

## Untersuchungen über Esterwachse

Von W. FUCHS<sup>1)</sup>

Mit 17 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

In den letzten Jahren habe ich mehrfach über unsere Arbeiten auf dem Wachsgebiet berichtet, und ich will heute die erste zusammenfassende Darstellung unserer Untersuchungen geben.

### Analytische Kennzahlen

Zur analytischen Charakteristik der Esterwachse haben wir eine Methode entwickelt<sup>2)</sup>, die es gestattet, die Vorgänge bei der Verseifung der Ester durch laufende Messung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches zu verfolgen, und so Säurezahl, Esterzahl, Verseifungszahl, Reaktionsgeschwindigkeit und erreichtes Gleichgewicht auch bei dunkel gefärbten Wachsen schnell und sicher zu ermitteln. Diese Methode verwenden wir neuerdings auch zur Kennzeichnung synthetischer Verbindungen und isolierter Wachskomponenten. Unsere Apparatur ist in Abb. 1 gezeigt.

Das Verseifungsgemisch befindet sich in der Meßzelle (1), die mit einem Kühler (7), einem Vorratsgefäß (6) mit Heizmantel (10) für die Lauge, einem Magnetrührer (8, 9) sowie mit Elektroden (2) versehen ist. Konstante Temperatur wird dadurch erzielt, daß die Meßzelle von einem Heizmantel (3) umgeben ist, durch den das Wasser eines Thermostaten strömt.

Eine Wachsprobe von 1,5 g wird in 50 cm<sup>3</sup> eines Lösungsmittelgemisches, welches aus 2 Raumteilen abs. Alkohol, 1 Raumteil Xylol und 0,166 Raumteilen Wasser besteht,

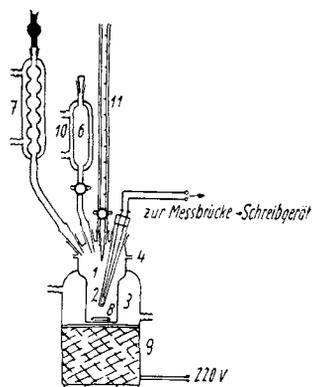


Abb. 1. Apparatur zur Leitfähigkeitsmessung

<sup>1)</sup> Kolloquiumsvortrag in Leipzig im Institut für organisch-chemische Industrie.

<sup>2)</sup> W. FUCHS, *Fette und Seifen* **55**, 14 (1953).

bei 60–80° C gelöst, was bei schwer löslichen Wachsen bis zu einer halben Stunde dauern kann. Aus dem Vorwärmegefäß (6) werden 10 ml 0,5 n Kalilauge, die im gleichen Lösungsmittel-Gemisch hergestellt ist, in schnellem Strom zugegeben und gleichzeitig wird eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Die erste Messung kann nach etwa 30 Sekunden erfolgen.

Wenn man die Säurezahl genauer bestimmen will, so kann man 0,5 n Lauge aus der Mikrobürette (11) in Portionen von 0,2 ml zugeben. Die in Abb. 2 gegebene graphische Darstellung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der zugefügten Menge Lauge liefert zwei Gerade, deren Schnittpunkt den Neutralisationspunkt der freien Säure anzeigt.

Zur Kontrolle kann die nach Durchführung der Verseifung vorhandene überschüssige Lauge unter Anwendung einer 0,5 n Lösung von Palmitinsäure im oben erwähnten Lösungsmittel-Gemisch zurücktitriert werden. Wie Abb. 3 zeigt, ist auch in diesem Falle der Neutralpunkt als Schnittpunkt zweier Geraden deutlich erkennbar.

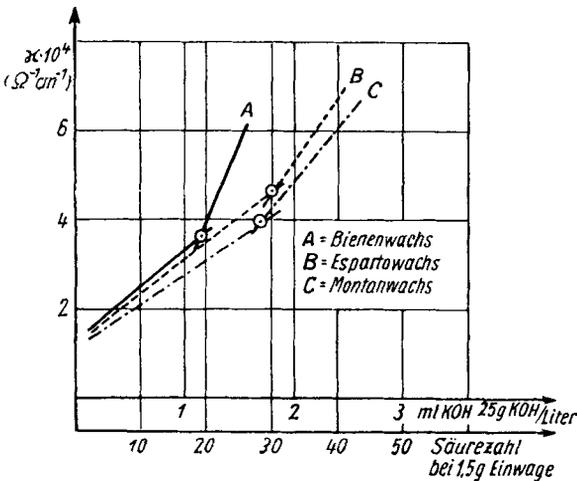


Abb. 2. Änderung der Leitfähigkeit bei der Neutralisation der freien Fettsäuren mit KOH

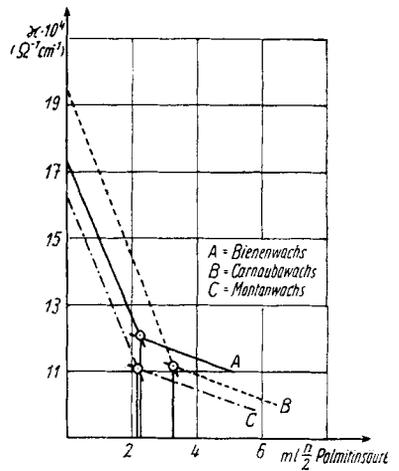


Abb. 3. Änderung der Leitfähigkeit bei der Neutralisation der überschüssigen KOH mit Palmitinsäure

Die Neutralisation freier Wachssäuren verläuft mit großer Geschwindigkeit und ist in Sekunden beendet. Die Verseifung der Ester verläuft mit mäßiger Geschwindigkeit und dauert unter den Bedingungen des Versuchs etwa 1 Stunde. Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\kappa$  von der KOH-Konzentration im Lösungsmittel-Gemisch. Diese Abhängigkeit kann durch die Gleichung

$$\kappa = \gamma \cdot [\text{KOH}] \quad (1)$$

dargestellt werden; der Proportionalitätsfaktor kann mit dem Lösungsmittel-Gemisch variieren.

Die verschiedenen untersuchten Waxe zeigen bei der Verseifung eine ähnliche Leitfähigkeitsänderung, wie sie durch Abb. 4 für Bienenwachs dargestellt wird.

Der steile Abfall von A bis B entspricht der Neutralisation der freien Säuren.  $\kappa$  ist die Leitfähigkeit in Punkt B zu Beginn der Verseifung und  $\kappa_{\infty}$  bei Erreichung des Gleichgewichts. Wenn man die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung eines Waxes bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt, so kann man aus den Werten die Aktivierungsenergie der Verseifung berechnen und so eine neue schnell und sicher zu bestimmende Kennzahl erhalten.

