

Zur Kenntnis des Twitchell-Reaktivs¹⁾

Von Erich Schlutius †

(Eingegangen am 30. Dezember 1934)

Allgemeiner Teil

Im Jahre 1898 veröffentlichte Ernst Twitchell ein Verfahren zur Spaltung von Fetten und fetten Ölen²⁾, bei dem als wirksame Substanz das Kondensationsprodukt aus einer „Fettsäure“, einer aromatischen Verbindung (Benzol, Phenol, Naphthalin) und konz. Schwefelsäure dient. Die vorzügliche, dem Präparat eigentümliche Wirkung, unter geeigneten Bedingungen die natürlichen Fette und Öle in ihre Komponenten — Glycerin und freie Fettsäuren — zu zerlegen, durch die es alle anderen Spaltungsmethoden mit Ausnahme der Spaltung unter Druck wesentlich übertrifft, verschaffte ihm sehr bald eine ausgedehnte Anwendung in der Technik. Nach späteren Versuchen³⁾ ist Twitchells „Reaktiv“ nicht nur als Spaltnittel der Fettsäureglyceride, sondern auch als Katalysator zum Aufbau von Estern aus Fettsäuren und alkoholischen Komponenten verwendbar. Von dieser zweiten Möglichkeit, also z. B. der katalytischen Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin, ist aus begreiflichen Gründen bisher kaum Gebrauch gemacht worden.

¹⁾ Der Verf., der als junger aktiver Hauptmann aus dem Felde heimkehrte, hatte sich in der Nachkriegszeit dem Studium der Chemie gewidmet und später, nach seinem Übertritt in die Technik, Zeit und Kraft gefunden, das von ihm selbst gewählte Thema erfolgreich zu bearbeiten. Kurz vor seiner in Aussicht genommenen Promotion zum Dr.-Ing. ereilte ihn, in der Blüte seiner Jahre, der Tod und bereitete seiner hoffnungsreichen Laufbahn ein jähes Ende. Bucherer.

²⁾ D.R.P. 114 491, vom 6. März 1898.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 566 (1907).

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, das Twitchell-Reaktiv durch andere gleichwirkende Mittel zu ersetzen; doch haben sich bisher alle Arbeiten in den von Twitchell vorgezeichneten Bahnen bewegt. Bei dem „Pfeilringspalter“ der Vereinigten Chemischen Werke in Charlottenburg¹⁾ z. B. wird als Fettsäurekomponente hydriertes Ricinusöl benutzt; der weiterhin bekannte Kontaktpalter von G. Petroff²⁾ besteht aus Erdölsulfonsäuren.

Twitchell bezeichnet das von ihm gefundene Reagens als eine „aromatische Sulfofettsäure“ und gibt ihm, bei Verwendung von Benzol als aromatischer Reaktionskomponente, die Formel: $C_6H_4(HSO_3) \cdot C_{18}H_{35}O_2$, ohne damit Näheres über die Konstitution auszusagen. Spätere ausbauende Versuche, besonders von Lewkowitsch³⁾, ergaben, daß sich als aromatischer Teil Naphthalin besonders eignet, weshalb in der Praxis auch wohl nur Naphthalin zur Verwendung gelangt. Demgemäß habe ich lediglich das aus Naphthalin erhältliche Twitchell-Reaktiv zur Untersuchung herangezogen.

Über die Wirkungsweise des Reaktivs. Das Reaktiv ist eine in der Wärme dickflüssige, in der Kälte zähe bis feste Masse von brauner Farbe und süßlichem Geruch, der bei unreinen Präparaten vollkommen von Schwefeldioxyd überdeckt wird. Es ist in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wäßrige Lösung, wie die seiner Alkalisalze, schäumt stark. Außer in Wasser löst sich die „Naphthalinstearosulfosäure“, so bezeichnet Twitchell die Verbindung, leicht in Fetten und Ölen. Diese Eigenschaft verleiht dem Reaktiv die eigentümliche, stark emulgierende Wirkung, die sich auch bei Siedetemperatur des Wassers erhält, ein Beweis für die Beständigkeit der Verbindung. Die gewöhnliche Stearinschwefelsäure, die bei Zimmertemperatur gleichfalls ein gewisses Emulsionsvermögen zeigt, verliert diese Eigenschaft sofort bei 100°, da sie dann in Schwefelsäure und Oxystearinsäure zerfällt; diese Spaltstücke aber emulgieren Wasser und Fett nicht mehr.

¹⁾ E.P. 749, 1912.

²⁾ D.R.P. 264785, 271433.

³⁾ Ubbelohde u. Goldschmidt, Handb. d. Öle u. Fette I, 160ff.

In der Praxis wird das Reaktiv nur bei der Siedetemperatur des Wassers angewandt, da hierdurch der Spaltprozeß wesentlich abgekürzt wird. Über die spezifische katalytische Wirkungsweise des Reaktivs, das nur in kleinen Mengen von 1—2% zugesetzt wird, besteht trotz vieler Erklärungsversuche noch keine endgültige Klarheit. Twitchell schreibt die Wirkung des Reaktivs dem Umstande zu, daß es zunächst eine innige Emulsion der beiden Stoffe Wasser und Fett vermittelt und weiterhin, als starke Säure, Ester zu verseifen vermag. Diese Ansicht vertreten auch Benz und Goldschmidt¹⁾ sowie Ubbelohde und W. Roederer²⁾, während Heffter³⁾ die Spaltwirkung einzig der emulsionsfördernden Eigenschaft des Reaktivs zuschreibt. Grimlund⁴⁾ und auch Hoyer⁵⁾ kommen zu dem Schluß, daß das Reaktiv bzw. dessen Alkalisalze selbst nicht spalten, sondern daß sie lediglich emulgierend wirken. Die eigentliche Spaltwirkung werde durch die im Reaktiv immer vorhandene freie Schwefelsäure hervorgerufen.

Dazu ist zu sagen, daß der Zusatz einer starken Säure selbstverständlich die Spaltung beschleunigen muß; aus den Versuchen über den Einfluß von Salzzusätzen lassen sich keine bündigen Schlüsse ableiten. Bekanntlich spalten die Salze des Reaktivs nicht, auch nicht die wasserlöslichen. Aus diesem Grunde soll auch bei der Twitchell-Spaltung, falls möglich, Kondenswasser gebraucht werden, da die im gewöhnlichen Wasser gelösten Salze die Wirkung des Reaktivs beeinträchtigen oder auch unter Umständen ganz aufheben. Als eigentümlich sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch die Anwesenheit gewisser Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure und Schwefeldioxyd, die Wirkung der Naphthalinstearosulfonsäure einschränken. Diese auffallende Erscheinung ist bis heute noch nicht aufgeklärt.

Eine wesentliche Stütze für Twitchells Auffassung bringt

¹⁾ Ubbelohde u. Goldschmidt, Handb. d. Öle u. Fette III, S. 34.

²⁾ Seifenfabrikant 1918, S. 425, 449, 475. Vgl. auch Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse d. Öle u. Fette I, S. 48.

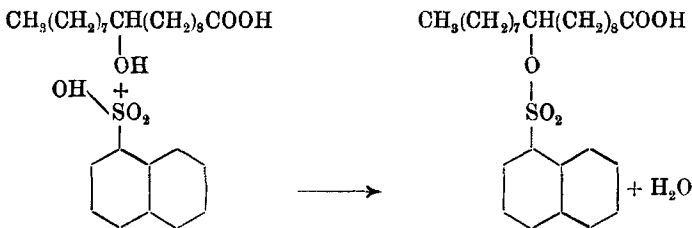
³⁾ Handb. d. Öle u. Fette I, S. 681.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 25, 1326 (1912).

⁵⁾ Ztschr. d. deutschen Öl- u. Fettind. 1912, S. 113.

J. P. Treub¹⁾ bei. Nach seiner Auffassung ist die Wirkung des Twitchell-Spalters durch die Vergrößerung der Berührungsoberfläche und durch die Vergrößerung der Wasserstoffionenkonzentration an dieser Oberfläche zu erklären. Die von ihm abgeleitete Gleichung zeigt, daß der Spalter eine Mineralsäure von der Berührungsoberfläche verdrängt. Hieraus geht hervor, daß ein Zusatz von Mineralsäure die Verseifungsgeschwindigkeit nicht proportional der zugesetzten Säuremenge vergrößern kann. Diese Berechnung steht denn auch völlig im Einklang mit den Tatsachen. Nach Treub ist also, im Gegensatz zu Hoyer, nicht die freie Schwefelsäure, sondern die aromatische Sulfofettsäure das die Hydrolyse bewirkende Reagens.

Über die chemische Konstitution des Reaktivs, aus der bisweilen auch eine Begründung der Spaltwirkung abgeleitet wird, liefen die Ansichten bisher ebenso sehr auseinander wie über die spezifische Wirkung. H. Japhe²⁾ bezeichnet das Reaktiv als eine Naphthalinoxystearinsulfosäure. Goldschmidt³⁾ vertritt die Ansicht, daß das Reaktiv nicht die von Twitchell aufgestellte Formel⁴⁾ $C_6H_4(HSO_3) \cdot C_{18}H_{35}O_2$ einer Verbindung, die einen am Kohlenstoffgerüst der Fettsäure haftenden aromatischen Kern enthält, besitze, sondern daß der Körper ein Oxystearinsäure-Naphthalinsulfonsäureester sei:



A. E. Sandelin⁵⁾ widerspricht dieser Ansicht Goldschmidts mit der Begründung, daß ein derartiger Schwefel-

¹⁾ Seifensiederzeitung 1924, S. 133.

