

Über die Lignocerinsäure

von

Hans Meyer, L. Brod und W. Soyka.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Mit 8 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der Literatur finden wir eine ganze Anzahl von Fettsäuren beschrieben, denen die Formel $C_{24}H_{48}O_2$ zugeteilt wird; es sind das die Carnaubasäure, Lignocerinsäure, Pisangcerylsäure, Gingkosäure, Cerosinsäure und Paraffinsäure. Von all diesen Säuren dürften nur die beiden erstgenannten wirklich genau untersucht sein; die Pisangcerylsäure ist allem Anscheine nach mit Carnaubasäure identisch, die übrigen angeführten Säuren sind nicht derart gut charakterisiert, daß man ihre Existenz, beziehungsweise die Richtigkeit der ihnen zugeteilten Formel als feststehend annehmen könnte.

Von den beiden Säuren, Carnaubasäure und Lignocerinsäure, kann natürlich höchstens eine die normale Tetrakosansäure sein.

Gegen die Annahme, daß die Lignocerinsäure normale Struktur besitze, war aber a priori ein gewichtiger Einwand zu erheben, der in noch höherem Maße die Carnaubasäure trifft: Die Schmelzpunkte der Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffanzahl und normaler Struktur steigen bekanntlich mit zunehmendem Molekulargewicht der Säure. So schmelzen

Palmitinsäure bei 62°,
 Stearinsäure bei 69°,
 Arachinsäure bei 76°,
 Behensäure bei 84°.

Die beiden Säuren, welche um zwei Kohlenstoffe mehr besitzen als die Behensäure, schmelzen aber wesentlich niedriger als diese, die Lignocerinsäure bei $80\cdot5^\circ$, die Carnaubasäure gar bei 74° .

Immerhin wäre es möglich, daß die Lignocerinsäure, die ja beträchtlich höher schmilzt als die Arachinsäure, die normale Säure wäre, und daß die Behensäure aus der Reihe herausträte; es war also notwendig, zu untersuchen, ob die Lignocerinsäure durch Abbau in Behensäure überführbar sei, beziehungsweise ob man durch Aufbau, von der Behensäure ausgehend, zu einer mit der Lignocerinsäure identischen Tetracosansäure gelangen könne.

Wir sind beide Wege gegangen und haben dabei konstatiert, daß die Säure mit 22 Kohlenstoffatomen, welche beim Abbau der Lignocerinsäure entsteht, mit Behensäure ebensowenig identisch ist, wie die Lignocerinsäure selbst mit der synthetischen normalen Säure mit 24 Kohlenstoffatomen.

Nach Kreiling¹ ist die aus Pflanzen erhaltene Lignocerinsäure mit jener identisch, die sich nach Hell und Hermanns² im Buchenholzteerparaffin findet: allein Kreiling hat die beiden Säuren, ohne sie direkt vergleichen zu können, bloß nach der Beschreibung ihrer Eigenschaften identifiziert. Es erschien uns deshalb, da wir zufällig auch über ein lignocerinsäurehaltiges Material von Buchenholzteerparaffin verfügten, ein direkter Vergleich der aus so verschiedenartigem Material stammenden Säuren wünschenswert. Wir konnten dabei, wie nicht anders erwartet wurde, die Angaben Kreilings vollauf bestätigen.

Nachweis der Identität der Lignocerinsäure aus Buchenholzteer und aus Arachisöl.

Bei der von uns durchgeführten Untersuchung des Arachisöls sind wir in den Besitz beträchtlicher Mengen des Arachinsäure-Lignocerinsäuregemisches gelangt, welches aus diesem Öl als schwerstlöslicher Anteil aus der Fraktionierung der Lithiumsalze der gesättigten Fettsäuren desselben resultiert.

¹ Berl. Ber., 21, 880 (1888).

² Berl. Ber., 13, 1709 (1880).

Wir haben daraus nach bekannten Methoden reine Lignocerinsäure erhalten, deren Schmelzpunkt wir konstant bei 80 bis 80·5° fanden¹, also ebenso wie ihn Hell angibt.

Die in hübschen, glänzenden Blättchen krystallisierte Säure zeigte genau den von der Theorie geforderten Kaliverbrauch bei der Titration.

