

Studien an höhermolekularen, verzweigten Carbonsäuren. II

Von A. METZGER und G. GAWALEK

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Aus der Übereinstimmung der Parachorwerte und der Molrefraktionen isomerer höhermolekularer Fettsäuren einiger Reihen vom Typ der Dialkyllessigsäuren wird nachgewiesen, daß die Dichten, Oberflächenspannungen und Brechungsindices der jeweiligen Isomeren bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant sind und mit den bei gleicher Temperatur gemessenen Werten der zugehörigen n-Fettsäuren übereinstimmen.

In unserer 1. Mitteilung¹⁾ wird darüber berichtet, daß Parachor und Molrefraktion der von uns untersuchten isomeren Säuren unter sich gleich sind und übereinstimmende Werte mit den ihnen zugehörigen n-Fettsäuren aufweisen. Hieraus ist zu folgern, daß sowohl die Dichten und Oberflächenspannungen als auch die Brechungsindices unter sich bzw. zueinander in einer ganz bestimmten Beziehung stehen müssen.

Wir machten die Beobachtung, daß die aus den Dichten gebildeten Quotienten = 1 sind. Ganz ebenso verhalten sich die 4. Wurzeln aus den Oberflächenspannungen. Wir konnten setzen:

$${}^{12}d_1 : {}^{12}d_2 = {}^{12}d_2 : {}^{12}d_3 = {}^{12}d_3 : {}^{12}d_4 \dots = 1, \quad (1)$$

$$\sqrt[4]{{}^{12}\sigma_1} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_2} = \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_2} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_3} = \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_3} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_4} \dots = 1, \quad (2)$$

$${}^{12}d_1 : {}^{12}d_2 : {}^{12}d_3 \dots = 1, \quad (3)$$

$$\sqrt[4]{{}^{12}\sigma_1} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_2} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_3} \dots = 1. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich:

$${}^{12}d_1 : {}^{12}d_2 = \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_1} : \sqrt[4]{{}^{12}\sigma_2} = 1. \quad (5)$$

Der Index 12 ist eine Bezeichnung für die Reihe der isomeren Säuren mit 12 Atomen im Molekül. Die Indices 1, 2, 3... bezeichnen die 1., 2., 3. usw. Glieder der entsprechenden Reihe. Die gleichen Beziehungen gelten auch für die übrigen von uns untersuchten Reihen, be-

¹⁾ A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. [2] **3**, 168 (1955).

sonders für die Reihen der Säuren mit 14, 16 und 18 C-Atomen im Molekül (Tabelle 12).

Außerdem wurde gefunden, daß die Größen für die Molvolumina der Säuren der einzelnen Reihen eine kaum zu erwartende Konstanz aufweisen, die wieder besonders auffallend für die Reihen mit 12, 14 16 und 18 C-Atomen im Molekül in Erscheinung tritt. (Tabelle 12).

Da wir fanden, daß bei konstanter Temperatur (70°) in erster Näherung die Dichten direkt proportional den 4. Wurzeln aus den Oberflächenspannungen sind und die Parachorwerte eine gute Übereinstimmung zeigen, kommt man zu der Überlegung, daß, wie $p \cdot V = \text{konst.}$ ist, auch im vorliegenden Falle das Produkt aus M_v (Molvolumen) und 4. Wurzel aus σ für alle isomeren Säuren konstant sein muß und daß das BOYLE-MARIOTTSche Gesetz anwendbar ist, wenn man die Oberflächenspannung = Druck setzt.

Demnach gilt für eine Reihe n der isomeren Fettsäuren vom Typ der Dialkyllessigsäuren höheren Molekulargewichts bei konstanter Temperatur

$${}^n d_1 : {}^n d_2 = \sqrt[4]{{}^n \sigma_1} : \sqrt[4]{{}^n \sigma_2} \quad (6)$$

und für alle Säuren der Reihe n

$$\sqrt[4]{{}^n \sigma} \cdot {}^n M_v = \text{konst.} \quad (7)$$

Aus allem ergibt sich, daß sowohl die Dichten als auch die Oberflächenspannungen der isomeren Säuren einer bestimmten Reihe unter sich gleich sind und außerdem mit den Werten der jeweiligen n -Fettsäuren übereinstimmen.