²⁾ Vortrag im Bezirksverein Leipzig des Vereins Deutscher Chemiker 1910.

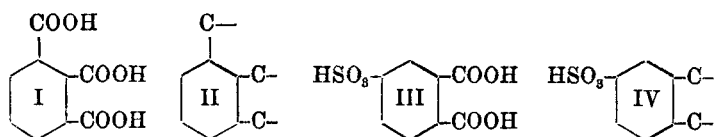
³⁾ Seifensiederzeitung 39, 845(1912); Ref. Chem. Zentralbl. 1912, II, 877.

⁴⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 196 (1906); Ref. Chem. Zentralbl. 1906, I, 1376; D.R.P. 114491, vom 6. März 1898.

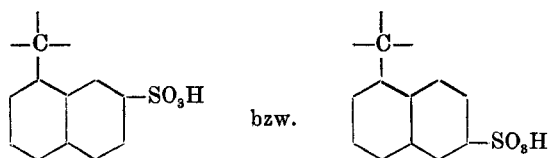
⁵⁾ Annales Academiae scientiarum Fennigae Ser. A, Tom. XIX, No. 4 (1922).

säureester sich leicht spalten lassen müsse; diese Spaltung sei ihm jedoch nicht gelungen. Ferner ist das Reaktiv, wie auch schon Twitchell feststellte, zweibasisch. Sandelin findet durch seine Versuche die Ansicht Twitchells¹⁾ bestätigt, daß das Reaktiv „eine wohlausgesprochene chemische Verbindung, eine Verbindung des Schwefelsäureradikals mit der Fettsäure und dem aromatischen Körper“ darstelle.

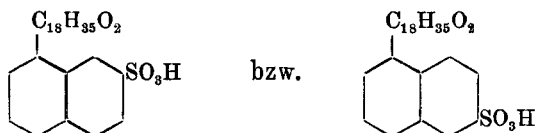
Weiterhin erhielt Sandelin beim oxydativen Abbau des Reaktivs mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Hemimellithsäure I, die im Reaktiv die Konfiguration II beweist, und eine Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure III, die auf die Atomgruppierung IV hinweist.



Fügt man die beiden Oxydationsprodukte in entsprechender Weise zusammen, so ergibt sich für den Naphthalinkomplex folgende Struktur:



Dies würde bei der Bindung mit Ölsäure zwanglos folgenden Körper ergeben:



Die verschiedenen und sich widersprechenden Ansichten über die Wirkung und die Konstitution des Reaktivs gaben die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit.

Ihr Ziel war vor allem, einen eindeutigen Konstitutionsbeweis für das Twitchell-Reaktiv zu erbringen. Mit der Feststellung der Konstitution war auch ein Einblick in die spezi-

¹⁾ D.R.P. 114491, vom 6. März 1898.

fische Wirksamkeit zu erhoffen. Das gesteckte Ziel sollte zunächst mit analytischen Methoden erreicht werden, wobei die Reindarstellung des Reaktivs erste Voraussetzung war. Da dieser Weg sich bald als ungangbar erwies, wurde stufenweise eine für die Konstitution des Reaktivs beweiskräftige Synthese in Angriff genommen und auch mit vollem Erfolg durchgeführt. Als Vorarbeit zu dieser Synthese waren Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufs bei der Herstellung des Spalters notwendig. So ergibt sich folgende Dreiteilung der Arbeit:

1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs,
2. Versuche über den Reaktionsmechanismus,
3. Synthetische Konstitutionsbestimmung des Twitchell-Reaktivs.

1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs

Hergestellt wurde das Reaktiv nach der Vorschrift von Twitchell unter Verwendung reiner Materialien von Kahlbaum. Äquivalente Mengen von Ölsäure und Naphthalin wurden zusammengeschmolzen; dann wurde die noch flüssige Mischung unter gutem Umrühren und Kühlen in konz. Schwefelsäure eingegossen und das ganze Gemisch über Nacht stehen gelassen. Bei der Reaktion entsteht, besonders bei höheren Temperaturen, reichlich Schwefeldioxyd infolge der Reduktionswirkung der organischen Substanz. Die überschüssige Mineralsäure wurde mit Wasser ausgewaschen. Das noch etwas Schwefelsäure enthaltende Produkt wurde ausgeäthert; aus rein wäßriger Lösung gelingt das Ausäthern infolge der großen Löslichkeit des Reaktivs in Wasser und infolge Emulsionsbildung nicht. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt das Reaktiv, wenn auch noch verunreinigt, zurück.

Elaidinsäure oder Oxydationsprodukte konnten nicht gefunden werden. Auch der Schwefelsäureester der 9- oder 10-Oxystearinsäure ließ sich nicht isolieren. Ein weiterer Versuch, das Bariumsalz dieses Esters im Ätherauszug der Bariumsalze des Reaktionsgemisches zu fassen, war erfolglos. Es ist in Äther leicht löslich (Beilstein III, S. 366), während das Bariumsalz des Reaktivs, wie das der 9- oder 10-Oxystearinsäure (Beilstein III, S. 365) und das Bariumsulfat, in Äther unlöslich ist.

Im Reaktionsgemisch ist Ölsäure mit Hilfe der Jodzählbestimmung nach Hübl nachweisbar. Der von Manca¹⁾ aufgestellte Nachweis für Ölsäure blieb allerdings negativ, insofern als sich keine Rotfärbung zeigte. Vermutlich hindert die tiefbraune Färbung des Reaktivs die Erkennbarkeit der Rotfärbung bzw. verdeckt sie die auftretende Farbe. Der Versuch, Ölsäure durch N_2O_3 in die Elaidinsäure überzuführen, gelang nicht.

Die Prüfung auf Oxysäuren ergab die Acetylzahl 19,3. Demnach ist bei der Reaktion auch Oxysäure (9- oder 10-Oxystearinsäure bzw. ihr Lacton) gebildet worden.

Von den beiden theoretisch möglichen Naphthalinsulfonsäuren kann bei der niedrigen Temperatur von 60° , die bei der Herstellung des Reaktivs innegehalten wird, nur die α -Säure entstehen. Tatsächlich läßt sich auch freie α -Naphthalinsulfonsäure nachweisen (erwähnt sei schon hier, daß im Reaktiv selbst die Sulfogruppe in der β -Stellung des Naphthalinkerns haftet).

Naphthalin, soweit es nicht in Reaktion getreten war, konnte leicht durch Sublimation beim Erhitzen des rohen Reaktivs auf dem Wasserbade festgestellt werden. Eine Abscheidung von Naphthalin aus dem Reaktiv mittels Pikrinsäure gelang nicht. Die durch das Reaktiv in Lösung gehaltene und nicht auswaschbare Schwefelsäure wurde dadurch identifiziert, daß das Bariumsalz des Reaktivs im Unterschied von Bariumsulfat in Eisessig löslich ist. Demnach sind in dem Reaktionsgemisch folgende Körper, wenn auch in geringen Mengen, nachgewiesen: Ölsäure, Naphthalin, Schwefelsäure, Oxysäuren bzw. Lactone, α -Naphthalinsulfonsäure.

Mit Ausnahme der Schwefelsäure kommt diesen Beimengungen keine oder nur eine sehr geringe Spaltfähigkeit zu; einzig die α -Naphthalinsulfonsäure übt eine geringe verseifende Wirkung aus.

Die Verunreinigungen des Reaktivs wirken sich bei dessen Titration mit Natronlauge in der Weise aus, daß man stets um etwa 1% weniger Alkali gebraucht als sich für die Formel $C_{28}H_{41}O_5SNa$ berechnet. Etwas bessere Werte erhält man, wenn man das Reaktiv einer langwierigen Reinigung unterwirft, indem man es als Pb-Salz mit Bleiacetat ausfällt. Das

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1908, II, 1702.

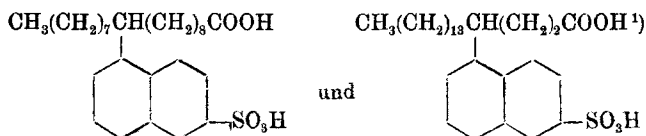
Bleisalz wird zunächst mit Alkohol, dann mit Äther extrahiert, wodurch α -naphthalinsulfonsaures Blei, Bleioleat, Naphthalin und etwa vorhandenes freies Stearolacton entfernt werden. Nach diesen Extraktionen wird das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Reaktiv mit Äther aufgenommen. Die überschüssige Schwefelsäure, die das Reaktiv wieder hartnäckig begleitet, wird durch Zugabe von Anilin entfernt. Trotz dieser Reinigung zeigte eine Titration, daß die Verunreinigungen noch nicht restlos entfernt waren; die Nebenprodukte werden mit größter Hartnäckigkeit festgehalten. Diese starke Schutzwirkung dürfte auf kolloidale Eigenschaften und Adsorptionskräfte zurückzuführen sein.