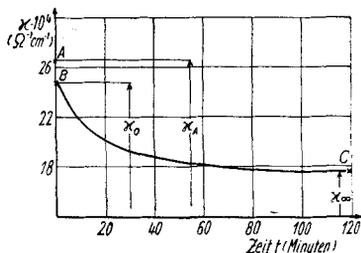


Abb. 4. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit bei der Verseifung von Bienenwachs

### Chromatographie

Zur Zerlegung natürlicher Waxe zunächst in Verbindungsgruppen haben wir die Chromatographie benutzt. Zur chromatographischen Zerlegung von Bienenwachs diente uns<sup>3)</sup> die in Abb. 5 gezeigte Apparatur.

Die Adsorptionssäule (1) ist 120 cm lang und hat einen Querschnitt von 15 mm. An ihrem unteren Ende befindet sich seitlich ein Ansatz zum Anschluß an das Vorratsgefäß (2), das etwa 250 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel aufnehmen kann. Über einen 3-Wegehahn (3) ist das Vorratsgefäß mit einem Trichter (4) zum

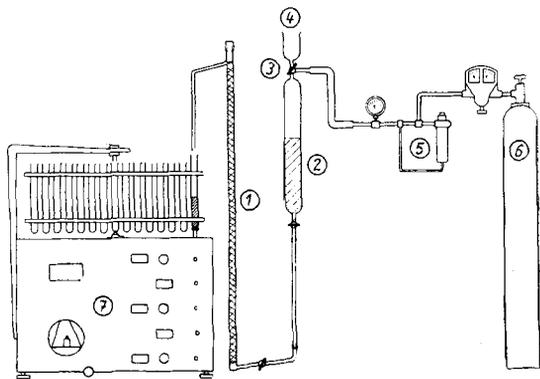


Abb. 5. Apparatur zur Chromatographie von Waxen

Einfüllen von Lösungsmittel und über einen Manostaten (5) mit einer Stickstoffbombe (6) verbunden. Am oberen Ende der Adsorptionssäule (1) befindet sich ein seitlicher Ansatz, aus dem das Eluat in die Reagenzgläser des automatischen Fraktionsschneiders (7), ein Gerät der Shandon-Scientific Comp. Ltd., London, tropft. Neuerdings benutzen wir von uns selbst gebaute Geräte. Als Adsorptionsmittel bewährte sich basi-

<sup>3)</sup> W. FUCHS u. A. DE JONG, Fette und Seifen **56**, 218 (1954).

sches Kieselgel der Firma Gebr. Hermanns, Köln-Ehrenfeld, in der Korngröße 0,3–0,15 mm.

Die Adsorptionssäule wird durch dichte, gleichmäßige Schüttung des trockenen Adsorptionsmittels gefüllt, wobei ein Ausweichen des Adsorptionsmittels durch Glaswattestopfen an beiden Enden der Säule verhindert wird. 3–5 g Bienenwachs (ungebleicht) werden in 50–100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in das Vorratsgefäß eingefüllt und mit einem Überdruck von etwa 0,4 at von unten in die Säule geschickt, welche vorher auf die gleiche Weise mit Tetrachlorkohlenstoff angefeuchtet worden ist. Ebenso werden die geeigneten Elutionsmittel durch die Adsorptionssäule geschickt. Für die Adsorption an Kieselgel sind dies die folgenden:

1. Tetrachlorkohlenstoff,
2. Toluol,
3. Chloroform,
4. Chloroform:Äthanol, 2:1,
5. Chloroform:Äthanol:Essigsäure, 50:25:1.

Der Fraktionsschneider wird so justiert, daß das Eluat in Fraktionen zu je etwa 15 ml aufgefangen wird. Auf diese Weise kann man etwa 100–120 Fraktionen erhalten. Zur Bestimmung der Ausbeute wird das Elutionsmittel abgedampft. Von den elutionsmittelfreien Fraktionen wird auf einem Heitzisch nach WEYGAND unter dem Mikroskop der Schmelzpunkt bestimmt, mit einem Refraktometer von Zeiß wird der Brechungsindex bei 70 bzw. 80° C gemessen. Ferner werden von Fraktionsgruppen Säure-, Ester- und Jodzahl nach den konventionellen Methoden bestimmt.

In der Abb. 6 sind die Ausbeuten an den einzelnen Fraktionen sowie deren wesentliche analytische Daten eingetragen.

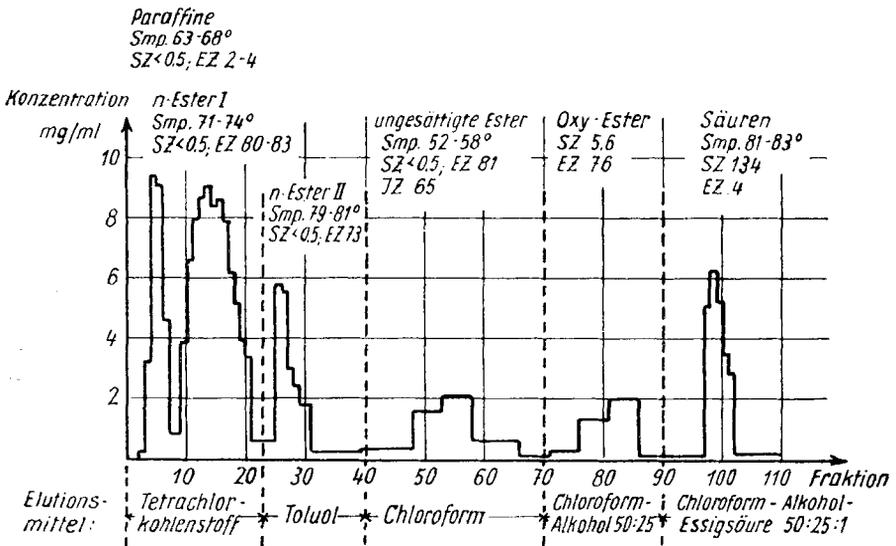


Abb. 6. Chromatographische Zerlegung von Bienenwachs an Kieselgel

Bienenwachs wurde in der Arbeit mit DE JONG<sup>3)</sup> in mehr als 100 Fraktionen zerlegt. Bei der Reproduktion unserer Resultate mit DIEBERG haben wir etwa 120 Fraktionen erhalten, ohne aber unsere Resultate zu modifizieren. Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß die Ergebnisse jahrzehntelanger Arbeit verschiedener Forscher durch die von uns entwickelte Methode in einem Zeitraum von wenigen Wochen reproduziert und dupliziert werden können.

Das Verfahren bietet also die Möglichkeit, quantitativ zwischen Paraffinen, Estern und Säuren zu unterscheiden. Darüber hinaus können die Ester in Verbindungen unterschiedlicher Kettenlänge sowie gesättigte, ungesättigte und Oxy-Verbindungen getrennt werden.