Daß die Übereinstimmung der Dichten usw. für die von uns untersuchten Säuren nicht in allen Teilen genau erfüllt ist, mag sicher teils auf die nicht in absolutem Maße mögliche reinste Gewinnung der Substanz, teils auf die ebensowenig absolute Werte gebende Meßmethoden zurückzuführen sein. Bei absolut reinen Stoffen und entsprechenden Meßmethoden müßte die aus dem Vorangegangenen gefolgerte Konstanz erreicht werden können.

Auch bei den Brechungsindices der einzelnen Reihen wurden die gleichen Verhältnisse beobachtet:

$${}^{12}n_1 : {}^{12}n_2, = {}^{12}n_2 : {}^{12}n_3, = {}^{12}n_3 : {}^{12}n_4 = 1, \quad (8)$$

$${}^{12}n_1 : {}^{12}n_2 : {}^{12}n_3 \dots = 1. \quad (9)$$

Da die Molvolumina, wie schon erwähnt, und die Molrefraktionen völlig konstant sind, ergibt sich auch die gleiche Übereinstimmung für die Brechungsindices jeweils innerhalb derselben Reihe. (Tabelle 13).

Wenn also für eine Reihe $x \cdot {}^xM_v$ und ${}^xM_D = \text{konst.}$ ist, ergibt sich aus der LORENZ-LORENTZschen Formel

$$\frac{x n^2 - 1}{x n^2 + 2} \cdot {}^xM_v = {}^xM_D, \quad (10)$$

daß $x n_D^2$ für alle Säuren dieser Reihe bei der Temperatur t den gleichen Wert haben muß.

Nach unseren Befunden möchten wir annehmen, daß die von anderen Autoren²⁾ beobachteten Abweichungen des Parachors und der Molrefraktionen vom additiven Schema bei isomeren Kohlenwasserstoffen nicht durch konstitutive Eigentümlichkeiten bedingt sind, sondern daß andere Gründe hierfür gesucht werden müssen.

Die Angaben von QUAYLE, OWEN und ESTES³⁾ in bezug auf den Parachor an untersuchten isomeren Estern können nicht weiter über-raschen. Die verschiedenartigen Einflüsse sowohl der Säure- als auch der Alkoholkomponente sind bekannt und die beim Verseifungsprozeß beobachteten unterschiedlichen Aktivierungsenergien lassen es erklärbar erscheinen, daß den isomeren Estern auch unterschiedliche Parachor-werte zugeordnet werden können.

Auf die Oberflächenspannungen der Na-Salzlösungen der isomeren Säuren werden wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen, da uns das bisher vorliegende Material noch nicht erlaubt, Schlüsse zu ziehen, die auf eine irgendwie geartete von uns jedoch vermutete Gesetzmäßigkeit hindeuten.

Experimenteller Teil

(Ergänzung zur 1. Mitteilung) siehe diese Zeitschrift [2] **3**, 168 (1955)

1. Ungradzahlige n-Fettsäuren (C₁₃ bis C₁₉)

Die ungradzahligen Fettsäuren (C₁₃ — C₁₉) wurden aus den um 1 C-Atom niederen Fettsäuren über ihre Alkohole, Bromide und Nitrile gewonnen.

1,1 Reduktion

Die Reduktion der Säuren geschah nach dem modifizierten Verfahren von BOUVEAULT-BLANC, indem die Methylester gelöst in der 4- bis 5fachen Menge Butanol in eine Suspension von metallischem Natrium in Toluol oder Xylol rasch eingetragen wurden. Nach dieser Methode wurden auch diejenigen Alkohole hergestellt, deren Bromide bei der Malonestersynthese Verwendung fanden. Die Ausbeuten bewegten sich zwischen 65 und 80% d. Th.