Die Reindarstellung des wirksamen Fettspalters erweist sich somit, wenn er nach der Methode von Twitchell hergestellt wird, als äußerst schwierig, wenn nicht sogar unmöglich. Da es unmöglich erschien, mit dem zweifellos nicht chemisch reinen Körper einen eindeutigen Konstitutionsbeweis zu erbringen, versuchte ich, die sulfoaromatische Fettsäure auf einem neuen Weg synthetisch zu gewinnen, ausgehend von der Annahme, daß die von Sandelin aufgestellte Formel (vgl. o.) einer zweibasischen Stearonaphthalinsulfonsäure mit einer Carboxyl- und einer Sulfogruppe, erstere an der aliphatischen Seitenkette, letztere am aromatischen Kern haftend, als richtig anzusehen sei.

2. Über den Reaktionsverlauf

Theoretische Erwägungen ließen es möglich erscheinen, daß die Kondensation der Ölsäure mit Naphthalin über die Zwischenstufe einer Oxyfettsäure führt; man denke an die Herstellung des bekannten „Pfeilringpalters“ der Chemischen Werke Charlottenburg unter Verwendung von gehärteter Ricinusölsäure, wobei das Endprodukt dem mit ungesättigten Säuren entstehenden Twitchell-Reaktiv entspricht. Auch eine Veresterung der OH-Gruppe mit der Sulfogruppe, wie Goldschmidt sie annimmt, müßte bei Verwendung der Oxystearinsäure am leichtesten eintreten und nachweisbar sein. Ich habe jedoch für diese beiden Reaktionen keine Anhaltspunkte finden können. Ich verwandte ι - und γ -Oxystearinsäure bzw. das Lacton der letzteren, die bekanntlich bei der Behandlung der Ölsäure

mit konz. Schwefelsäure entstehen. Wenn sich diese Oxysäuren mit der Naphthalinsulfonsäure unter Wasseraustritt vereinigten, so müßte unter anderem ein Gemisch folgender Naphthalin-stearosulfonsäuren entstehen:



Die vielfach variierten Versuche, von den Oxyfettsäuren ausgehend zu einem fettspaltenden Körper zu gelangen, blieben jedoch erfolglos. Dieses Ergebnis steht scheinbar in Widerspruch mit der Tatsache, daß der „Pfeilringspalter“ einen dem Twitchell-Reaktiv ebenbürtigen Katalysator darstellt (vgl. oben). Die Lösung dieses Widerspruchs bringt eine Untersuchung von H. Thoms und W. Deckert²⁾. Sie erhielten bei der katalytischen Reduktion von Ricinusöl aus der Ricinusölsäure eine 12-Oxystearinsäure-1. Diese gab mit 60-prozent. Schwefelsäure die 11,12- und die 12,13-Isoölsäure. Dadurch wird die Bildung des Pfeilringspalters erklärlich, indem durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die hydrierte Ricinusölsäure ungesättigte Fettsäuren entstehen, die dann genau wie die Ölsäure bei Twitchell in Reaktion treten können. Weiterhin entstand die Frage, ob zur Bildung solcher Reaktive ausschließlich ungesättigte Fettsäuren befähigt sind, oder ob sich dazu auch gesättigte Säuren eignen. In der Patentschrift Twitchells steht nur: „Man mischt eine Fettsäure, beispielsweise Handelsölsäure, usw.“, und in Ubbelohde und Goldschmidt, Handbuch der Fette und Öle, III. Bd., II. Aufl., 1. Abt. S. 44 heißt es: „Zur Darstellung des Reaktivs nimmt man eine Fettsäure, Olein oder Stearin des Handels“.

Als Vertreter der gesättigten Fettsäuren wurden Buttersäure und Palmitinsäure gewählt. Wenn sie völlig frei von ungesättigten Säuren waren, zeigten ihre Reaktionsprodukte mit konz. Schwefelsäure und Naphthalin keine Spaltwirkung, ganz abgesehen davon, daß sie auch keine äußere Ähnlichkeit

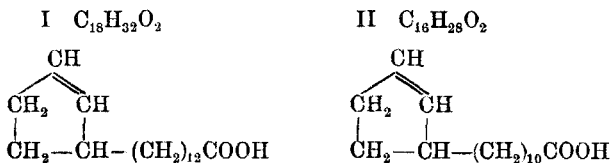
¹⁾ Weder durch oxydativen Abbau, noch durch Analyse und Titration können diese beiden Isomeren unterschieden werden.

²⁾ Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, Nauheim 1920.

mit dem Twitchell-Reaktiv hatten. Wählt man ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren als Reaktionskomponente, so erhält man zwar einen Katalysator der Fettspaltung, aber nur entsprechend der Menge, in der ungesättigte Säuren in dem Gemisch vorhanden waren. Damit ist der Beweis erbracht, daß nur ungesättigte Säuren imstande sind, Reaktive im Twitchellschen Sinne zu bilden.

3. Neue Synthese des Twitchell-Reaktivs

Um über die Konstitution des Reaktivs Aufschluß zu erhalten, war angesichts der Schwierigkeiten, aus dem Reaktionsgemisch nach Twitchell eine einigermaßen als rein anzusprechende Substanz zu isolieren, der Weg der Synthese gegeben, unter möglicher Vermeidung aller schwer entfernbaren Nebenprodukte. Es war naheliegend, zunächst die Grundsubstanz des Reaktivs, die Naphthylstearinsäure zu synthetisieren, die dann sulfoniert werden konnte. Diese Säure ist bisher noch nicht dargestellt. Zwei in der Natur vorkommende Säuren stehen ihr in ihrem Aufbau recht nahe. Es sind dies die von Power¹⁾ und seinen Mitarbeitern entdeckte Chaulmugra- (I) und die Hydnocarpus- (II)²⁾ oder Gynocardussäure, von denen die erstere besonders für die Bekämpfung der Lepra bekannt geworden ist:



Beide Säuren kommen im Chaulmugraöl vor und haben dieselbe empirische Formel wie die Säuren der Leinölreihe, unterscheiden sich aber von allen bekannten Fettsäuren durch ihren, aus C-Atomen aufgebauten Fünfferring.

Für die Darstellung der Naphthylstearinsäure kamen verschiedene Wege in Betracht.

¹⁾ F. B. Power u. F. H. Gornall, Journ. chem. Soc. Transact. 85, I, 838, 851 (1904); M. Barroroclyff u. F. B. Power, ebenda 91, I, 557 (1907).

²⁾ Noller u. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1080 (1926).

Der folgende Weg wurde gewählt, weil er sich am ehesten den üblichen Bedingungen bei der Darstellung des Reaktivs anschließt: Anlagerung von Naphthalin an die Doppelbindung der Ölsäure durch ein Kondensationsmittel, unter Ausschluß von Schwefelsäure, um jede Sulfonierung auszuschalten. Ein Anhalt für die zu erwartende Reaktion findet sich in der Abhandlung von Eijkman¹⁾, der Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel bei der Anlagerung aromatischer Kohlenwasserstoffe an ungesättigte Säuren angewendet hat. Es ist danach gleichgültig, in welcher Stellung die Doppelbindung zur Carboxylgruppe steht. So erhält man z. B. aus Crotonsäure und Benzol die β -Phenylbuttersäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und aus Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CHCH}_2 \cdot \text{COOH}$, die γ, γ' -Diphenylbuttersäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Auf gleiche Weise reagieren Allylessigsäure, Zimtsäure, Tiglinsäure, β, γ -Hydrosorbinsäure u. a.

Nach Marcusson²⁾ lagern sich Benzol und seine Homologen sowie Naphthalin, Anthracen, Phenole usw. an ungesättigte Säuren an, jedoch nur dann, wenn die Doppelbindung sich nicht in α, β -Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Dabei sollen sich die Transformen vollständiger umsetzen. So entsteht aus Ölsäure (besser Elaidinsäure) und Benzol die Phenylstearinsäure. Die Polymerisation der fetten Öle (Holzöl, Rüböl, Robbentran) durch Einblasen von Luft veranlaßte Marcusson zu der Frage, ob die Polymerisation außer durch Sauerstoff auch unter dem Einfluß von anderen chemischen Agentien erfolgt, z. B. durch die Einwirkung wasserfreier Metallchloride (Al_2Cl_6 , FeCl_3). Bei Leinöl und Robbentran erhielt er schlechte Ergebnisse. Bei der Behandlung von reiner Ölsäure und Benzol mit Aluminiumchlorid tritt jedoch nicht Polymerisation ein, sondern eine Anlagerung von Benzol an die Doppelbindung zu einer 9- oder 10-Phenylstearinsäure.

Nun wirkt aber Al_2Cl_6 nicht nur kondensierend, sondern auch polymerisierend, besonders wenn als Lösungsmittel Chloroform oder Schwefelkohlenstoff angewandt werden. Als Beispiel führt Marcusson chinesisches Holzöl an, bei dem,

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1907, II, 2045; 1908, II, 1190.