### Reindarstellung von Wachsbausteinen und Wachskomponenten

Das nächste Ziel unserer Arbeiten war, die Zerlegung natürlicher Gemische soweit zu teiben, daß dabei reine einheitliche Verbindungen anfielen. Um Produkte als solche identifizieren zu können, mußten aber synthetische Vergleichspräparate zur Verfügung stehen. Es war sogar wünschenswert, für wichtige Verbindungen mehr als ein synthetisches Verfahren zur Verfügung zu haben, schon um die Möglichkeit von Umlagerungen während der Synthese ausschalten zu können. Als Zentralproblem unserer synthetischen Arbeiten erwies sich die Aufgabe der Herstellung der höheren n-Fettsäuren in der Gruppe von etwa C<sub>20</sub> bis C<sub>30</sub>.

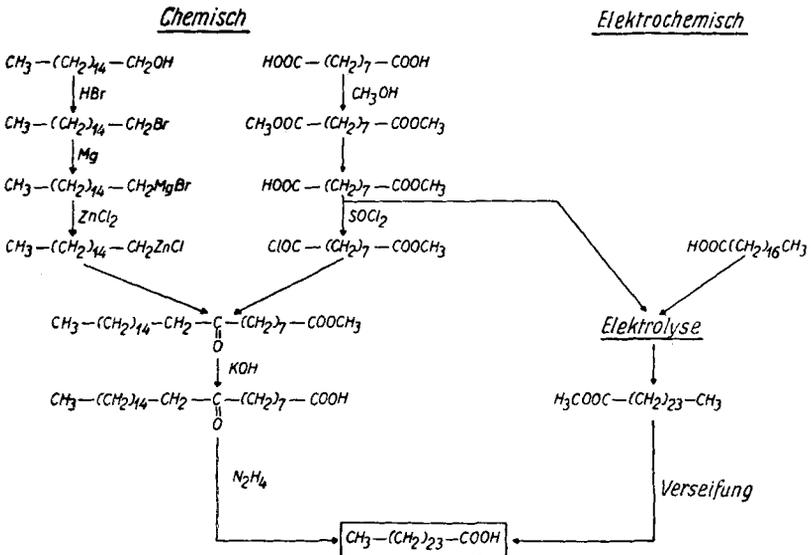


Abb. 7. Synthese der Pentakosansäure

Zur Synthese höherer Fettsäuren haben wir zwei Verfahren herangezogen, ein chemisches und ein elektrochemisches. Die Eigenart beider Verfahren sei im Schema Abb. 7 am Beispiel der Pentakosansäure besprochen.

Bei dem chemischen Verfahren zur Herstellung von Pentakosansäure gingen wir einerseits von Cetylalkohol, andererseits von Azelainsäure aus. Den Cetylalkohol verwandelten wir in das Bromid, dieses in die GRIGNARD-Verbindung, und letztere in das Alkylzinkbromid. Die Azelainsäure verwandelten wir über den Diester in den Monoester, diesen in das Säurechlorid der Estersäure, und setzten die letztere Verbindung mit dem Alkylzinkbromid zum Ester einer Ketosäure um.

Dieser Ester ergab nach Verseifung und Reduktion mit Hydrazin die Pentakosansäure. Bei der Durchführung der einzelnen Stufen der chemischen Synthese stützten wir uns auf ein Studium der verschiedenen in der organisch-chemischen Literatur vorgeschlagenen Methoden, die wir schon früher zitiert haben<sup>4)</sup>. Wir beschäftigten uns besonders mit den Variablen, von denen die Ausbeuten abhängen. Außer den Reaktionsvariablen berücksichtigten wir auch die Wirtschaftlichkeit, also Kosten und Zeitverbrauch der einzelnen Präparation, und wir erreichten es, daß wir ausgehend von bescheidenen Mengen Material mit guten Ausbeuten zum Ziele kamen.

Unsere Erfahrungen waren im allgemeinen in einer homologen Reihe recht gut anwendbar, doch wurden besonders mit steigender Kohlenstoffzahl Modifikationen notwendig. Es erwies sich z. B. als nötig, bei der Reduktion von Ketosäuren mit einer Kohlenstoffzahl von mehr als 25 das Hydrazon der Ketosäure tatsächlich darzustellen, ehe man es mit überschüssigem Hydrazin reduzieren konnte.

Bei dem elektrochemischen Verfahren zur Herstellung der Pentakosansäure wurden Stearinsäure und Azelainsäuremonomethylester gemeinsam der Elektrolyse (Mischelektrolyse) unterworfen, wobei außer dem relativen Hauptprodukt, dem Pentakosansäuremethylester auch noch der Dimethylester der Tetradekandicarbonsäure sowie das Paraffin n-Tetratriakontan entstanden. Der Methylester der Pentakosansäure ergab bei der Verseifung dieselbe Pentakosansäure, wie sie durch die vielstufige chemische Synthese erhalten worden war. Als schnelle und bequeme Darstellungsweise der höheren Fettsäuren bevorzugen wir jetzt ganz allgemein die Mischelektrolyse, besonders seit wir eine

---

<sup>4)</sup> W. FUCHS, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **57**, 1 (1955); W. FUCHS u. E. DICKERSBACH-BARONETZKY, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **57**, 675 (1955).

neue Zelle entwickelt haben, in der das Elektrodenaggregat als Umwälzrührwerk ausgebildet ist<sup>5)</sup>, wie in Abb. 8 gezeigt wird.

Als ein für meine späteren Darlegungen wichtiges Beispiel wird die Herstellung der n-Octakosansäure genauer beschrieben.

50 g Arachinsäure und 52 g Sebacinsäure-monomethylester wurden in abs. Natrium-methylatlösung (1,85 g Natrium; 500 cm<sup>3</sup> abs. Methanol) bis zur schwach alkalischen Reaktion elektrolysiert.

Die Spannung stieg während der Elektrolyse von 19,5 Volt auf 26 Volt. Die durchschnittliche Stromstärke betrug 4 Amp.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde etwas abgeändert, da der n-Octakosansäure-methylester sich bereits während der Elektrolyse zusammen mit dem Paraffin n-Octatriakontan abschied.

Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde durch Filtration vom abgeschiedenen Paraffin und Octakosansäure-methylester fast restlos befreit. Zur Isolierung der n-Octakosansäure wurde das abfiltrierte Kristallgemisch mit methanolischer Natronlauge unter Kochen am Rückflußkühler verseift. Aus dem so erhaltenen Paraffin—Seife-Gemisch konnte das Paraffin bequem durch Extraktion mit Petroläther (50—70) entfernt werden. Aus der zurückbleibenden Seife wurde mit verdünnter Salzsäure die Fettsäure in Freiheit gesetzt und nach mehrmaligem Umschmelzen über dest. Wasser aus einem Aceton—Petroläther (50—70)-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

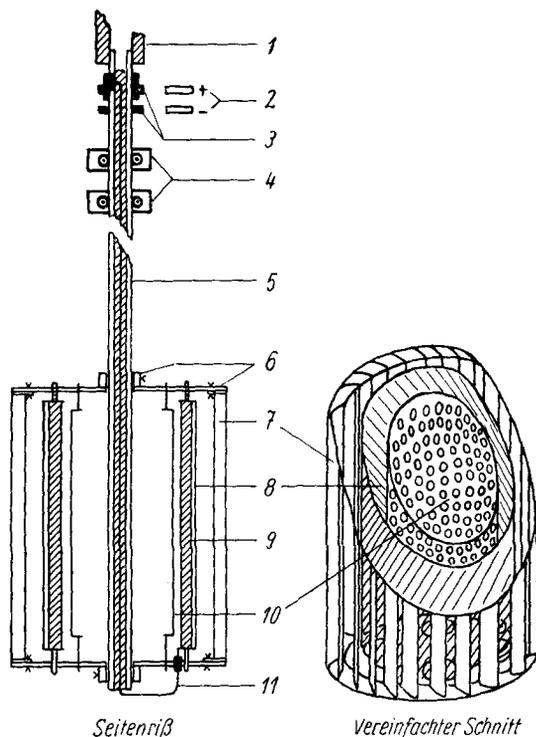


Abb. 8. Elektroden-Aggregat.

- 1 Kupplung für die Motorachse
- 2 Schleifkontakte
- 3 Stromabnehmer-Ringe
- 4 Kugellager für die Rührwerkswelle
- 5 Rührwerkswelle mit Anoden-Stromzuführung
- 6 Obere Aggregatplatte
- 7 Schaufelkranz des Rührwerkes (Kathode)
- 8 Platin-Netz-Anode
- 9 Anoden-Isolator
- 10 Gelochter Innenzylinder (Kathode)
- 11 Anoden-Stromzuführung

<sup>5)</sup> W. FUCHS u. R. DIEBERG, Fette, Seifen, Anstrichmittel 58 im Druck (1956).

Das schwach alkalische Filtrat wurde etwa 8 Stunden bei  $-8$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  gehalten. Aus dem gebildeten Kristallkuchen konnte bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei  $193-200^{\circ}\text{C}/1\text{ mm}$  der *n*-Hexadecandicarbonsäure-dimethylester erhalten werden.

Die Ausbeuten der einzelnen Produkte betragen:

<i>n</i> -Octakosansäure-methylester . . . . .	35,0%
<i>n</i> -Hexadecandicarbonsäure-dimethylester . . . . .	19,4%
<i>n</i> -Octatriakontan . . . . .	21,5%

Die analytischen Daten der umkristallisierten freien *n*-Octakosansäure folgen.

Fp.  $88,7-89,3^{\circ}\text{C}$ ; SZ 131,5 (theor. 132);  $n_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$  1,4338

gef.: 78,97% C; gef.: 13,16% H;

ber.: 79,24% C; ber. 13,20% H.

Bei den Mischelektrolysen erhielten wir als Nebenprodukte jeweils ein recht reines Paraffin, welches durch Umkristallisieren leicht in sehr reiner Form erhalten werden konnte. Es ist interessant in diesem Zusammenhang die Arbeiten von MARX und PRESTING<sup>6)</sup> hervorzuheben, die chemisch reine, natürliche Paraffine ausgehend von einer wenig charakteristischen ursprünglichen kristallähnlichen Form, wie etwa „weiche Nadeln“, zu Kristallen mit scharfen Kanten hochzüchten konnten. In Abb. 9 und 10 sind die von uns erhaltenen Kristalle des Paraffins  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  und gleichzeitig die ganz ähnlichen Kristalle der Säure  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$  gezeigt.

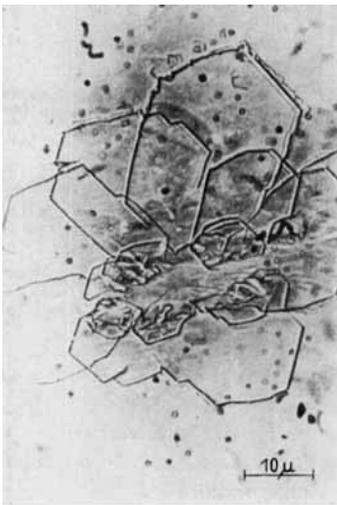


Abb. 9

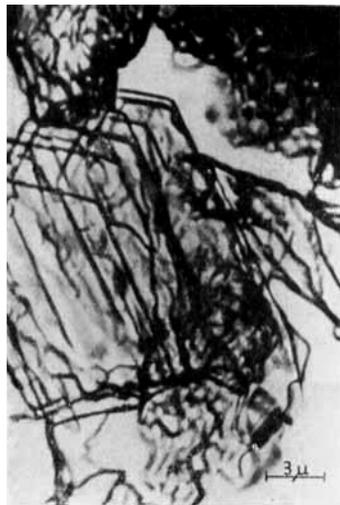


Abb. 10

Abb. 9 u. 10. Kristalle des Paraffins  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  und der Säure  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$

Im Zuge unserer Untersuchungen studierten wir auch die Herstellung von Wachsalkoholen nach verschiedenen Methoden und fanden für unsere Zwecke als bestes Verfahren die Reduktion der Säure mit

<sup>6)</sup> TH. MARX u. W. PRESTING, Chem. Technik **11**, 662 (1955).

Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid. Die Vereinigung von Wachsalkohol und Wachssäure zum Ester erfolgte nach MAN, SWANNER und HAUSER<sup>7)</sup> in der Weise, daß der Alkohol mit dem Säurechlorid in Benzol zur Reaktion gebracht wurde, wobei ein Überschuß von Säurechlorid angewendet und Magnesiumspäne als Katalysator benutzt wurden. Die Ausbeuten betragen mehr als 90%.

Beim Umkristallisieren der erhaltenen Ester aus Essigeste zeigte sich, daß es schwer war, dieses Lösungsmittel aus den Präparaten restlos zu entfernen. Gut stimmende analytische Daten wurden erhalten, als die Ester wiederholt aus n-Hexan umkristallisiert worden waren. Wir geben im folgenden die Daten für n-Pentakosyl-pentakosanat (I) und n-Nonakosyl-nonakosanat (II):

	(I)	(II)
Fp.	74,9	79,2° C
EZ, gef.	74,6	65,3
EZ, ber.	76,5	66,5
MG, gef.	728,4	837,6
MG, theor.	732	842

Auch die Elementaranalysen stimmten befriedigend.