²⁾ a. a. O.

³⁾ O. R. QUAYLE, K. OWEN u. R. R. ESTES, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2716 (1938).

Tabelle 12

Quotienten aus Dichten $\left(\frac{d}{d}\right)$, den 4. Wurzeln aus Oberflächenspannungen $\sqrt[4]{\sigma}$,
 Molvolumina (M_v) und Produkte aus M_v und $\sqrt[4]{\sigma}$ (P) der n- und iso-Fettsäuren

| Säuren | R ₁ | R ₂ | Mol-gew. | $d \frac{70}{4}$ | $\frac{d}{d}$ | $\sqrt[4]{\sigma}$ | $\frac{\sqrt[4]{\sigma}}{\sqrt[4]{\sigma}}$ | M_v | $\frac{M_v \cdot \sqrt[4]{\sigma}}{\sqrt[4]{\sigma}} = P$ |
|-----------------|------------------------------|-----------------|----------|------------------|---------------|--------------------|---|-------|---|
| C ₁₂ | — | — | 200 | 0,8546 | | 2,2706 | | 234 | 531 |
| C ₁₂ | C ₁ | C ₁₁ | 200 | 0,8506 | 1,0047 | 2,2774 | 0,9970 | 235 | 535 |
| C ₁₂ | C ₂ | C ₁₀ | 200 | 0,8549 | 0,9950 | 2,2492 | 1,0125 | 234 | 526 |
| C ₁₂ | C ₄ | C ₈ | 200 | 0,8542 | 1,0008 | 2,2454 | 1,0017 | 234 | 525 |
| C ₁₂ | C ₅ ⁴⁾ | C ₇ | 200 | 0,8448 | 1,0111 | 2,2035 | 1,0190 | 237 | 522 |
| C ₁₃ | — | — | 214 | 0,8547 | | 2,2843 | | 250 | 571 |
| C ₁₃ | C ₃ | C ₁₀ | 214 | 0,8534 | 1,0015 | 2,2865 | 1,0214 | 251 | 561 |
| C ₁₃ | C ₅ ⁴⁾ | C ₉ | 214 | 0,8462 | 1,0085 | 2,2059 | 1,0139 | 253 | 558 |
| C ₁₄ | — | — | 228 | 0,8528 | | 2,2974 | | 267 | 613 |
| C ₁₄ | C ₁ | C ₁₃ | 228 | 0,8524 | 1,0004 | 2,2908 | 1,0029 | 267 | 612 |
| C ₁₄ | C ₂ | C ₁₂ | 228 | 0,8535 | 0,9987 | 2,2760 | 1,0065 | 267 | 608 |
| C ₁₄ | C ₄ | C ₁₀ | 228 | 0,8499 | 1,0042 | 2,2505 | 1,0113 | 268 | 603 |
| C ₁₄ | C ₆ | C ₈ | 228 | 0,8537 | 0,9955 | 2,2565 | 0,9973 | 267 | 603 |
| C ₁₅ | — | — | 242 | 0,8514 | | 2,3059 | | 284 | 655 |
| C ₁₅ | C ₅ ⁴⁾ | C ₁₀ | 242 | 0,8448 | 1,0078 | 2,2303 | 1,0339 | 286 | 638 |
| C ₁₆ | — | — | 256 | 0,8487 | | 2,3097 | | 302 | 698 |
| C ₁₆ | C ₂ | C ₁₄ | 256 | 0,8445 | 1,0050 | 2,2917 | 1,0079 | 303 | 694 |
| C ₁₆ | C ₄ | C ₁₂ | 256 | 0,8447 | 0,9998 | 2,2622 | 1,0130 | 303 | 685 |
| C ₁₆ | C ₆ | C ₁₀ | 256 | 0,8463 | 0,9984 | 2,2672 | 0,9978 | 302 | 685 |
| C ₁₇ | — | — | 270 | 0,8499 | | 2,2968 | | 318 | 730 |
| C ₁₇ | C ₃ | C ₁₄ | 270 | 0,8465 | 1,0040 | 2,2602 | 1,0162 | 319 | 712 |
| C ₁₇ | C ₅ ⁴⁾ | C ₁₂ | 270 | 0,8410 | 1,0065 | 2,2507 | 1,0042 | 321 | 723 |
| C ₁₈ | — | — | 284 | 0,8490 | | 2,3142 | | 335 | 775 |
| C ₁₈ | C ₂ | C ₁₆ | 284 | 0,8453 | 1,0043 | 2,2809 | 1,0146 | 336 | 766 |
| C ₁₈ | C ₄ | C ₁₆ | 284 | 0,8458 | 0,9994 | 2,2705 | 1,0046 | 336 | 763 |
| C ₁₈ | C ₈ | C ₁₀ | 284 | 0,8447 | 1,0013 | 2,2598 | 1,0047 | 336 | 759 |
| C ₁₉ | — | — | 298 | 0,8468 | | 2,3146 | | 352 | 815 |
| C ₁₉ | C ₃ | C ₁₆ | 298 | 0,8424 | 1,0052 | 2,2652 | 1,0218 | 354 | 802 |
| C ₁₉ | C ₅ ⁴⁾ | C ₁₄ | 298 | 0,8389 | 1,0042 | 2,2760 | 0,9974 | 355 | 806 |