²⁾ Zeitschr. angew. Chem. 33, 234 (1920).

selbst in Benzollösung, die Eläostearinsäure mehr zur Polymerisation als zur Kondensation mit Benzol neigt.

Es war somit die Möglichkeit gegeben, daß sich unter ähnlichen Bedingungen Ölsäure und Naphthalin zu einer Naphthylstearinsäure vereinigten, und daß damit die Muttersubstanz des Reaktivs gewonnen werden konnte. Vorversuche ergaben, daß sich bei der Kondensation nicht die freien Arylfettsäuren, sondern deren Aluminiumsalze bilden; ich nahm deshalb zur Kondensation $1\frac{1}{3}$ g-Mol. Al_2Cl_6 . Reicht nämlich die Menge des Aluminiumchlorids nicht aus, so verläuft die Kondensation nicht vollständig. Eine rein katalytische Wirkung des Al_2Cl_6 habe ich bei den untersuchten Verbindungen nicht beobachten können. Zur vollständigen Umsetzung war stets mindestens 1 Mol. Al_2Cl_6 erforderlich.

Die Reaktion wird unter den für die Friedel-Crafts'sche Synthese üblichen Bedingungen durchgeführt und liefert das Aluminiumsalz der Naphthylstearinsäure als ein gelbes, nach plastischem Schwefel aussehendes Produkt, das in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton unlöslich ist. Es wird durch Extraktion mit Alkohol weitgehend vom Naphthalin befreit und dann auf die freie Säure verarbeitet. Diese ist ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges, äußerst klebriges Öl von brauner Farbe mit grüner Fluoreszenz. Heiß ist sie etwas leichter beweglich. Sie besitzt kein Schaumvermögen, emulgiert nicht und hat keine fettspaltende Wirkung. In Äther, Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser; die Alkalisalze schäumen.

Auf Grund der ermittelten Kennzahlen (Alkaliverbrauch, Jodzahl) war die erhaltene Naphthylstearinsäure noch nicht als chemisch rein anzusprechen.

Ein reineres Produkt erhält man, wenn man das wie oben vorgereinigte Aluminiumsalz der Naphthylstearinsäure mehrmals längere Zeit mit Benzol extrahiert.

Nach den Kennzahlen ist die so gewonnene Säure als rein anzusprechen. Die Elementaranalyse dieses Produkts liefert in der Tat Werte, die mit den für die Formel der Naphthylstearinsäure, $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$, berechneten gut übereinstimmen. Ferner liefert der oxydative Abbau unter anderem Hemimel-

lithsäure. Das ist eine Bestätigung der angenommenen Formel, da Hemimellithsäure nur entstehen kann, wenn der Naphthalinkern die Ölsäure als α -Seitenkette trägt.

Die Naphthylstearinsäure ließ sich nicht krystallisieren, vielleicht infolge noch vorhandener Verunreinigungen. Ich versuchte deshalb, den Körper in Verbindungen überzuführen, die erfahrungsgemäß eine leichtere Krystallisation erwarten ließen, und zwar zunächst in das Amid, da die Amide fast aller Fettsäuren gut krystallisierbare Stoffe darstellen, auch wenn die Säuren selbst flüssig sind. Die Amidierung ließ sich jedoch nicht durchführen, weder durch Erhitzen der Säure mit konz. Ammoniak im Druckrohr noch auf dem Umweg über das Chlorid der Naphthylstearinsäure, das durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Säure leicht zu gewinnen ist, jedoch auch im Vakuum von 12 mm nicht destilliert werden kann, da vollständige Zersetzung eintritt.

Ich versuchte noch, das Chlorid durch katalytische Hydrierung in den entsprechenden Aldehyd überzuführen, um dann über ein Phenylhydrazon bzw. Semicarbazon ein krystallisiertes Derivat zu erhalten. Dazu wurde die von Willstätter und Sonnenfeld beschriebene Apparatur¹⁾ benutzt. Als Katalysator verwandte ich Palladiumschwamm der Firma Kahlbaum. Der Versuch gelang trotz öfterer Wiederholung nicht. Eine Neutralisation der frei werdenden Salzsäure mit CaCO_3 erschien mir untunlich, da sich dann Kalksalze der Naphthylstearinsäure bilden, die sich später aus dem Reaktionsgemisch nicht mehr restlos entfernen lassen. Eine Hydrierung mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung verlief ebenfalls ergebnislos.

Dargestellt wurde jedoch mit Hilfe von Dimethylsulfat der Methyl ester. Im Versuchsteil sind außerdem die Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Blei- und Kupfersalze der Naphthylstearinsäure beschrieben.

Die Naphthylstearinsäure konnte ihrer Konstitution nach die Muttersubstanz des Twitchellschen Reaktivs sein und sollte durch Sulfonieren in dieses übergehen.

¹⁾ Ber. 46, 2956 (1913).

Die Sulfonierung geschieht durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse wurde immer so verfahren, daß das nach Zusatz von Wasser sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen wurde. In dem öligen Ätherrückstand liegt das Sulfonierungsprodukt vor. Es wird bestimmt durch Titration mit Lauge und ist gekennzeichnet durch seine Spaltwirkung für Fette. Bei der alkalimetrischen Bestimmung erlaubt die Verwendung von Methylorange als Indikator die isolierte Titration der Sulfogruppe, während nachfolgend aus dem Umschlag gegen Phenolphthalein die Acidität der Carboxylgruppe zu ersehen ist.

Sulfoniert man bei Zimmertemperatur, so besitzt das Produkt zwar schon eine starke Spaltwirkung; doch zeigte die Titration, daß die Sulfonierung unvollständig war. In einem zweiten Versuch wurde die Sulfonierung bei 150—160° vorgenommen, weil sich unter diesen Bedingungen aus Naphthalin die β -Naphthalinsulfonsäure leicht bildet. Es trat jedoch starke SO_2 -Entwicklung auf, während sich die Substanz zum größten Teil zersetzte. Diese Temperatur ist also zu hoch.

Läßt man jedoch die konz. Schwefelsäure bei 70° 2 Stunden auf die Naphthylstearinsäure einwirken, so erhält man eine Sulfonsäure, die nur noch wenig Ausgangsmaterial enthält. In ihren Eigenschaften stimmt sie in jeder Hinsicht mit der nach Twitchell hergestellten Verbindung überein. Sie ist ein zähes Öl von grünlichbrauner Farbe, das sich in Wasser nach kräftigem Rühren klar löst. Die Lösung zeigt eine grünlige Fluorescenz und schäumt stark. Der Schaum bleibt lange Zeit bestehen. Der Geruch ist reaktivähnlich, wenn auch etwas schwächer.

Um das Produkt analysenrein zu erhalten, sind die geringen Reste nicht umgesetzter Naphthylstearinsäure zu entfernen. Eine gute Reinigung läßt sich, auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Bleisalze beider Säuren in Äther, durchführen. Das Bleisalz der sulfonierten Säure ist in Äther unlöslich, das der nicht-sulfonierten ist löslich. Da beide Salze eine harzartige Beschaffenheit haben, so muß die Extraktion längere Zeit ausgedehnt werden, um eine Trennung beider Salze zu erzielen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Extraktion mit Äther auszuführen, nachdem das Reaktions-

produkt mit gut vorgereinigtem Sägemehl oder Sand vermischt ist. Das so gereinigte Produkt gibt bei der Titration und bei der Elementaranalyse mit der Theorie gut übereinstimmende Werte.

Demnach müßte der oxydative Abbau mit alkalischer Permanganatlösung dieselben Körper ergeben, wie sie Sandelin¹⁾ bei der Oxydation des Reaktivs erhalten hat. In der Tat erhält man dieselben Abbauprodukte: Hemimellithsäure und Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure. Dieses Ergebnis beweist, in Übereinstimmung mit allen übrigen vorher angeführten typischen Merkmalen, daß die beiden, nach ganz verschiedenen Methoden dargestellten Körper identisch sind. Zwischenprodukte des oxydativen Abbaus konnten nicht identifiziert werden. Es fand sich vielmehr bei Anwendung unzureichender Mengen Permanganat unangegriffenes Reaktiv neben den beiden Oxydationsprodukten des Naphthalinkerns vor. Einen Beweis für die β -Stellung der Sulfogruppe erblicke ich in der von mir ohne Erfolg versuchten Reduktion des Reaktivs mit Natriumamalgam. α -Naphthalinsulfonsäuren spalten bei dieser Behandlung die Sulfogruppe ab und nehmen statt dessen Wasserstoff auf. Die β -Säuren werden nicht oder nur sehr schwer angegriffen²⁾. Durch den Austausch der Sulfogruppe gegen Wasserstoff hätte wieder Naphthylstearinsäure entstehen müssen. Das ist jedoch nicht der Fall.