- I. 0·9856 g Säure aus Arachisstearin verbrauchten 33·85 cm³ Lauge vom Index 0·0791.
 II. 2·5844 g Säure aus Arachisöl verbrauchten 30·15 cm³ Lauge vom Index 0·1420.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.		368·5
Molekulargewicht	368·8	370·2		

Außer in *Arachis hypogaea* ist die Lignocerinsäure noch in keiner anderen Pflanze mit Sicherheit nachgewiesen worden; dagegen wird ihr Vorkommen im Reisöl² vermutet.

Sie wurde außerdem von Schreiner und Shorey³ im Torfboden aufgefunden.

Die erste Nachricht von der Säure stammt aber, wie wir schon erwähnt haben, von Hell und Hermanns, welche sie aus dem Paraffin des Buchenholzteers isoliert haben. Diese Forscher trennten das die Säure begleitende Paraffin, das nach ihnen in Petroläther auch in der Kälte außerordentlich löslich ist, von der ersteren ab. Sie erhielten so nach zweimaligem Umkrystallisieren des bei 69° C. schmelzenden Rohproduktes ein bei 77 bis 78° schmelzendes Präparat, das sich als schon im wesentlichen aus der Säure bestehend erwies.

Wir haben, von einem böhmischen Braunkohlenteerparaffin ausgehend, auch ohne Schwierigkeiten auf diese Weise ein krystallinisches Präparat vom Schmelzpunkt 79° erhalten, aber die Titrationen von Proben verschiedener Darstellungen

¹ Die letztere Steigerung des Schmelzpunktes, von 79·5 bis 80° C. auf 80 bis 80·5° C. erfordert sehr viele Mühe. Säure vom Schmelzpunkt 79° C. ist schon praktisch rein.

² Browne, Am. Soc. 25, 948 (1903).

³ Am. Soc. 32, 1674 (1910).

ergaben, daß das Produkt noch im wesentlichen ein Gemisch neutraler Substanzen war, das im besten Falle 40% Säure (als $C_{24}H_{48}O_2$ gerechnet) enthielt.

Offenbar sind also die Paraffine (und Alkohole?), welche unser Ausgangsmaterial enthielt, schwerer löslich in Petroläther, als es jene waren, die das Material von Hell und Hermanns enthielt. Dagegen war unser Produkt nach einigen Krystallisationen farblos, so daß wir die Schwierigkeiten, welche unsere Vorgänger mit dem Entfärben ihrer Säure hatten, nicht kennen lernen mußten.

Wir haben in diesem Stadium der Versuche, nachdem durch Behandeln mit Petroläther verschiedener Siedepunkte keine wesentliche Anreicherung an Säure mehr zu erzielen war, das Präparat in viel siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz von überschüssiger Lithiumacetatlösung erkalten lassen. Die ausgeschiedene zähe Masse wurde nach dem Trocknen hart und konnte gepulvert werden. Nach 24stündigem Extrahieren mit Petroläther im Soxhletschen Apparat, wobei eine große Menge gallertig erstarrender neutraler Verunreinigungen abgeschieden wurde, haben wir das ungelöst gebliebene Lithiumsalz zersetzt.

Da es nach dem Resultate der Titration noch sehr unreine Säure lieferte, wurde diese wieder in das Lithiumsalz verwandelt, aber das sofort ausfallende Salz siedend heiß abfiltriert, wobei der größte Teil der noch vorhandenen Verunreinigungen, allerdings aber auch etwas Lithiumsalz, ins Filtrat ging. Das ungelöst gebliebene Lithiumsalz wurde mehrfach mit großen Mengen Alkohols ausgekocht und dann mit rauchender Salzsäure zersetzt. Die daraus erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig bei 80° . Der Mischungsschmelzpunkt mit der reinsten, aus Arachis hergestellten Säure lag bei 80 bis $80\cdot5^\circ$. Trotzdem war, wie die Titration ergab, die Säure noch nicht rein. (Molekulargewicht gefunden: 406, berechnet: 368). Die Säure wurde daher nochmals in das Lithiumsalz verwandelt, und dieses so lange mit Petroläther ausgekocht, bis der letztere nichts mehr aufnahm. Die wieder isolierte und umkrystallisierte Säure schmolz bei 80 bis $80\cdot5^\circ$.

0·7965 g verbrauchten 24·3 cm³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·1	368·4

Die Säure wurde nun nochmals dem geschilderten Reinigungsprozeß unterworfen. Dabei blieben Schmelzpunkt und Säurezahl unverändert.