4) C₅ = Isoamyl.

Tabelle 13

Quotienten aus den Brechungsindices $\frac{n_{\frac{70}{D}}}{n_{\frac{70}{D}}}$, Molvolumina (M_v) und Molrefraktionen (M_D) der n- und iso-Fettsäuren

| Säuren | R ₁ | R ₂ | Molgew. | $n_{\frac{70}{D}}$ | $\frac{n_{\frac{70}{D}}}{n_{\frac{70}{D}}}$ | M_v | M_D | M_D ber. |
|-----------------|------------------------------|-----------------|---------|--------------------|---|-------|-------|------------|
| C ₁₂ | — | — | 200 | 1,4230 | | 234 | 59,60 | 59,15 |
| C ₁₂ | C ₁ | C ₁₁ | 200 | 1,4222 | 1,0006 | 235 | 59,77 | |
| C ₁₂ | C ₂ | C ₁₀ | 200 | 1,4211 | 1,0008 | 234 | 59,05 | |
| C ₁₂ | C ₄ | C ₈ | 200 | 1,4193 | 1,0013 | 234 | 59,16 | |
| C ₁₂ | C ₅ ⁵⁾ | C ₇ | 200 | 1,4186 | 1,0018 | 237 | 59,51 | |
| C ₁₃ | — | — | 214 | 1,4253 | | 250 | 64,11 | 63,77 |
| C ₁₃ | C ₃ | C ₁₀ | 214 | 1,4226 | 1,0019 | 251 | 63,90 | |
| C ₁₃ | C ₅ ⁵⁾ | C ₈ | 214 | 1,4205 | 1,0015 | 253 | 64,16 | |
| C ₁₄ | — | — | 228 | 1,4273 | | 267 | 68,68 | 68,39 |
| C ₁₄ | C ₁ | C ₁₃ | 228 | 1,4261 | 1,0008 | 287 | 68,55 | |
| C ₁₄ | C ₂ | C ₁₂ | 228 | 1,4258 | 1,0002 | 267 | 68,41 | |
| C ₁₄ | C ₄ | C ₁₀ | 228 | 1,4235 | 1,0016 | 268 | 68,40 | |
| C ₁₄ | C ₆ | C ₈ | 228 | 1,4238 | 0,9998 | 267 | 68,11 | |
| C ₁₅ | — | — | 242 | 1,4294 | | 284 | 73,46 | 73,01 |
| C ₁₅ | C ₅ ⁵⁾ | C ₁₀ | 242 | 1,4246 | 1,0034 | 286 | 73,30 | |
| C ₁₆ | — | — | 256 | 1,4306 | | 302 | 78,07 | 77,63 |
| C ₁₆ | C ₂ | C ₁₄ | 256 | 1,4273 | 1,0023 | 303 | 77,87 | |
| C ₁₆ | C ₄ | C ₁₂ | 256 | 1,4266 | 1,0005 | 303 | 77,75 | |
| C ₁₆ | C ₆ | C ₁₀ | 256 | 1,4253 | 1,0009 | 302 | 77,39 | |
| C ₁₇ | — | — | 270 | 1,4336 | | 318 | 82,81 | 82,29 |
| C ₁₇ | C ₃ | C ₁₄ | 270 | 1,4299 | 1,0026 | 319 | 82,52 | |
| C ₁₇ | C ₅ ⁵⁾ | C ₁₂ | 270 | 1,4281 | 1,0013 | 321 | 82,75 | |
| C ₁₈ | — | — | 284 | 1,4338 | | 335 | 87,24 | 86,87 |
| C ₁₈ | C ₂ | C ₁₆ | 284 | 1,4318 | 1,0014 | 336 | 87,24 | |
| C ₁₈ | C ₄ | C ₁₄ | 284 | 1,4298 | 1,0014 | 336 | 86,85 | |
| C ₁₈ | C ₈ | C ₁₀ | 284 | 1,4308 | 0,9993 | 336 | 87,21 | |
| C ₁₉ | — | — | 298 | 1,4351 | | 352 | 92,01 | 91,49 |
| C ₁₉ | C ₃ | C ₁₆ | 298 | 1,4324 | 1,0019 | 354 | 91,98 | |
| C ₁₉ | C ₅ ⁵⁾ | C ₁₄ | 298 | 1,4315 | 1,0006 | 355 | 92,21 | |