Die Ergebnisse der Arbeit bestätigen die Konstitution des Twitchell-Reaktivs als einer zweibasischen Säure, in der die Fettsäure als Seitenkette in der α -Stellung (1) am Naphthalinkern haftet, während die Sulfogruppe in β -Stellung, und zwar am Kohlenstoffatom 6 oder 7 steht. Durch den Aufbau aus der Naphthylstearinsäure, deren Konstitution eindeutig feststeht, ist das von Sandelin bei dem Originalreaktiv nach Twitchell gefundene Ergebnis bestätigt. Die Eigenschaften der nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten Säure entsprechen hinsichtlich Schaumkraft, Emulgier- und Spaltvermögen dem nach Twitchell hergestellten Reaktiv; analoges gilt für ihre Salze. Das Verfahren bietet gegenüber dem bisher

¹⁾ Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Ser. A, Tom. XIX, No. 4.

²⁾ Friedländer u. Lucht, Ber. 26, 3030 (1893).

üblichen insofern einen Vorteil, als die wirksame Substanz sich leichter in reiner Form gewinnen läßt.

Experimenteller Teil

1. Versuche zur Reindarstellung des Reaktivs

I. Nachweis der Verunreinigungen

a) Ölsäure mit Hilfe der Jodzahlbestimmung nach Hübl:

Einwaage 0,2017 g; angewandte Jodlösung 25 ccm, entsprechend	37,26 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung vom Titer 0,095
Zurücktitriert	35,37 ccm " " " " "
Verbrauchtes Jod entspricht	1,89 ccm " " " " "
1 ccm Natriumthiosulfatlösung =	0,01197 g Jod
1,89 ccm " =	0,02262 g "

Daraus errechnet sich die Jodzahl 11,22 (Ölsäure etwa 85).

Der Versuch, die noch vorhandene Ölsäure durch Einleiten von N_2O_3 in die wäßrige Lösung des Reaktivs in ihre Transform, die Elaidinsäure, umzuwandeln, schlug fehl. Ein aus Elaidinsäure und Naphthalin hergestelltes Reaktiv zeigte eine etwas festere Konsistenz als das mit Ölsäure bereitete und besaß die Jodzahl 10,08.

Einwaage 0,2102 g; angewandte Jodlösung 25 ccm, entsprechend	37,10 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung vom Titer 0,095
Zurücktitriert	35,33 ccm " " " " "
Verbrauchtes Jod entspricht	1,77 ccm " " " " "
1 ccm Natriumthiosulfatlösung =	0,01197 g Jod

Daraus berechnet sich die Jodzahl 10,08.

b) Prüfung auf Oxysäuren. Die übliche Methode zur Bestimmung der Acetylzahl nach Lewkowitsch ist nicht durchführbar, da das Reaktiv einmal sehr wasserlöslich ist, andererseits aber auch ein großes Lösungs- und Emulsionsvermögen für Fettsäuren besitzt.

Versuchszahlen: Angewandte Menge Reaktiv 10,2410 g; Essigsäureanhydrid 5 g. Nach der Acetylierung und dem Wegkochen der überschüssigen Essigsäure wurde das Reaktionsgemisch zunächst mit 109,56 ccm einer 0,488-normalen Kalilauge neutralisiert und alsdann mit überschüssiger Kalilauge verseift. Nach Zugabe der dem Gesamtalkali entsprechenden Menge einer 0,5113-normalen Schwefelsäure wurde wiederum neutralisiert, wozu diesmal 113,08 ccm der 0,488-normalen Kali-

lauge erforderlich waren. Dem Mehr von 3,52 ccm 0,488-normaler Kalilauge entspricht die Acetylzahl 19,286.

c) α -Naphthalinsulfonsäuren. Die kochende wäßrige Lösung des Reaktivs wurde mit einer zur Neutralisation eben ausreichenden Menge (Indicator Methylorange) von fein gepulvertem Calciumcarbonat versetzt. Diese heiße Lösung wird filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingengt. Der Rückstand besteht in der Hauptsache aus unlöslichem „reaktivsaurem“ Calcium. Die aus dem eingengten Filtrat krystallisierenden Blättchen sind α -naphthalinsulfonsaures Calcium mit 2 Mol. Krystallwasser. Ausbeute aus 10 g Reaktiv etwa 0,1 g. Andere Naphthalinsulfonsäuren ließen sich nicht nachweisen.

d) Schwefelsäure. Das „reaktivsaure“ Barium ist in Eisessig löslich. Der verbleibende unlösliche Rückstand ist Bariumsulfat. Aus 5,4320 g Reaktiv wurden 0,1631 g Bariumsulfat erhalten.

II. Spaltwirkung der α -Naphthalinsulfonsäure

Ein Spaltversuch mit gut vorgereinigtem Leinöl (Vorschrift der Firma Sudfeldt & Co. in Halle) ergab bei einem Zusatz von 2% α -Naphthalinsulfonsäure innerhalb 8 Stunden einen Zuwachs von 2% freier Fettsäure. Sandelin¹⁾ erhielt bei gereinigtem Baumwollsamensöl mit 1% obiger Säure während 5 Stunden eine Zunahme des Säuregrades von 0,5%, während E. Hoyer²⁾ mit 2% in 13 Stunden eine absolute Spaltung von 3—4% erreichte.

III. Kennzahlen des Rohreaktivs

Als Beispiele nur einige Daten: Neutrales Natriumsalz des Reaktivs, $C_{28}H_{40}OSNa_2$. Das Reaktiv wird in Äther gelöst und mit alkoholischer Natronlauge bis zur Neutralisation versetzt (Phenolphthalein als Indicator). Das Dinatriumsalz ist in Äther unlöslich und scheidet sich aus; nach dem Absaugen wurde es bei 105° getrocknet. Für 0,6217 g Reaktiv waren zur Neutralisation 0,0907 g NaOH notwendig. Die Theorie verlangt 0,1014 g NaOH.

¹⁾ Annales Academiae Scientiarum Fennigae Soc. Tom. XIX, No. 4.

²⁾ Ztschr. d. deutschen Öl- u. Fettind. 1921, Nr. 8.

Ein zweiter Versuch mit demselben Reaktionsprodukt ergab für 0,8433 g Reaktiv 0,1301 g NaOH (Theorie 0,1376 g). Bei einer anderen Probe erforderten 2,3695 g Reaktiv 0,3717 g NaOH statt theoretisch 0,3865 g NaOH. Nach Sandelin entsteht bei der Natriumsalzbildung saures und neutrales Salz. Nur das saure Salz ist in Äther löslich.

Auch die von Sandelin durchgeführten Analysen verschiedener Salze seines Reaktivs weisen erhebliche Abweichungen von den theoretischen Werten auf.

IV. Entfernung der Verunreinigungen des Rohreaktivs

Das Reaktiv hält Wasser und Säure wie auch andere Beimengungen aufs innigste fest. Zur Reinigung wurde das rohe Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, aufgekocht und dann eine heiße Lösung von Bleiacetat im Überschuß zugefügt. Hierbei fällt das „reaktiv-saure“ Blei aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser gut gewaschen. Dann wurde getrocknet, pulverisiert, mit Sand gemischt und das Gemenge im Soxhlet-Apparat 2 Stunden mit Alkohol extrahiert. Das in Alkohol lösliche α -naphthalinsulfonsaure Blei ist nach der Extraktion entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in gleicher Weise 4 Stunden mit Äther ausgezogen. Hierdurch wird das gebildete Bleioleat entfernt. Jodzahl nach der Behandlung: 3,126; nach nochmaliger Extraktion mit Äther: 1,954. Nach der 4. Extraktion ergab sich die Jodzahl 1,516.

Nach diesen Extraktionen wurde das Bleisalz mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Reaktiv mit Äther aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung wurde die Schwefelsäure vorsichtig mittels äquivalenter Mengen Anilin entfernt.

Der Verdampfungsrückstand der so erhaltenen ätherischen Reaktivlösung wurde im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so von Oxy Säuren oder Oxydationsprodukten befreite Reaktiv wurde mit Lauge titriert; die Ergebnisse stimmten mit der Theorie etwas besser überein als die des Rohreaktivs: für 0,7268 g Reaktiv waren 0,1142 g n-NaOH bis zur Neutralisation notwendig (Theorie: 0,1186 g). Ein anderer Versuch ergab für 0,4704 g Reaktiv: 0,0736 g NaOH (Theorie: 0,0767 g).

2. Über den Reaktionsmechanismus

I. Versuche zur Darstellung von Fettspaltern mit gesättigten Säuren

a) Buttersäure. Es wurde konz. Schwefelsäure zu einem äquimolekularen Gemisch von Buttersäure und Naphthalin zugegeben. Es zeigte sich dabei keine Kondensation der organischen Komponenten.

b) Palmitinsäure aus Ölsäure. Zur Verwendung kam eine Palmitinsäure, die aus Ölsäure durch Schmelzen mit Alkali hergestellt war und nach Farnsteiner¹⁾ wiederholt gereinigt wurde; Jodzahl 8,605.

Diese Palmitinsäure wurde unter den üblichen Bedingungen mit Naphthalin und Schwefelsäure bei 70° in Reaktion gebracht. Die Lösung färbte sich schwach braun; Schwefeldioxyd trat nur ganz schwach auf. Beim Stehen über Nacht kristallisierte ein Teil aus; auf Zugabe von Wasser scheidet sich der Rest als feste Masse über der etwas trüben wäßrigen Schicht ab. Ein Teil dieser abgeschiedenen Substanz wurde zu einem Spaltversuch benutzt, ein anderer auf Zusammensetzung untersucht.