0·7011 g verbrauchten 21·35 cm³ Lithionlauge vom Index 0·0888.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·8	368·4

Die so erhaltene Säure wurde nun als solche und in Form ihrer Salze mit der aus Arachis erhaltenen verglichen und vollkommene Identität konstatiert.

Zum Vergleiche der Säuren wurde auch der bereits beschriebene Lignocerinsäureäthylester dargestellt. Der mittels Thionylchlorid dargestellte Ester schmilzt solange er noch nicht ganz rein ist (wir gingen zu seiner Darstellung absichtlich von der unreinen Säure aus Paraffin aus), höher als der reine, aus Arachisölsäure dargestellte. Beim Umkrystallisieren aus bei 60 bis 70° siedendem Petroläther aber, wobei die schwerer löslichen Verunreinigungen zuerst krystallisieren, ging der Schmelzpunkt von 60·5 auf 56° herab und blieb dann konstant. Bei derselben Temperatur, also um einen Grad höher als in der Literatur¹ angegeben, fanden wir den Schmelzpunkt des Esters aus der aus Arachis hypogaea gewonnenen Säure. Die Äthoxylbestimmung lieferte keine besonders gut stimmenden Werte, da der Ester auch in Essigsäureanhydrid fast unlöslich ist; die treffliche Methode von Weishut² war zur Zeit, als wir diese Versuche anstellten (1911), noch nicht bekannt.

0·2006 g Substanz ergaben 0·1214 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
_____ C ₂ H ₅ O	11·3	10·6

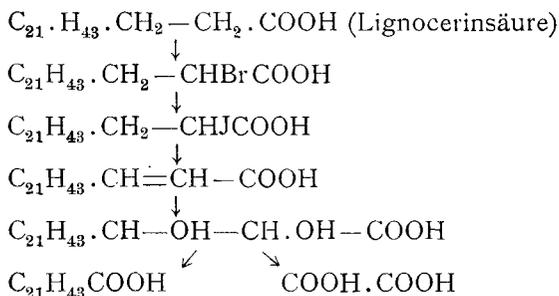
¹ Heil und Hermanns, Berl. Ber., 13, 1715 (1880).

² M. 33, 1165 (1912).

Abbau der Lignocerinsäure zu einer Säure mit 22 Kohlenstoffstoffen.

Der Abbau der Lignocerinsäure wurde im wesentlichen nach der für derartige Zwecke geeignetsten Methode von Ponzio¹ durchgeführt. Darnach wird die betreffende Säure in ihr α -Bromderivat, dieses in das entsprechende Jodderivat verwandelt. Aus der jodierten Fettsäure wird die ungesättigte Säure, aus dieser die dihydroxylierte Säure gemacht, die bei weiterer Oxydation in Oxalsäure und die gegen die ursprüngliche Säure um zwei Kohlenstoffatome ärmere Fettsäure zerfällt.

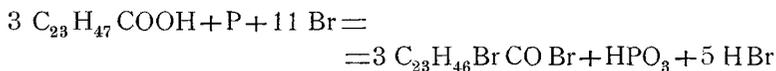
Für die Lignocerinsäure waren also die nachfolgenden Zwischenstufen zu durchlaufen:



Wenn die Lignocerinsäure normale Struktur hätte, so müßte die resultierende Säure $\text{C}_{21} \text{H}_{43} \text{COOH}$ mit Behensäure identisch sein.

Darstellung der α -Bromlignocerinsäure.

Je 10 g trockener und fein gepulverter Lignocerinsäure wurden mit der nach der Gleichung



berechneten Menge trockenen, gereinigten, roten Phosphors gut

¹ Gaz. chim. ital., 34, 2, 77 (1904); 35, 2, 132, 569 (1905).

verrieben und unter Feuchtigkeitsabschluß langsam etwas mehr als die berechnete Menge trockenen Broms zutropfen gelassen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, später muß sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Zu Beginn des Versuches machen sich an den Kolbenwandungen die schönen, leicht flüchtigen Krystalle des Säurebromids bemerkbar, die dann beim Übergange in das bromierte Bromid weniger flüchtig werden und herabschmelzen.