⁵⁾ C₅ = Isoamyl.

1,2 Bromide

Zur Herstellung aller benötigten Bromide griffen wir vergleichsweise zu zwei Methoden, wobei wir die Beobachtung machten, daß nur geringe Unterschiede in den Ausbeuten vorhanden waren. Die Methode, nach der mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure gearbeitet wurde, ergab im großen und ganzen etwas bessere Ausbeuten.

1,21 Bromierung mit 40proz. wäßriger Bromwasserstoffsäure

In einen Rundkolben werden 70 g (0,42 Mol) Bromwasserstoffsäure und 22 g (12 ml) konz. H_2SO_4 gebracht. Zu dieser Mischung werden 40 g (0,22 Mol) eines Alkohols gegeben und diese Mischung 5–6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Anschließend wird die wäßrige Schicht abgezogen und das zurückbleibende Bromid unter Kühlen mit etwa 10 ml konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt. Nach der Entfernung der Schwefelsäure wird mit etwa 10proz. Sodalösung neutralisiert und dann zweimal mit Wasser gewaschen. Um eine Emulsionsbildung zu verhüten, wurde das Bromid mit Äther aufgenommen. Die ätherische Bromidlösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und nach der Entfernung des Äthers destilliert. Die Ausbeuten lagen nach dieser Methode zwischen 65 und 90%.

1,22 Bromierung mit gasförmigem HBr

In einen mit Thermometer und Einleitungsrohr versehenen Dreihalsrundkolben wird 1 Mol eines Alkohols gebracht und der Kolben in ein Ölbad gesetzt. Zur Ableitung des nicht ausgenutzten Bromwasserstoffs wird auf die dritte Öffnung ein in Wasser führendes Ableitungsrohr gesetzt. Bei 100° wird in den Alkohol HBr eingeleitet, der fast restlos aufgenommen wird, bis nach und nach die Reaktion etwas abklingt. Den Bromwasserstoff entwickelt man durch Eintropfen von Brom in siedendes Tetralin. Wird vom Alkohol kein HBr mehr aufgenommen, gibt man das Rohbromid und Reaktionswasser in einen Scheidetrichter, entfernt das Wasser und arbeitet wie bei der Methode I auf. Die Ausbeuten nach dieser Methode sind etwas besser als die unter 1,21 angegeben.