Spaltversuch: Vorgereinigtes Leinöl mit 11,04% freier Fettsäure wurde unter Zugabe von 3% der obigen Masse 12 Stunden gekocht. Es zeigte sich ein Zuwachs von nur 3,4% an freier Fettsäure; ein erheblicher Spalteffekt wurde also nicht erzielt.

Trennung der bei der Kondensation entstandenen Produkte: Der abgeschiedene feste Kuchen wurde geschmolzen, im Scheidetrichter von dem sich dabei noch absetzenden Wasser getrennt und danach im Soxhlet-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Dabei gehen Palmitinsäure und Naphthalin in Lösung, die nach erfolgter Trennung als solche nachgewiesen wurden. Als Rückstand der Schwefelkohlenstoffextraktion hinterblieb nur α -Naphthalinsulfonsäure vom Schmp. 85°. Ein dem Reaktiv ähnliches Produkt konnte nicht isoliert werden.

c) Palmitinsäure „Kahlbaum“. Bei Anwendung von reiner Palmitinsäure „Kahlbaum“, Jodzahl 0, war der Verlauf

¹⁾ Ztschr. f. Nahrungs- u. Genußmittel 1898, S. 390.

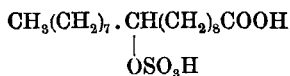
der Reaktion analog wie bei b). Das Reaktionsgemisch bestand aus Naphthalin (wenig), α -Naphthalinsulfonsäure und Palmitinsäure. Ein Spaltversuch ergab bei 8-stündigem Kochen eine Zunahme an freier Fettsäure von nur 2,11%.

d) Palmitinsäure + rauchende Schwefelsäure. Bei einem weiteren Versuch wurden unter sonst gleichen Bedingungen Palmitinsäure „Kahlbaum“, rauchende Schwefelsäure (Anhydridgehalt 5%) und Naphthalin in Reaktion gebracht. Das Ergebnis war das gleiche wie bei c). Der 8-stündige Spaltversuch ergab eine Zunahme an freier Fettsäure von 2,78%.

e) Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren. Versuche mit einem Gemisch von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren führten zu einem Produkt mit positivem Spaltergebnis. Als Material für diese Versuche diente technische Destillatfettsäure, und zwar destillierte Palmkernölfettsäure und destillierte Waltranfettsäure. Das Reaktionsprodukt aus den beiden Säuren und Naphthalin hatte butterartige Konsistenz und den typischen süßlichen Reaktivgeruch. Von beiden Reaktiven wurden je 3% angewandt und mit Leinöl 12 Stunden gekocht. Das Ergebnis war eine Zunahme an freier Fettsäure von 59,6% bzw. 68,0%. Zweifellos führten bei diesen Spaltern die in der Destillatfettsäure vorhandenen ungesättigten Säuren die Bildung des Reaktivs und infolgedessen die Spaltwirkung herbei.

II. Versuche zur Darstellung von Fettspaltern mit Oxysäuren

iso-9- (oder -10-) Oxystearinsäure wurde hergestellt¹⁾ durch Behandeln von Ölsäure mit konz. Schwefelsäure. Es entsteht zum Teil der Schwefelsäureester der iso-Oxystearinsäure:



Dieser wird, nach dem Versetzen der Ölsäure-Schwefelsäuremischung mit Wasser, durch alkoholische Kalilauge verseift. Die resultierende iso-Oxystearinsäure hatte nach öfterem Um-

¹⁾ Sai, dies. Journ. 35, 372 (1878); Shukow u. Schestakow, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 35, 7 (1878); Ref. Chem. Zentralbl. 1903, I, 825.

krystallisieren aus Äther, in dem sie sich nicht leicht löst, den Schmp. 84°.

a) Oxystearinsäure + Naphthalin + konz. Schwefelsäure. Äquimolekulare Mengen iso-Oxystearinsäure und Naphthalin wurden mit konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) bei 70° behandelt. Das Gemisch färbt sich braun, und ein schwacher Schwefeldioxydgeruch tritt auf. Nach dem Stehen über Nacht wurde Wasser zugegeben, worauf zwei Schichten sich bilden. Die obere, ein braunes Öl, das nach dem Erkalten fest wurde, wurde zu einem Spaltversuch mit vorgereinigtem Leinöl benutzt, das 12,4% freie Fettsäure enthielt. Angewandt wurden 3% obiger Masse, und es wurde 8 Stunden gekocht. Es bildete sich anfangs eine Emulsion, die aber bald verschwand. Das Leinöl enthielt nach dem Spaltversuch 14,73% freie Fettsäure. Der Zuwachs betrug demgemäß nur 2,33% freie Fettsäure. Dieses negative Ergebnis spricht schon gegen die Bildung des Reaktivs aus der Oxyfettsäure.

b) Oxystearinsäure + 4-prozent. Oleum. Der Versuch wurde hauptsächlich im Hinblick auf den Pfeilringspalter vorgenommen. 4-prozent. rauchende Schwefelsäure wurde unter Kühlung so eingetragen, daß die Temperatur nicht über 20° C stieg. Das Reaktionsprodukt ist fast dasselbe wie bei a) und, im Gegensatz zum Reaktiv, in Äther nur zum geringen Teil löslich, während das Produkt aus Versuch a) sich darin glatt löst. Das Spaltergebnis war eine Zunahme von 13,1% freier Fettsäure. Es scheint sich also hier etwas wirksame Substanz gebildet zu haben.

c) Oxystearinsäure + 20-prozent. Oleum. Es erfolgte eine heftige Erwärmung und lebhaftes Aufschäumen, sobald die Säure dem bei 85° geschmolzenen Oxyfettsäure-Naphthalin-gemisch zugeführt wurde. Das Reaktionsprodukt löste sich ganz in Wasser und schäumte stark. Äther und Chloroform nehmen aus der wäßrigen Lösung nichts auf. Auf Zugabe von Kochsalz schied sich an den Glaswandungen eine schwarze Schmiere ab, die in Wasser sehr leicht, in Äther, auch nach Zusatz von Schwefelsäure, nicht löslich war. Mit dieser Masse wurde ein Spaltversuch angesetzt. Das Ergebnis nach 8-stündigem Kochen war jedoch eine Zunahme von nur 1,76% an freier Fettsäure.

d) γ -Stearolacton + 5-prozent. Oleum. γ -Stearolacton¹⁾ und Naphthalin wurden mit rauchender Schwefelsäure (5% freies Anhydrid) behandelt: Braunfärbung und Geruch nach Schwefeldioxyd. Der Spaltversuch mit dem Reaktionsprodukt ergab eine Zunahme von 9,13% an freier Fettsäure.

III. Sulfoxystearinsäure

Um die Annahme²⁾, daß sich bei der Reaktion mit konz. Schwefelsäure der saure Schwefelsäureester der Oxystearinsäure bilde, zu prüfen, wurde diese auf folgendem Wege dargestellt: Äquimolekulare Mengen Ölsäure und konz. Schwefelsäure werden unter Kühlung gemischt. Das entstehende braune Produkt wird mit gesättigter kalter Natriumbisulfatlösung von überschüssiger Schwefelsäure befreit, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Durch Bestimmung der Jodzahl wird der Gehalt an unveränderter Ölsäure festgestellt. Dann gibt man soviel Natronlauge zu, daß der saure Ester, nicht aber die freie Ölsäure, neutralisiert wird. Letztere wird mit Äther ausgeschüttelt. Aus der verbleibenden wäßrigen Lösung wird das Na-Salz des Esters ausgesalzen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der saure Ester mit Äther extrahiert. Er ist in verdünnten Säuren unlöslich, geht aber leicht in den ätherischen Auszug. Der Versuch zur Bildung von Reaktiv mit diesem Ester schlug fehl. Die Zunahme an freier Fettsäure betrug nur 4,24%.

3. Synthese des Twitchell-Reaktivs

I. Darstellung der 9- oder 10-Naphthylstearinsäure

Bei Ausführung des Versuchs wurde Oleinsäure I der Firma Kahlbaum verwandt; Jodzahl 96.

Angewandt 30 g Ölsäure, 20 g Naphthalin (theor. 13,6 g). Beide Stoffe werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Schütteln im Verlauf von 2 Stunden mit 20 g Aluminiumchlorid ($1\frac{1}{3}$ Mol = 18,3 g) in kleinen Portionen versetzt. Die anfangs träge verlaufende

¹⁾ Shukow, Chem. Zentralbl. 1904, I, 1307; Schestakow, Chem. Zentralbl. 1908, II, 144.

²⁾ Ssabanejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 18, 90 (1885); Ber. 19, 239 (1886) Ref.