Unsere Synthesen von Wachsbausteinen und Wachskomponenten erstreckten sich auch auf die Herstellung höherer 2-basischer Fettsäuren. Unsere Erfahrungen in der Herstellung dieser Säuren könnten sehr wohl Ausgangspunkte technisch interessanter Entwicklungen werden; dies sei hier nur kurz erwähnt. Für unsere wissenschaftliche Arbeit war es wichtig, reine synthetische Präparate zu haben, auf die wir uns beim Studium unbekannter Gemische und Substanzen stützen konnten. Als besonders einfache und klare Vergleichsmethode ergab sich die Aufnahme von Infrarotspektren.

### Das Infrarotspektrum der höheren Fettsäuren

In den Spektren chemisch verwandter Substanzen findet man vielfach gemeinsame Absorptionsbanden, was insbesondere bei homologen Reihen wie z. B. den n-Carbonsäuren hervortritt. Mit zunehmender Kettenlänge treten die spektralen Unterschiede aber immer mehr zurück. In der Literatur fanden wir folgende Angaben: H. GÜNTHARD, S. D. HEINEMANN und V. PRELOG<sup>8)</sup> stellten fest, daß  $\alpha$ -,  $\omega$ -Dicarbonsäureester in ihren Infrarotspektren konstante Frequenzabstände der Bandenfolgen zwischen 1300–1150  $\text{cm}^{-1}$  zeigen. Sie führen dies unter anderem

<sup>7)</sup> E. H. MAN, F. W. SWANNER u. C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 902 (1951).

<sup>8)</sup> H. GÜNTHARD, S. D. HEINEMANN u. V. PRELOG, Helv. chim. Acta **36**, **1**, 1147 (1953).

auf die Anwesenheit der beiden endständigen polaren Gruppen zurück, zumal sie bei den entsprechenden Bandenfolgen in den Spektren der normalen geradzahligen Paraffine und der Monocarbonsäuren keine so regelmäßigen Frequenzabstände beobachten konnten. Aus Infrarot-

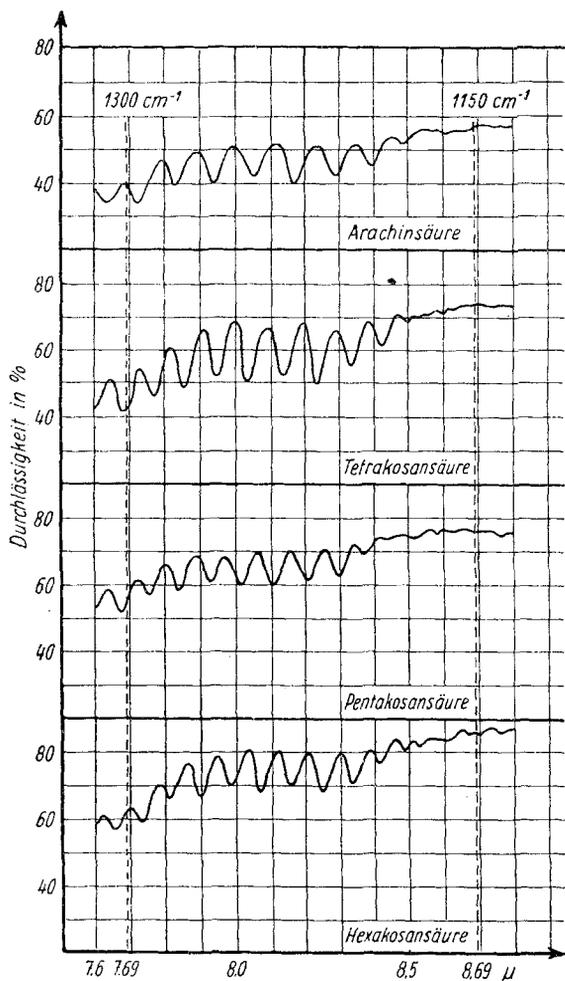


Abb. 11 IR.-Spektrum der n-Carbonsäuren

messungen an niederen Monocarbonsäuren, die von R. G. SINCLAIR, A. F. MCKAY und R. NORMAN JONES<sup>9)</sup> durchgeführt wurden, erkennt man nun, daß auch die Frequenzabstände bei niederen Monocarbonsäuren eine monoton fallende Funktion der Kettenlänge sind. Diese Beobachtung wurde von uns an höheren Monocarbonsäuren bestätigt, und wir haben hierauf eine Analysenmethode aufgebaut.

Bei den beobachteten Absorptionsfrequenzen handelt es sich nach H. PRIMAS und H. GÜNTHARD<sup>10)</sup> um Kipperschwingungen (wagging modes) der CH<sub>2</sub>-Gruppe, bei denen die H-C-H-Gruppierung in eine zur Ebene des Kohlenstoff-

skeletts senkrechte Achse ausschwingt. Wir untersuchten, inwieweit diese Beobachtungen für Arachinsäure und für die höheren Glieder der n-Fettsäuren zutreffen und zu ihrer Charakterisierung beitragen.

<sup>9)</sup> R. G. SINCLAIR, A. F. MCKAY u. R. NORMAN JONES, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2570 (1952).

<sup>10)</sup> H. PRIMAS u. H. GÜNTHARD, *Helv. chim. Acta*, **36**, **2**, 1791 (1953).

Für die Aufnahmen stand uns ein Spektrograph der Firma Leitz mit Kochsalzoptik zur Verfügung. Wir konnten die Spektren auf die dreifache Länge auseinander ziehen. Die Genauigkeit im untersuchten Wellenbereich betrug  $0,003 \mu$ , entsprechend etwa  $0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei der Präparation der Proben für die Infrarotanalyse wandten R. G. SINCLAIR und seine Mitarbeiter die Suspensionstechnik mit Paraffinöl (Nujol) an, bei

der die zu untersuchende Substanz mit einer empirisch ermittelten Menge des Einbettungsmittels im Mörser innig vermischt und verrieben, unter Zwischenschaltung eines Distanzringes in eine zerlegbare Flüssigkeitsküvette gebracht und spektroskopiert wird. An Stelle dieser Technik, bei der an den eingebetteten Teilchen eine Streustrahlung auftritt, und bei der auch die Absorptionsbanden des Nujols stören, wendeten wir die sogenannte Preßtechnik an, bei der feinpulverisiertes Kaliumbromid als Einbettungsmittel benutzt wird. Hierbei wird nach inniger gleichmäßiger Verteilung von Substanz (5 mg) und scharf getrocknetem Einbettungsmittel (1 g) die Masse in eine Preßform gebracht und unter Benutzung hoher Drucke ( $5000 \text{ kg/cm}^2$ ) zu einer Tablette gepreßt. Kaliumbromid, welches ja die Erscheinung des sogenannten kalten Fließens besonders stark zeigt, wird bei diesem Druck flüssig und fließt unter Einschließung der eingebetteten Substanz zu einer einheitlichen durchsichtigen Scheibe zusammen, die für die spektroskopische Aufnahme verwendet wird. Da das Kaliumbromid im analytisch wichtigen Infrarotbereich keine Eigenabsorption zeigt, sind die erhaltenen Spektren