1,23 Herstellung der Nitrile und ihre Verseifung

0,5 Mol eines Bromids werden mit etwa 0,5 Mol (37 g) KCN und 400 ml 95proz. Äthanol unter Rühren und Rückfluß 15 Stunden im Ölbad gekocht. Nach dieser Zeit werden erneut 37 g KCN eingetragen und weitere 15 Stunden gekocht und gerührt. Ohne das Nitril zu isolieren, wird es mit 175 g einer etwa 60proz. Kalilauge verseift und zwar wird es 30 Stunden unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das entstandene Kaliumsalz in Wasser vollständig gelöst und in einen Scheidetrichter gegeben. Durch Ansäuern mit konz. HCl wird die Säure in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet, filtriert und nach dem Abdampfen des Äthers die Säure bei etwa 1 mm im Ölpumpenvakuum destilliert. Einige dieser Säuren zeigten bei der ersten Analyse zwar gute Schmelzpunkte, hatten aber zu niedere Säurezahlen. Sie wurden deshalb nochmals verseift und die Seifenlösung mehrmals mit Äther extrahiert.

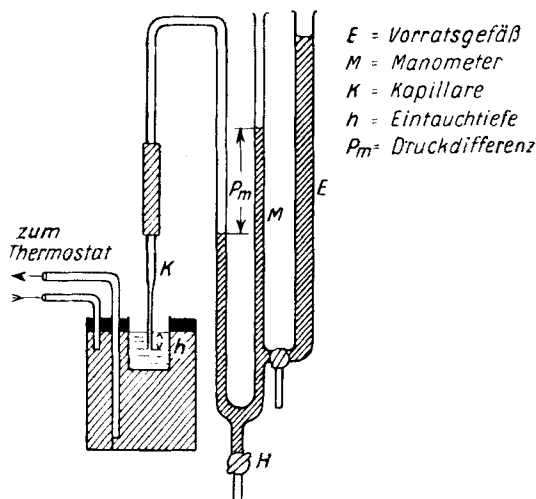
2. Malonestersynthese

Zur Durchführung der allgemein bekannten Synthese ist die Beschaffenheit des als Lösungsmittel verwendeten Äthanol von großer Wichtigkeit. Es ist nötig, diesen wirklich wasserfrei zu haben, um bei der Arbeit gute Ausbeuten zu erzielen. Der von uns verwendete unvergällte Alkohol ist durch Kochen mit Kalziumoxyd vorgetrocknet worden und

wurde unmittelbar vor dem Verbrauch nochmals mit metallischem Natrium behandelt. Von dem entstandenen Alkoholat und Hydrat wurde er in den Reaktionskolben destilliert.

Die eigentliche Synthese wurde in einem mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben durchgeführt. Zu dem bereits im Kolben befindlichen Alkohol wird das saubere, blanke Natrium gegeben. Es löst sich unter starker Wärmeentwicklung, so daß eventuell der Kolben gekühlt werden muß. Meist wurden zu etwa 300 ml Alkohol $\frac{6}{10}$ Mol Natrium (14 g) gegeben und die Lösung dann auf 18–20° gekühlt. Unter Rühren tropft man in etwa 20 Minuten $\frac{6}{10}$ Mol Malonsäurediäthylester (96 g) in die Alkoholat-Lösung. Es tritt erst Trübung ein und schließlich bildet sich ein weißer Brei von Natriummalonsäureester, der sich nach und nach wieder löst. Hierzu tropft man noch in der Kälte ebenfalls wieder $\frac{6}{10}$ Mol des Alkylbromids, erwärmt unter Rühren 4 Stunden am Rückflußkühler. Nach dieser Zeit destilliert man im Vakuum bei etwa 50° den Alkohol ab, löst mit 200 ml einer 5proz. Salzsäure das Natriumbromid und nimmt die ölige Schicht mit Äther auf. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und der Äther abgetrieben. Über eine etwa 25-cm-Füllkörperkolonne wird im Ölpumpenvakuum der Monoalkylmalonester destilliert. Meist geht zunächst ein Vorlauf von nichtumgesetztem Alkylbromid und Malonester über. Die anfangs schlechten Ausbeuten konnten bis zu 75% des theoretischen Wertes gesteigert werden. Der destillierte Alkylmalonester

