalit ¹⁰⁾
Farbe des Oxydations- produktes	hellgelb	gelb	gelb	hellgelb	braun- gelb	braun	braun
Säurezahl des Oxyda- tionsproduktes	72	71	77	73	78	74	67
Jodzahl des Oxydations- produktes	61	62	62	59	61	61	26
Farbe der abgetrennten Fettsäuren	hellgelb	gelb- braun	gelb- braun	gelb	braun	braun	hell- braun
Neutralisationszahl der Fettsäuren	182	193	192	193	182	191	194
Jodzahl der Fettsäuren.	46	54	52	44	56	37	23
Schmp. der Fettsäuren.	50—52°	48—50°	50—53°	50—52°	48—50°	48—50°	51—53°
Ausbeute an Fettsäuren	28%	29%	32%	25%	31%	29%	26%
Farbe des Unverseif- baren	hell- braun	braun	braun	braun	dunkel- braun	dunkel- braun	dunkel- braun
Jodzahl des Unverseif- baren	71	72	72	71	69	77	31

Einen merklichen Einfluß hatte indes Hopkalit als Katalysator. Die Jodzahlen des Oxydationsproduktes, des Fettsäuregemisches und des Unverseifbaren sind hier wesentlich niedriger. Die Oxydation hat also hier zu gesättigteren Produkten geführt. — Die Neutralisationszahlen und die Schmelzpunkte aller erhaltenen Fettsäuregemische sind annähernd gleich. Die Ausbeute der aus den Oxydationsprodukten abgetrennten Fettsäuren beträgt im Mittel 30%. Ihre Jodzahlen sind im Durchschnitt nicht viel niedriger als die des Ausgangsmaterials (JZ.58), wieder mit Ausnahme des Versuchs mit Hopkalit.

Bei der Ozonisation der ungesättigten Fettsäuren in Tetrachlorkohlenstoff konnten als Spaltprodukte nach der Verkochung des Ozonids ebenfalls Oxalsäure und Bernsteinsäure nachgewiesen werden. Die Oxydation ist also im wesentlichen hier genau so verlaufen wie bei dem aus Triakontan hergestellten Olefingemisch.

Die aus den Oxydationsprodukten abgetrennten unverseifbaren Anteile haben ebenfalls ein höheres mittleres Mol.-Gew. (585) als das Ausgangsolefingemisch (410). Die Analysendaten zeigen auch hier die Anwesenheit von Sauerstoff an. Beides deutet ebenfalls sowohl auf Polymerisationsprodukte als auch auf Oxydationsprodukte hin.

Die bei den verschiedenen Oxydationsversuchen abgetrennten Fettsäuren besitzen — wie Tafel 3 zeigt — alle annähernd dieselben Konstanten. Sie enthalten Oxsäuren und geben gut schäumende Seifen. Die Destillation

¹⁰⁾ Gasmaskenaktivmasse von Auer.

der Fettsäuremethylester unter vermindertem Druck ergab nachstehende Fraktionen:

I.	75—100°, 0.05 mm	6.68 g	flüssig, farblos
II.	100—135°, 0.05 „	7.60 „	flüssig, farblos
III.	135—190°, 0.05 „	7.62 „	fest, gelb
IV.	190—230°, 0.05 „	5.89 „	fest, braungelb
Rückstand		4.20 „	fest, schwarz

Die Ergebnisse der Methoxyl-, Mol.-Gew.- und Jodzahlbestimmung zeigt nachfolgende Tafel:

Tafel 4.

Fraktion	% OCH ₃	Ber.	Best.		Jodzahl
		Mol.-Gew.	Mol.-Gew.		
I.	17.23	180	207	= C ₁₉	19
II.	10.49	296	301	= C ₁₈	53
III.	8.96	346	360	= C ₂₂	60
IV.	7.00	443	446	= C ₂₉	76

Es sind also auch hierbei keine erheblichen Mengen von Dicarbonsäuren entstanden, da die gefundenen und die aus dem Methoxylgehalt berechneten Molekulargewichte recht gut übereinstimmen. Die hier erhaltenen Fraktionen gleichen denen, die bei der Oxydation des aus Triakontan hergestellten Olefingemischs erhalten wurden.