Tabelle 1  
Mittlerer Frequenzabstand im IR-Spektrum der n-Carbonsäuren ( $1300-1150 \text{ cm}^{-1}$ )

Nr.	n-Carbonsäure	$\bar{\Delta\nu}$ in $\text{cm}^{-1}$	Fm in $\text{cm}^{-1}$	n
1	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	17,36	0,41	7
2	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	14,68	0,45	7
3	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	14,07	0,10	7
4	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	13,40	0,18	8

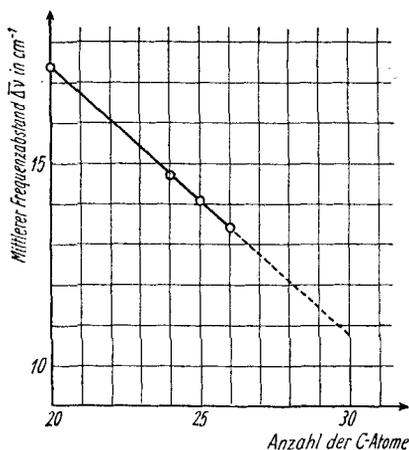


Abb. 12. Mittlerer Frequenzabstand der Bandenfolgen zwischen  $1300$  und  $1150 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum der n-Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge

der eingebetteten Substanzen besser auszuwerten als die mit Suspensionen in Paraffinöl.

In den Infrarotspektren der Arachinsäure, der Tetrakosansäure, der Pentakosansäure und der Hexakosansäure finden sich, wie aus der Abb. 11 hervorgeht, charakteristische Bandenfolgen mit konstantem Frequenzabstand. In Tabelle 1 sind die Spektren der 4 Carbonsäuren in der charakteristischen Bandenfolge quantitativ beschrieben. Die Beschreibung gibt den mittleren Frequenzabstand in  $\text{cm}^{-1}$ , den mittleren Fehler des Mittelwertes in  $\text{cm}^{-1}$  sowie die Anzahl der Banden in dem Bereiche der charakteristischen Bandenfolge.

In Abb. 12 ist schließlich der mittlere Frequenzabstand in Abhängigkeit von der Kettenlänge dargestellt. Es ist ersichtlich, daß dieser Abstand eine monoton fallende Funktion der Kettenlänge ist, da er pro Kohlenstoffatom um etwa  $0,67 \text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Die Aufnahme von Spektrogrammen im Infrarot ermöglicht demnach die Unterscheidung von benachbarten Homologen der höheren n-Carbonsäuren.

### Chromatographische Zerlegung technischer Montansäure

Seit ich im Oktober vorigen Jahres in Münster die Methode der Kennzeichnung von reinen Wachssäuren durch Infrarotspektroskopie vortrug, haben wir die Chromatographie auf eine technische Montansäure angewendet und dieses Präparat auf definierte Einzelverbindungen aufgearbeitet.

In Abb. 13 wird die Apparatur gezeigt, die gegenüber der Apparatur von FUCHS und DE JONG modifiziert ist.

Die chromatographische Säule besteht aus einem 120 cm langen Glasrohr (10) mit einer lichten Weite von 15 mm. Durch den Trichter (8) kann die gelöste Probe und das Elutionsmittel in das Vorratsgefäß (6) eingefüllt werden. Durch den Dreiwegehahn (7) ist letzteres über eine große WULFSche Flasche (4), die zum Druckausgleich dient, mit der Preßluftbombe (1) verbunden.

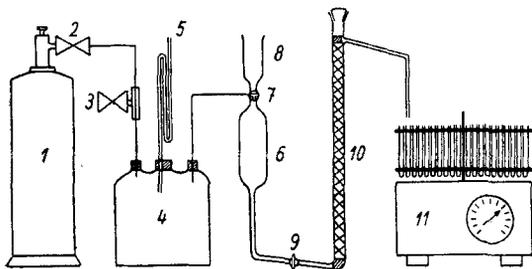


Abb. 13. Versuchsanordnung zur Adsorptionschromatographie technischer Montansäure.

- |                            |                     |
|----------------------------|---------------------|
| 1 Preßluftbombe            | 7 Dreiwegehahn      |
| 2 Nadelventil              | 8 Trichter          |
| 3 Überdruck-Membran-Ventil | 9 Hahn              |
| 4 WULFSche Flasche         | 10 Adsorptionssäule |
| 5 Manometer                | 11 Fraktions-       |
| 6 Vorratsgefäß             | schneider           |

Durch den Trichter (8) kann die gelöste Probe und das Elutionsmittel in das Vorratsgefäß (6) eingefüllt werden. Durch den Dreiwegehahn (7) ist letzteres über eine große WULFSche Flasche (4), die zum Druckausgleich dient, mit der Preßluftbombe (1) verbunden.

Mit Hilfe eines Nadelventils (2) und eines Überdruck-Membran-Ventils (3) kann ein konstant bleibender Arbeitsdruck eingestellt werden, der durch das Manometer (5) angezeigt wird. Der Hahn (9) verhindert den Rücklauf des Elutionsmittels bei Unterbrechung der Chromatographie. Das Eluat wird durch einen vollautomatischen Fraktionsschneider (11) in einer beliebigen Zahl gleich großer Fraktionen aufgefangen.

Der Fraktionsschneider besteht aus einem Drehtisch, der 48 normale Reagenzgläser aufnimmt, und der durch einen elektromagnetischen

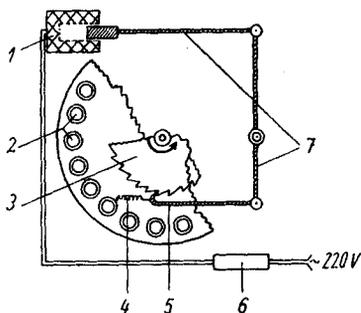


Abb. 14. Fraktionsschneider in der Aufsicht (schematisch).