wurde nach der gleichen Methode mit einem zweiten Alkylbromid umgesetzt und nach dem gleichen Arbeitsgang der Dialkylmalonester wieder langsam destilliert. Die Ausbeuten lagen durchschnittlich bei 45–65% der Theorie. — Die erhaltenen Dialkylmalonester wurden dann mit der doppelten Menge von Alkohol und etwa $\frac{2}{3}$ der Menge an festem KOH 4 Stunden unter Rückfluß verseift. Die Seifenlösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Mit Äther ist die freie Dialkylmalonsäure aufgenommen worden. Nach dem Waschen, Trocknen, Filtrieren und Abdampfen des Äthers ist die Säure dekarboxyliert worden. Dazu wurde sie im Rundkolben bei 150–175° und etwa 20 mm im Ölbad durchschnittlich etwa 2 Stunden erhitzt, bis sich keine Gasentwicklung mehr zeigte. Aus dem gleichen Kolben wurde die Dialkylelessigsäure bei 0,1–1,5 mm destilliert. Zunächst erfolgte keine weitere Reinigung. Später zeigte sich jedoch, daß die Säurezahl bei einer Anzahl der Dialkylelessigsäuren zu niedrig ist. Wir verseiften also auch hier wieder und extrahierten die Seifen mit Äther, um das Unverseifbare zu entfernen. Bei dem Unverseifbaren handelt es sich anscheinend um Ketone, die bei der Dekarboxylierung in geringer Menge entstehen.



Gesamtapparat zur Messung der Oberflächenspannung nach der Blasenmethode

Abb. 1.

3. Oxalestersynthese

Zu einer Lösung von 1 Mol alkoholfreiem Na-Alkoholat in 2 Mol des Oxalsäureesters wurde 1 Mol Fettsäureester gegeben. Die homogene Lösung wurde auf etwa 50° erhitzt und unter vermindertem Druck (etwa 100 mm) der entstehende Alkohol abdestilliert. Während dieses Prozesses wurde die Temperatur nach und nach auf 60° gesteigert. Bei den niederen Fettsäureestern destilliert man den Alkohol über Fraktionierkolonnen ab. Man kann die Kondensation auch in einer alkoholischen Lösung des Alkoholats durchführen. In diesem Falle muß der Lösungsalkohol und der Reaktionsalkohol zusammen durch Destillation entfernt werden. Bei 15 mm wird der überschüssige Oxalsäurediäthylester abdestilliert und anschließend das dickflüssige Reaktionsgemisch in 22 ml konz. H_2SO_4 und 400 ml H_2O unter kräftigem Rühren bei 60° Badtemperatur gegeben. Nach dem Abkühlen wird die Esterschicht abgetrennt, nachgeäthert, die ätherische Lösung mit H_2O gewaschen, mit Natriumhydrogenkarbonat neutralisiert und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das ätherfreie Produkt wird bei 170° und 120 mm dekarboxyliert und dann im Vakuum destilliert.

4. Herstellung der Na-Seifen und ihrer Lösungen zur Messung der Oberflächenspannungen (s. Abbildung).

Aus den Fettsäuren stellten wir uns die festen trockenen Seifen folgendermaßen her: 2 g der Säuren wurden eingewogen und dann in 5–10 ml reinem Äthanol gelöst. Nach Zugabe eines Tropfens einer 1proz. alkoholischen Phenolphthalein-Lösung wurde mit frisch zubereiteter etwa 30proz. Natronlauge neutralisiert. Von der erhaltenen Lösung wurde auf dem Wasserbad das Lösungsmittel abgedampft und die Seife im Exsikkator über P_2O_5 im Vakuum etwa 24 Stunden getrocknet.