Nach sechsständigem Erhitzen ist die Reaktion abgelaufen. Man gießt in Wasser, dem man zur Entfernung von überschüssigem Brom etwas schweflige Säure zugefügt hat, kocht zur Zerlegung des Säurebromids und schmilzt die als schweres Öl unter dem siedenden Wasser angesammelte bromierte Säure nochmals nach dem Erstarren und Abpressen mit reinem Wasser um. Zur vollständigen Reinigung der Säure wird sie nacheinander in das Lithium- und Magnesiumsalz verwandelt, wieder abgeschieden und mehrmals aus Petroläther und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 68.5° zeigt.

Sie bildet dann weiße, glänzende Rhomboëderchen, die oftmals zu Zwillingen verwachsen sind.

0.3342 g lieferten 0.1420 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Br	18.0	17.9

Auch die Titration zeigte, daß die vorliegende Säure vollkommen rein war.

0.6053 g verbrauchten 15.6 cm^3 alkoholische Kalilauge vom Index 0.08755.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht . .	443.2	447.5

Die Bromlignocerinsäure erwies sich gegen die weitere Einwirkung von Brom, auch bei mehrstündigem Digerieren im Sonnenlichte, als resistent.

Wie die nicht substituierten Säuren zeigen die α -Bromfettsäuren regelmäßiges Ansteigen des Schmelzpunktes mit zunehmendem Molekulargewicht.

Auch hier fällt die α -Bromlignocerinsäure aus der Reihe heraus:

	Schmelzpunkt
α -Brompalmitinsäure	51·5 bis 52°,
α -Bromstearinsäure	60°,
α -Bromaracharinsäure	62 bis 64°,
α -Brombehensäure	70°,
α -Bromlignocerinsäure	68·5°.

Bei der Titration verhielt sich die Bromlignocerinsäure ganz normal, insofern, als beim weiteren Kochen mit einem kleinen Überschuße alkoholischer Lauge keine weitere Entfärbung des Phenolphthaleins eintritt, wie sie infolge von Bromabspaltung, bei der Brommontansäure konstatiert wurde.¹

Das Bromatom sitzt überhaupt recht fest, so daß die Methode von Baczewski², welcher durch 5stündiges Kochen der α -Bromarachinsäure mit zwei Molekülen Natriumäthylat und absolutem Alkohol diese vollständig in α -Äthoxyarachinsäure verwandeln konnte, wiederholt angewendet werden mußte, wenn ein halogenfreies Produkt erhalten werden sollte.

Die

α -Äthoxylignocerinsäure

wurde auf diese Art, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in Form feiner weißer Nadelchen erhalten, die bei 61 bis 62° schmelzen und von den organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0·2314 g gaben 0·1296 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	10·8	10·9

¹ Siehe die gleichzeitige Mitteilung von H. Meyer und Brod, diese Monatshefte, 34 (1913).

² M. 17, 537 (1896).

α -Bromlignocerinsäuremethylester.

Mittels Thionylchlorid erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Weiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 46 bis 47°.

Die Methoxybestimmung führte erst zu richtigen Werten, als Phenol als Lösungsmittel zugesetzt wurde.

0·3206 g gaben 0·1627 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	6·7	6·7

 α -Jodlignocerinsäure.

Die in Alkohol gelöste Bromlignocerinsäure wurde mit der halben Gewichtsmenge Jodkalium, das in wässrigem Alkohol gelöst worden war, 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die gelbliche Flüssigkeit wurde in Wasser eingegossen, angesäuert und ausgekocht, bis die entstandene jodhaltige Säure klar zusammengeschmolzen und alles Salz herausgewaschen war. Dann wurde mehrmals aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. So wurden schließlich konstant bei 74° schmelzende, kleine, farblose Prismen erhalten, welche bei der Analyse genau stimmende Zahlenwerte lieferten.

0·5216 g gaben 0·2437 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
J	25·3	25·7

1·0837 g verbrauchen 26·5 cm³ Lauge vom Index 0·0828.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht . . .	493·9	494·5

α -Oxylignocerinsäure.

Diese Säure entstand entgegen unseren Wünschen, bei all unseren Versuchen Jodwasserstoffsäure aus der Jodlignocerinsäure abzuspalten, als Hauptprodukt.

Die jodierte Säure wurde mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd, das in der doppelten Menge Alkohol gelöst war, 6 Stunden lang gekocht.