- 1 Elektromagnet
- 2 Drehtisch mit Bohrungen für die Reagenzgläser
- 3 Zahnrad für den Antrieb des Drehtisches
- 4 Rückholfeder für die Stoßklinke
- 5 Stoßklinke
- 6 Elektr. Uhr mit Quecksilber-Kipp-Relais zum Einstellen der Arbeitsperiode (1—30 Minuten)
- 7 Hebelübersetzung

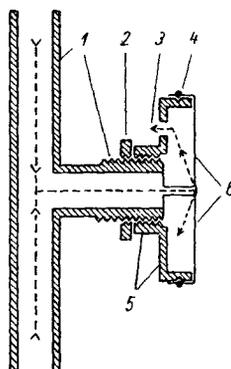


Abb. 15. Überdruck-Membran-Ventil.

- 1 T-Stück mit Gewinde
- 2 Feststellschraube
- 3 Druckausgleichöffnung
- 4 Membranhalterung
- 5 Membrankopf
- 6 Gummimembran

Antriebsmechanismus mit Zahnrad und Stoßklinke jeweils um ein Reagenzglas weitergedreht wird. Dabei kann der Bewegungsmechanismus nach der gewünschten Größe der Fraktionen durch ein Quecksilberrelais, welches mit einer elektrischen Uhr gekoppelt ist, nach genau einzustellenden Zeiten zwischen 1 und 30 Minuten periodisch ausgelöst werden.

Die Abb. 14 zeigt eine schematische Skizze des von uns entwickelten Fraktionsschneiders.

Durch die Benutzung des zeitlich gesteuerten Fraktionsschneiders ergab sich zwangsläufig die Forderung konstanten Arbeitsdruckes bei

der Chromatographie, um möglichst gleichgroße Fraktionen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das in Abb. 12 angedeutete Überdruck-Membran-Ventil (3) konstruiert, welches in Verbindung mit dem Nadelventil (2) und dem Manometer (5) in einfacher Weise die Einstellung konstanten Druckes gestattete.

Aus Abb. 15 ist die Arbeitsweise des Ventils ersichtlich, welches als T-Stück ausgebildet ist und sich sehr leicht in jedes Drucksystem einbauen läßt.

Die von der Lech-Chemie bezogene technische Montansäure hatte folgende Kennzahlen:

Schmelzpunkt:	82—83° C
Säurezahl:	135,8
Esterzahl:	23,2
Verseifungszahl:	159,0.

Dieses Produkt wurde nochmals verseift und die erhaltenen Seifen wurden auf freie Säuren aufgearbeitet. Das schließlich erhaltene Produkt hatte folgende Kennzahlen:

Schmelzpunkt:	79—82° C
Säurezahl:	149,2
Esterzahl:	9,6
Verseifungszahl:	158,8.

Als Adsorptionsmittel wurde basisches Kieselgel der Firma Gebr. Hermann, Köln-Ehrenfeld, in der Korngröße 0,3 bis 0,15 mm verwendet.

3 g der verwendeten technischen Montansäure wurden in 300 cm<sup>3</sup> Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst und durch das Vorratsgefäß (6) in die vorher mit Chloroform angefeuchtete Adsorptionssäule geschickt. Der Druck wurde auf etwa 60—70 Torr eingestellt. Sobald die Probe restlos aufgenommen war, wurde durch das Vorratsgefäß Elutionsmittel nachgegeben. Als Elutionsmittel wurden in der nachstehenden Reihenfolge verwendet:

1. Chloroform,
2. Chloroform-Aceton (1:1),
3. Chloroform-Aceton-Ameisensäure (50:50:1),
4. Chloroform-Aceton-Ameisensäure (80:20:1),
5. Chloroform-Aceton-Ameisensäure (90:10:1),
6. Chloroform-Ameisensäure (100:1).

Als Ergebnis der Zerlegung standen 546 Fraktionen zur Verfügung. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Abdampfen der Elutionsmittel isoliert und durch Schmelzpunkt, Brechungsindex, Säure-, Ester- und Verseifungszahl charakterisiert. Der Gesamtverlauf der Chromatographie ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Die ersten 329 Fraktionen sind für die Untersuchung der Wachsäuren uninteressant. Die Fraktionen 24 bis 64 enthalten mit sauren Bestandteilen verunreinigte Paraffine. In den Fraktionen 124 bis 179