Die Anwendung von reinem Sauerstoff statt Luft führte schon nach der Hälfte der Oxydationsdauer zu einem hellgelben Produkt mit der Säurezahl 126. Die hieraus abgetrennten Fettsäuren zeigten dieselben Konstanten wie die bei der Luftoxydation erhaltenen Säuren. Es ergab sich eine Ausbeute von über 40%, gegenüber 30% bei der Luftoxydation.

Parallel zu den Oxydationsversuchen an den Olefingemischen wurde auch versucht, die aus Chlorparaffin während der Chlorwasserstoffabspaltung entstehende Doppelbindung in statu nascendi zu oxydieren.

Alle Versuche, die in dieser Richtung durchgeführt wurden, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Infolge der bei der HCl-Abspaltung erforderlichen hohen Temperatur von 300° entstanden meist Krackungsprodukte, die nur eine niedrige Säurezahl zeigten.

Um festzustellen, ob Hartparaffin bei Behandlung mit Luft unter gleichen Bedingungen wie die Olefingemische oxydiert wird, wurde bei 105° 48 Stdn. Luft hindurchgeleitet. Nach dieser Zeit zeigte das Hartparaffin noch keine Veränderung; es war unverfärbt, hatte noch denselben Schmelzpunkt und besaß keine Säurezahl.

Wenn es gelänge, über die Chlorierungsprodukte der Paraffine ein ziemlich einheitliches Olefingemisch (z. B. mit endständiger Doppelbindung) herzustellen und für dieses Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, bei denen

eine Oxydation zur Carbonsäure in der Nähe der Doppelbindung in guter Ausbeute erfolgt, ließe es sich vielleicht ermöglichen, aus einem Paraffin, z. B. von C_{20} — C_{25} , ein Säuregemisch von C_{15} — C_{23} zu erhalten. Es würden dann in diesem Gemisch nur wenige Säuren mehr enthalten sein, als im Ausgangsmaterial Kohlenwasserstoffe. — Da bereits unter einfachen Versuchsbedingungen die Chlorierung des Triakontans zu 23% α - bzw. β -ständig verlaufen ist, wäre es sicher möglich, durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen eine stärkere Endchlorierung zu erreichen. Die anschließend notwendige Herstellung der Olefine durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorierungsprodukt bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten und führt zu guten Ausbeuten.

Zusammenfassung.

Gereinigtes Hartparaffin und Triakontan wurden chloriert und aus ihren Chlorprodukten durch Erhitzen auf etwa 300° Chlorwasserstoff abgespalten. Die entstandenen Olefingemische wurden durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

Die Oxydation der Olefingemische mit Ozon und nachfolgende oxydative Spaltung führten zu Fettsäuregemischen verschiedener Kettenlänge. An wasserlöslichen Fettsäuren war nachweisbar nur Ameisensäure entstanden. Hieraus folgt, daß ein wesentlicher Teil Säuren mit endständiger Doppelbindung im Olefingemisch vorhanden war, das Chlor also bei der Chlorierung bevorzugt in eine CH_3 -Gruppe eingetreten sein muß.

Bei der Oxydation der Olefingemische mit Luft oder reinem Sauerstoff entstanden ebenfalls Fettsäuren wechselnder Kettenlänge, die größtenteils ungesättigt waren.

Die Anwendung von Katalysatoren, z. B. Co(II, III)-oxyd und Stearaten von Ba, Ca, Mn und Al, veränderte den Oxydationsverlauf nicht merklich. Bei Anwendung von Hopkalit entstanden gesättigtere Oxydationsprodukte.

Wie aus den Ozonspaltprodukten der ungesättigten Fettsäuren hervorgeht, ist eine Oxydation von ungesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen in der Nähe der Doppelbindung nach der Schmidtschen Doppelbindungsregel bevorzugt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. R. Mentzel ausgeführt, ihm und Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen bin ich für die wohlwollende Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Für manche Anregung danke ich ferner den HHrn. Dr. R. Hofmann, Dr. habil. A. Lüttringhaus und Dr. S. Böckh.