Chlorwasserstoffentwicklung steigert sich durch die bei der Reaktion eintretende Erwärmung des Gemisches so weit, daß eine Wärmezufuhr von außen zur Durchführung der vollständigen Kondensation nicht erforderlich ist. Eine zu starke Erwärmung muß vermieden werden, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte möglichst zu verhindern. Das Metallchlorid löst sich auf und die Lösung färbt sich braun. Gegen Ende des Al_2Cl_6 -Zusatzes verdickt sich die ganze Masse zu einer Gallerte, die auch auf weiteren Zusatz von Schwefelkohlenstoff sich nicht mehr löst. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch noch 1 Stunde bei 60° unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, wobei erhebliche Mengen von Salzsäuregas entweichen. Nach 1 Stunde war der gesamte Halogenwasserstoff entfernt. Zum Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs und überschüssigen Naphthalins wurde in das Reaktionsgemisch unmittelbar Wasserdampf eingeleitet. Es hinterbleibt ein gelbes, wie plastischer Schwefel aussehendes Produkt, das Aluminiumsalz der 9- oder 10-Naphthylstearinsäure, das in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Aceton unlöslich ist. Das Salz wurde fein zerrieben und zur Entfernung von noch vorhandenem freiem Naphthalin mit Alkohol gut ausgewaschen; es wurde dann unter Erwärmen und häufigem Schütteln mit Salzsäure zersetzt und die frei werdende Arylfettsäure mit Äther aufgenommen, wobei diese Lösung eine dunkelbraune Farbe mit grüner Fluoreszenz annimmt. Nach dem Auswaschen der Salzsäure wurde der Äther verdampft und als Rückstand die freie 9- oder 10-Naphthylstearinsäure gewonnen. Diese ist aber trotz der vorausgegangenen Reinigung noch immer mit Resten von Naphthalin vermischt; sie wurde daher in das Natriumsalz übergeführt, in Wasser gelöst und dann mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, bis sich in den Auszügen kein Naphthalin mehr nachweisen ließ. Darauf wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt.

Kennzahlen des Produktes. Zur Neutralisation (Phenolphthalein als Indicator) wurden auf 2,0673 g Naphthylstearinsäure (Mol.-Gew. 410,48) 12,1 ccm einer 0,4 normalen Kalilauge = 0,2715 g verbraucht (Theorie 0,2826 g). Bei unveränderter Ölsäure würden theoretisch 0,4109 g derselben KOH gebraucht. Daraus ergibt sich für die Substanz eine Säurezahl von 131,37. Die theoretische Säurezahl für Naphthyl-

stearinsäure ist 136,7, für Ölsäure (Mol.-Gew. 282,3): 198,7; die Jodzahlabstimmung ergab den Wert 10,53.

Beim Ersatz des Schwefelkohlenstoffs durch Benzin (Siedepunkt 70—90° C) als Lösungsmittel erhielt ich in analoger Weise eine Naphthylstearinsäure mit der Jodzahl 11,06.

Bei einem Versuch über die Spaltwirkung der Naphthylstearinsäure wurde ein Zuwachs an freier Fettsäure von nur 1,13% erzielt.

Reinigung der Naphthylstearinsäure. Das vorgereinigte Aluminiumsalz der Säure wurde längere Zeit mit siedendem Benzol im Soxhlet-Apparat extrahiert; Aluminiumoleat ist in heißem Benzol, wenn auch schwer, löslich. Nach dieser Reinigung wurde die Säure in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und auf den Gehalt an Ölsäure geprüft: Jodzahl = 1,308; vor der Reinigung 10,53.

Das Produkt wurde noch zweimal der gleichen Reinigung unterworfen, wobei die Jodzahl auf 1,005 und zum Schluß auf 0,955 zurückging.

Die Ermittlung der Säurezahl ergab: 134,82 (Theorie 136,7).

Elementaranalyse des gereinigten Produktes:

0,1284 g Subst.: 0,3860 g CO₂, 0,1102 g H₂O.

C ₂₈ H ₄₂ O ₂ (Mol.-Gew. 410,48)	Ber. C 81,89	H 10,32
	Gef. „ 82,01	„ 10,39

II. Derivate der Naphthylstearinsäure

Versuche zur Darstellung des Amids. Die Amidbildung konnte mit der freien Naphthylstearinsäure durch Erhitzen mit konz. Ammoniak im Druckrohr nicht erzielt werden. Der Versuch ergab kein krystallisierbares Produkt, und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl verlief negativ. Das gleiche negative Ergebnis lieferte ein Versuch mit dem Methyl-ester der Säure.

Die Überführung in das Amid wurde dann noch auf dem Umweg über das Chlorid versucht. Von den möglichen Darstellungsweisen des Naphthylstearinsäurechlorids, nämlich aus der freien Säure mit Phosphortri- oder -pentachlorid oder Thionylchlorid oder aus dem Natriumsalz mit Phosphoroxychlorid, erwies sich nur die folgende als brauchbar:

Die gut getrocknete freie Arylfettsäure wurde mit einem Überschuß von Phosphortrichlorid versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit schied sich am Boden des Kolbens phosphorige Säure ab. Nach dem Erkalten wurde filtriert und die erhaltene braune Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbad vom überschüssigen PCl_3 befreit. Um auch die letzten Reste des Trichlorids zu entfernen, wurde mehrmals mit Benzin vom Siedep. $70-90^\circ$ aufgenommen und wieder eingedampft. Das so erhaltene Chlorid ist ein braunes, ziemlich leicht bewegliches Öl. Eine Reinigung durch Destillation ist auch im Vakuum von 12 mm nicht durchführbar, da vollständige Zersetzung eintritt. Aus dem Chlorid, das im übrigen hartnäckig geringe Reste des Chlorierungsmittels zurückhält, wurde versucht, das Amid nach folgenden Arbeitsweisen darzustellen:

1. Eintropfen des Säurechlorids in konz. Ammoniaklösung,
2. Einleiten von gasförmigem Ammoniak einmal in eine ätherische und einmal in eine alkoholische Lösung des Chlorids (hierbei ist eine Esterbildung möglich).

Auch diese Versuche führten nicht zum Amid, während ein vergleichender Versuch mit reiner Ölsäure leicht das kristallisierte Ölsäureamid vom Schmp. 75° ergab.

Eine Chlorierung des Naphthalinkerns durch PCl_3 hatte nicht stattgefunden.

Darstellung des Naphthylstearinsäure-methylesters. Die freie Säure wurde mit einem kleinen Überschuß an Kalilauge abgesättigt und in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine auf etwa 2 Moleküle berechnete Menge Dimethylsulfat zugefügt und das Gemisch auf der Schüttelmaschine eine halbe Stunde kräftig bewegt. Dabei scheidet sich der Ester als braungelbes Öl ab, das leichter beweglich ist als die freie Säure. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise. Die Verseifung von 1,3522 g des Esters erforderte 0,1784 g KOH (Theorie 0,1787 g bei einem Mol.-Gew. des Esters von 424,50).

Salze der Naphthylstearinsäure. Das Natrium- und Kaliumsalz sind zähe Produkte, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wie

Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Trichloräthylen, unlöslich sind. Die wäßrige Lösung schäumt stark. Aus ihr können die Alkalisalze durch Zugabe von Natriumchlorid ausgesalzen werden. Die Salze sind nicht krystallisierbar. Das Aluminiumsalz ist eine wie roher, amorpher Schwefel aussehende Masse, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es wurde auf folgende Weise hergestellt: Eine alkoholische Lösung der Säure wurde mit alkoholischem $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt und die bei der Salzbildung frei werdende Salzsäure, zur Vervollständigung der Reaktion, durch Zugabe von alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Das Aluminiumsalz fällt in dicken Flocken aus. Etwa gebildete Alkalseife und überschüssige Lauge werden mit Wasser ausgewaschen. — Zur Herstellung des Bleisalzes wird die heiße alkoholische Lösung der Säure mit einer wäßrigen Bleiacetatlösung versetzt. Dabei fallen gelbliche, harzartig-klebrige Flocken aus, die sich an den Glaswandungen ansetzen. Die Lösung wird abgegossen und der Niederschlag zur Entfernung von unveränderter Säure mit Alkohol ausgekocht. Das Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen in Äther ziemlich leicht löslich. Nach dem Trocknen ist es eine schmutziggelbe Masse von hartpechartiger Beschaffenheit. — Das Kupfersalz ist ein grünes zähflüssiges Öl, das sich leicht in Äther löst.

III. Sulfonierung der Naphthylstearinsäure

1. 6 g der Säure wurden mit 11 g konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 versetzt. Dabei traten Dunkelfärbung und, immer stärker werdend, Schwefeldioxydgeruch auf. Nach weiterem Rühren und Stehenlassen über Nacht wurde die Masse ziemlich zähflüssig. Auf Wasserzusatz schied sich als obere Schicht ein dunkles Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die Trennung der beiden Schichten erfolgte erst nach längerem Stehen im Scheidetrichter. Die untere säurehaltige Schicht wurde abgelassen, die ätherische Lösung filtriert und eingedampft. Die Probe auf die Spaltwirkung des so erhaltenen Produkts war positiv.

Angewandt: Vorgereinigtes Leinöl mit 12,5 % freier Fettsäure.

Zusatz: 2% des sulfonierten Materials; 8 Stunden Kochen bei sehr guter Emulsion. Danach enthielt das Reaktionsprodukt 70,78% freie Fettsäure.