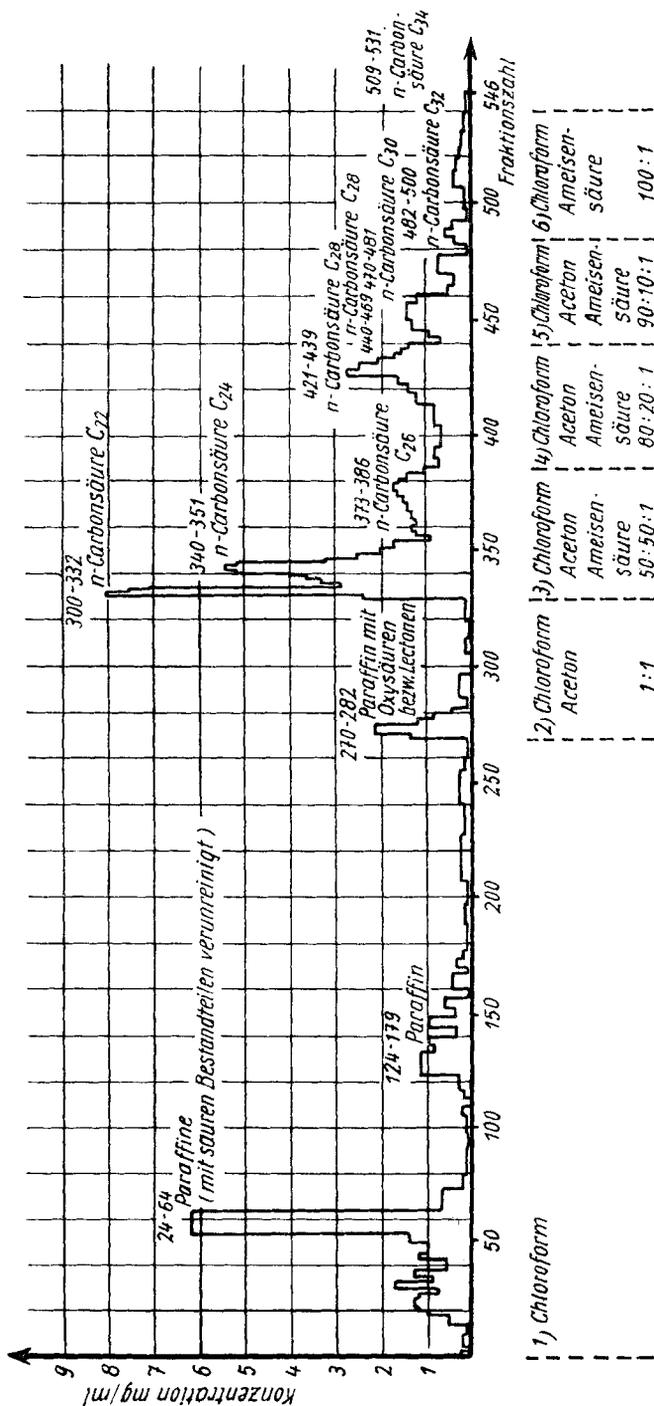


Abb. 16. Chromatogramm technischer Montansäure

Tabelle 2  
Übersicht zur Identifizierung der Wachssäuren des Montanwachses

Untersuchte Wachssäuren	330—332 C <sub>22</sub>	340—351 C <sub>24</sub>	371—386 C <sub>26</sub>	421—469 C <sub>28</sub>	470—481 C <sub>30</sub>	482—500 C <sub>32</sub>	509—531 C <sub>34</sub>
Chromatographie	76,8	83,2—83,6	85,6—85,9	87,7—87,9	92,0	95,7	98—99
Fp. (°C): Synthese	—	82,5—83,4	86,7—87,3	88,7—89,3	—	—	—
Literatur	79,9	82,5—83,5	87,7	90,3—90,5	91,9—92,1	96,1—96,3	98,3—98,5
zitiert nach R. DIEBERG, Diss. Aachen 1956	(33; 90)	(35)	(20; 32)	(32)	(32)	(91)	(91)
	79,9—80,5 (35)	84,15 (20)					
Chromatographie	161,2	149,7	143,2	130,0	—	—	—
Synthese	—	151,2	139,8	131,5	—	—	—
Theorie	164,8	152,3	141,5	132,0	125,8	116,7	110,1
$n_D^{85}$ Chromatographie	1,4296	1,4313	1,4327	1,4342	—	—	—
$n_D^{85}$ Synthese	—	1,4315	1,4325	1,4358	—	—	—
$n_D^{100}$ Literatur	1,4270	1,4287	1,4301	1,4313	1,4323	—	—
	(90)	(32)	(32)	(32)	(32)	—	—
MG:	—	—	—	—	445	476	—
Theorie	340	368	396	424	452	480	508
Chromatographie	15,87	14,83	13,23	12,14	—	—	7,97
	±0,10	±0,17	±0,30	±0,17	—	—	±0,19
$\Delta D$ (cm <sup>-1</sup> ) Synthese	—	14,68	13,40	12,25	—	—	—
	—	±0,45	±0,18	±0,10	—	—	—

sind säurefreie Paraffine angereichert, während die Gruppe 270 bis 282 aus Paraffinen besteht, welche durch Oxsäuren verunreinigt sind. Letztere müssen allerdings als Lactone vorliegen, da die Titration zur Bestimmung der Säurezahl nur schleppend den Neutralpunkt erreicht und einer Verseifung ähnelt.

Das Gebiet von Fraktion 330 bis 546 wird durch die Wachssäuren beherrscht. Zur Reindarstellung dieser Substanzen wurden jeweils die Fraktionen eines Elutionsmaximums vereinigt und wiederholt aus Aceton umkristallisiert, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht war. Von den so gereinigten Präparaten wurden Säurezahlen und Brechungsindices bestimmt.

Der Vergleich mit synthetischen Wachssäuren und Literaturangaben führte zur vorläufigen Identifizierung der einzelnen Wachssäuren. Die endgültige Feststellung der Identität erfolgte durch die Aufnahme der Infrarotspektren und ihre Auswertung mit der von uns entwickelten Methode.

Die Tabelle 2 gibt eine tabellarische Übersicht unserer Untersuchungen über Wachssäuren.

Die Abb. 17 zeigt, wie die reinen Säuren aus der Chromatographie ihren Platz an den Stellen der monotonen Funktion einnehmen, welche den Säuren  $C_{22}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{26}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{30}$  und  $C_{32}$  entsprechen.

Abgesehen von den älteren Schulen, die sich besonders an die Namen von HOLDE<sup>11)</sup> und von TROPSCH<sup>12)</sup> knüpfen, hat sich neuerdings PRESTING mit Montansäure beschäftigt<sup>13)</sup>. Wir können durch unsere Untersuchungen die strittigen Auffassungen klären und insbesondere zeigen, daß die

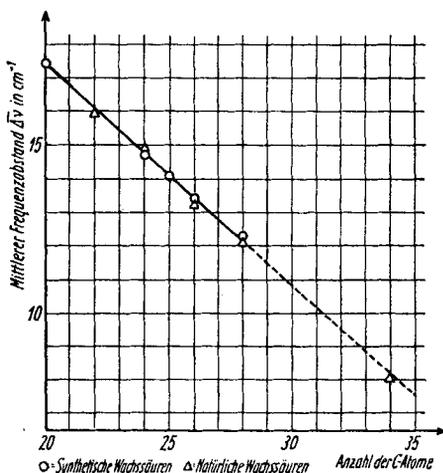


Abb. 17. Mittlerer Frequenzabstand der Bandenfolgen zwischen 1300 und 1150  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum der n-Carbonsäuren in Abhängigkeit von der Kettenlänge

<sup>11)</sup> D. HOLDE u. W. BLEYBERG, Brennstoff-Chem. **15**, 311 (1934).

<sup>12)</sup> H. TROPSCH u. A. STADLER, Brennstoff-Chem. **15**, 201 (1934).

<sup>13)</sup> W. PRESTING, Chem. Technik **4**, 152 (1952).

Zahlreiche weitere Literaturangaben in den Aachener Dissertationen WILDEN (1951), DE JONG (1953), ARDEN (1955), DICKERSBACH-BARONETZKY (1955) und besonders DIEBERG (1956).

Säure  $C_{28}$  in dem natürlichen Gemisch in relativ größter Menge vorliegt. Der Trivialname Montansäure könnte also auf die Verbindung  $C_{28}$  beschränkt werden, während die anderen Säuren der Montansäuregruppe durch wissenschaftliche Namen bezeichnet werden können.

### Schlußbemerkung

Besonderer Dank gebührt meinen Mitarbeitern, die an den Ergebnissen der Untersuchungen hervorragenden Anteil haben. Es handelt sich bei früheren Arbeiten um die Herren Dr. B. WILDEN, Dr. A. DE JONG, Dr. B. ARDEN und Frau Dr. E. DICKERSBACH-BARONETZKY. In den letzten zwei Jahren wurde die Hauptlast der Arbeit von Herrn Dipl.-Chem. R. DIEBERG getragen. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gebührt Dank dem Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen, der Firma Werner u. Mertz, Mainz, der BATTELLE-Stiftung für Deutschland, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, welche uns den Infrarotspektrographen zur Verfügung stellte.

*Aachen, Chemisch-technisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. März 1956.