Schon bei der Herstellung der Seifen ließen sich einige interessante Feststellungen machen. Die Seifen der n-Fettsäuren (gerad- und ungeradzahlige) wurden bei Zugabe von Natronlauge sofort fest, während die Isofettsäuren bis zum Schluß der Verseifung flüssig blieben. Entsprechend war auch die Konsistenz der getrockneten Seifen. Die der n-Fettsäuren waren vollkommen hart, während die Salze der iso-Säuren elastisch und knetbar waren. Aus den so gewonnenen Seifen stellten wir 2proz. Lösungen in 0,1proz. Sodalösung her. Für die 0,2proz. Lösungen wurden die 2proz. Lösungen im Verhältnis 1:9 mit 0,1proz. Sodalösung verdünnt. Auch hier zeigte sich der Unterschied zwischen n- und iso-Fettsäure sehr deutlich. Während fast alle n-Säuren sich nur in der Wärme lösen ließen und beim Erkalten sich als feste Masse ausschieden, lösten sich die iso-Säuren sehr leicht und ihre Lösungen blieben flüssig. Lediglich die Lösungen der Äthyltetradecyl-essigsäure und der Propyltetradecyl-essigsäure wurden nach 5tägigem Stehen halbfest.

5. Die Aussalzbarkeit

Wenn eine Seife restlos ausgesalzen ist, darf in der Unterlage keine Herabsetzung der Oberflächenspannung mehr meßbar sein. Durch verschiedene Messungen der Oberflächenspannung wäßriger Kochsalzlösungen stellten wir fest, daß die σ -Werte zwischen dem des Wassers (= 0% NaCl) 73 dyn/cm und einer gesättigten Kochsalzlösung (26,4% bei 20°) mit 84,03 dyn/cm schwanken, d. h. also, wenn man durch Zugabe von Kochsalz zu einer Seifenlösung einen σ -Wert von mehr als 73 dyn/cm findet, die Seife vollständig ausgesalzen sein muß. Liegt der Wert unterhalb 73 dyn/cm, so ist noch Seife in der Lösung, es läßt sich jedoch nicht sagen, in welcher Menge. Durch Variation der NaCl-Mengen läßt sich aber bestimmen, wann eine Seife vollständig ausgesalzen sein wird.

Zu 10 ml einer 2proz. Seifenlösung wird eine Kochsalzmenge (4 g) gegeben, so daß eine gesättigte Kochsalzlösung entstehen kann (Bodenkörperbildung). Nach kurzem Aufkochen wird auf Raumtemperatur gekühlt und die Unterlauge von der abgeschiedenen Seife getrennt. Von der Unterlauge, die hier eine gesättigte NaCl-Lösung ist, wird die Oberflächenspannung gemessen. Aus dem gemessenen σ -Wert kann man ersehen, ob noch Seife in Lösung ist. Um nun den Punkt zu ermitteln, bei dem keine Aussalzung mehr erfolgt, wird bei den nächsten 10-ml-Seifenlösung die NaCl-Menge verringert, aufgekocht, gekühlt, getrennt und die Unterlauge gemessen usw. Auf verhältnismäßig einfache Weise läßt sich so die NaCl-Konzentration ermitteln, die zur Aussalzung einer Seife erforderlich ist. Bei manchen Säuren tritt trotz des Aufkochens noch später eine Abscheidung der Seife ein, so daß sich die Werte der Oberflächenspannung etwas verändern. Wir führten von fast allen Seifenlösungen darum zwei Bestimmungen durch. Einmal etwa 30 Minuten nach der Aussalzung und eine zweite am nächsten oder übernächsten Tage. Die Werte waren unterschiedlich und wir haben für unsere Angaben jeweils die letzte Messung verwendet.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1955.