Die Titration des Reaktionsproduktes ergab eine zweibasische Säure (Mol.-Gew. 490,45):

I. Titration auf die freie SO_3H -Gruppe (Methylorange als Indikator). Für 1,1068 g Substanz wurden gebraucht 0,0616 g KOH (Theorie 0,1266).

II. Titration der Karboxylgruppe in der schon auf die freie Sulfogruppe titrierten Lösung (Phenolphthalein); für 1,1068 g Substanz wurden gebraucht 0,1290 g KOH (Theorie 0,1266).

Bei einer zweiten Titration ergaben sich für 1,7578 g Substanz 0,24239 g KOH statt 0,40205 g der Theorie, nämlich:

I. Die Titration der Sulfogruppe verbrauchte 0,08529 g KOH und

II. Die Titration der Karboxylgruppe 0,1571 g KOH; die Sulfonierung war also unvollständig.

Ein weiterer Sulfonierungsversuch wurde daher unter sonst gleichen Bedingungen bei 70° vorgenommen; die Reaktionsmasse wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur durchgerührt. 1 g des so erhaltenen Produktes in 5 cm Wasser ergab bei 25-maligem kräftigem Durchschütteln eine Schaumhöhe von 5 cm, die nach 24 Stunden noch 2 cm betrug.

Titration: 1. der Sulfogruppe: 0,1035 g Substanz verbrauchten 0,1261 g KOH. 2. der Carboxylgruppe: Verbrauch 0,1250 g KOH. Gesamtverbrauch: 0,2511 g KOH.

Wiederholung mit 2,1632 g Substanz. 1. die Sulfogruppe verbrauchte 0,2487 g KOH; 2. die Carboxylgruppe 0,2462 g KOH. Gesamtverbrauch: 0,4949 g KOH (Theorie 0,4948 g KOH).

Zwei weitere Gesamttitrationen, ohne Trennung der beiden sauren Gruppen, ergaben:

für 1,4532 g Substanz 0,3315 g KOH (Theorie 0,3324 g);

für 1,7531 g „ 0,400 g KOH („ 0,401 g).

Die Ergebnisse stimmen also mit der Theorie gut überein; die geringen Abweichungen dürften auf kleine Verunreinigungen zurückzuführen sein, die bei der Sulfonierung entstehen.

2. Reinigung der Sulfonsäure. Das durch Sulfonierung gewonnene Produkt wurde in warmem Wasser gelöst und mit überschüssiger heißer Bleiacetatlösung versetzt. Es fiel sofort ein gelblich-weißer körniger Niederschlag aus, der abgesaugt und gut ausgewaschen wurde. Nach dem Entfernen

des Wassers im Trockenschrank oder auch durch Waschen mit Alkohol verwandelt sich das Bleisalz in eine gelbe, klebrig-harzartige Masse, die dreimal je 2 Stunden mit Äther extrahiert wurde. In dem Rückstand wurde die Sulfonsäure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, von Schwefelsäure, wie oben (S. 66) beschrieben, befreit und titriert.

Titration: 1. der Sulfogruppe: 0,2310 g Substanz verbrauchten 0,0515 g KOH (Theorie 0,0528). 2. der Carboxylgruppe: 0,2453 g Substanz verbrauchten 0,0563 g KOH (Theorie 0,0561).

0,2113 g Subst.: 0,5324 g CO₂, 0,1700 g H₂O.

C ₂₈ H ₄₂ O ₅ S (Mol.-Gew. 490,54)	Ber. C	68,52	H	8,63
	Gef. „	68,74	„	9,00

Zur Prüfung der ätherischen Auszüge des Bleisalzes (vgl. oben) wurden diese nach dem Vertreiben des Äthers mit Wasser und Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, wodurch das vorhandene Bleisalz gespalten und die freie Naphthylstearinsäure gewonnen wird. Diese ist in Wasser unlöslich. Die Titration ergab für 1,3576 g Substanz einen Verbrauch von 0,1859 g KOH (Theorie für Naphthylstearinsäure 0,1856). Durch Sulfonierung dieser aus den Ätherauszügen gewonnenen Carbonsäure wurde gleichfalls ein wasserlösliches Produkt von großer Schaumfähigkeit erhalten.

3. Permanganatoxydation der Sulfonsäure. 18,799 g einer Naphthalinstearosulfonsäure, die durch Kondensation mit Aluminiumchlorid hergestellt war, wurden mit wäßriger Kalilauge neutralisiert, mit 238,2 ccm einer 10-prozent. KMnO₄-Lösung versetzt und auf freier Flamme 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit war die Lösung entfärbt bis auf einen schwachen rötlichen Schimmer, der durch einen geringen Zusatz von Kaliumsulfid ganz entfernt wurde. Vom abgeschiedenen Braunstein wurde abfiltriert und des öfteren heiß nachgewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden mit Salpetersäure neutralisiert und eingedampft, bis sich erhebliche KrySTALLISATION zeigte. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumsulfat und ein Teil des Kaliumnitrats durch 96-prozent. Alkohol ausgefällt. Auf Zusatz von Bariumchlorid zu der heißen neutralen Lösung schied sich ein farbloser körniger Niederschlag aus, der mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde.

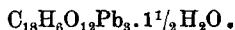
Das heiße Filtrat wurde mit Bleiacetat versetzt, wobei ein farbloses körniges Salz ausfiel, das abgenutscht und mit heißem Wasser gut ausgewaschen wurde.

Untersuchung der Salze:

Bariumsalz. Es stellt das Salz der Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure dar. Wasserbestimmung: 0,1352 g Salz, bei 160° getrocknet, ergaben eine Abnahme von 0,0052 g = 3,85% Wasser; Theorie 3,86% = 2 Mol. Krystallwasser.

Bariumbestimmung: 0,1299 g getrocknetes Salz wurden mit 3,25 ccm verdünnter Schwefelsäure (berechnete Menge 2,6667 ccm) versetzt und gekocht. Es fällt Bariumsulfat aus. Nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure, zur vollkommenen Zersetzung des Bariumsalzes der substituierten o-Phthalsäure, wurde weiter gekocht, dann filtriert, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurden erhalten 0,1010 g Bariumsulfat = 77,98% (Theorie 77,79%) von 0,1299 g. Das verbleibende Filtrat wurde eingengt und der Rückstand im Exsiccator vollständig getrocknet. Er erwies sich als Benzol-1,2-dicarbon-4-sulfonsäure vom Schmp. 137⁰¹).

Bleisalz. In ihm liegt hemimellithsaurer Blei vor:



Wasserbestimmung: 3,6008 g Bleisalz, bei 150° getrocknet, ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0813 g = 2,54% (Theorie 2,31%).

Bleibestimmung: 3,5195 g getrocknetes Salz wurden mit 74,52 ccm verdünnter Schwefelsäure gekocht. Bleisulfat fällt auf Zusatz von absolutem Alkohol vollständig aus. Es wurden nach dem Trocknen gewogen 0,3089 g Bleisulfat (Theorie 0,3092).

Aus dem Filtrat wurde der Alkohol verdampft und der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde eingedampft und im Exsiccator getrocknet. Die getrocknete Krystallmasse hatte den Schmp. 186°. Nach einmaligem Umkrystallisieren ergab sich der Schmp. 185°, der der Hemimellithsäure entspricht. Eine Mischprobe mit Hemimellithsäure zeigte keine Depression.

¹⁾ Ann. Chem. 233, 221 (1886).

Anhang

Über Fettspaltversuche mit verschiedenen Säuren

Zusatz	Dauer des Versuchs in Stdn.	Zunahme des Säuregehalts in Säuregrade
α -Naphthalinsulfonsäure	5	0,5
β -Naphthalinsulfonsäure	5	2,0
Oxystearinsäure	5	0
„	8 $\frac{1}{2}$	5,9
Oxystearinsäure + 1% Schwefelsäure	5	0,4
„ + 1% α -Naphthalinsulfonsäure	5	0,9
Oxystearinsäure + 1% β -Naphthalinsulfonsäure	5	2,0
Oxystearinschwefelsäure + 1% α -Naphthalinsulfonsäure	5	4,1
Oxystearinschwefelsäure + 1% β -Naphthalinsulfonsäure	8 $\frac{1}{2}$	33,1
Oxystearinschwefelsäure + 0,5% β -Naphthalinsulfonsäure	8 $\frac{1}{2}$	19,6
Oxystearinsäure + α -Naphthalinsulfonsäure: a) molekulare Mengen, bei Zimmertemperatur behandelt (im Hinblick auf die evtl. Bildung eines Esters aus der Oxystearinsäure + Naphthalinsulfonsäure)	8 $\frac{1}{2}$	9,4
Oxystearinsäure+Naphthalinsulfonsäure: b) molekulare Mengen, zusammen auf 105—110° erhitzt	8 $\frac{1}{2}$	18,1
c) desgl. auf dem Wasserbad erhitzt	8 $\frac{1}{2}$	5,1
d) desgl. und weiter 1% α -Naphthalinsulfonsäure zugefügt	8 $\frac{1}{2}$	19,4
Twitchell-Reaktiv	8 $\frac{1}{2}$	135,0

München, im Dezember 1934.