Finkelstein¹ empfiehlt für ähnliche Zwecke die Anwendung von Aceton als Lösungsmittel: in unserem Falle bietet indes dieses Reagens keinerlei Vorteil.

Das Reaktionsprodukt wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingegossen und erhitzt, bis sich an der Oberfläche eine klare, bräunliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruche abgeschieden hatte. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse abgepreßt, gepulvert, gewaschen und getrocknet und schließlich mit bei 20 bis 50° siedendem Petroläther extrahiert. Der Rückstand wurde aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis er den konstanten Schmelzpunkt 92° besaß. Weiße, schöne Kryställchen, die der Titration nach reine Oxyssäure sind.

0·6748 g verbrauchten 22 cm³ Lauge vom Index 0·07865.

	Gefunden	Berechnet für C ₂₄ H ₄₈ O ₃
Molekulargewicht	390·0	385

In den niedrig siedenden Petroläther mußte die

Ungesättigte Säure C₂₁H₄₃CH = CHCOOH

gegangen sein. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb sie als farbloser Syrup zurück, der bald erstarrte und nach dem Umkrystallisieren bei 59° schmolz.

Farblose Krystallmasse.

0·6865 g verbrauchten zur Neutralisation 21·1 cm³ Lauge vom Index 0·0874.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	372·2	366·5

¹ Berl. Ber., 43, 1528 (1910).

Abbau der ungesättigten Säure $C_{24}H_{46}O_2$ zur Säure $C_{22}H_{44}O_2$.

Die Überführung der ungesättigten Säure in die dihydroxylierte Säure und deren weitere Oxydation boten ziemliche Schwierigkeiten.

Nach vielen Versuchen, die uns eine Menge Material kosteten, sind wir dahin gelangt, den Abbau in einer Operation auszuführen. Es wird sich nicht empfehlen, von der folgenden Vorschrift abzuweichen, weil man sonst als Hauptreaktionsprodukt neutral reagierende Substanzen an Stelle der gesuchten Säure erhält. Die ungesättigte Säure wird in etwas überschüssiger Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten die doppelte Menge 2prozentiger Permanganatlösung langsam eingerührt. Nach einstündigem Stehen in der Kälte wird zwei Stunden lang auf 80° erwärmt. Man läßt erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und löst den Braunstein durch Zusatz von Bisulfit.

Die abgeschiedenen weißen Flocken werden mit Lithiumacetat umgesetzt und das entstandene Lithiumsalz mit Petroläther extrahiert. Es ist, wie wir dabei beobachtet haben, beim andauernden Erhitzen in diesem Reagens nicht unbeträchtlich löslich. Man darf daher nicht allzulange extrahieren, sondern muß, wenn der Extrakt merkliche Mengen Asche zu hinterlassen beginnt, aufhören und zur weiteren Reinigung das Lithiumsalz mit Thionylchlorid kochen. Dadurch wird die Säure als Chlorid zur Lösung gebracht, während die noch vorhandenen Verunreinigungen verharzen und beim nachfolgenden Kochen mit Methylalkohol unlöslich zurückbleiben.

Der Ester wird wieder verseift und mit der abgeschiedenen Säure wieder die ganze Folge der angeführten Reinigungen vorgenommen.

So wurde schließlich eine Säure erhalten, die aus Eisessig oder Petroläther in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt 75° .

I. 0·4110 g verbrauchten $27\cdot3\text{ cm}^3$ Lauge vom Index 0·04377.

II. 0·6496 g von einer andern Darstellung verbrauchten $21\cdot4\text{ cm}^3$ Lauge vom Index 0·08862.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{43}COOH$
Molekulargewicht,	344·0	342·6	340·4

Da die Reinigung dieser Säure so viele Schwierigkeit bereitete und die Ausbeute infolgedessen nicht befriedigend war, haben wir noch andere Methoden zu ihrer Darstellung versucht. Die Oxydation mit Salpetersäure führte nicht zum Ziele. Dagegen gelang es, die Doppelbindung mittels Ozon zu lösen.

Zu diesem Behufe wurde die ungesättigte Säure in getrocknetem Chloroform gelöst und $1\frac{1}{2}$ Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff hindurchgeleitet, bis beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftraten.

Es wurde in Eiswasser gegossen und nach längerem Stehen das Chloroform abgetrieben. Im Wasser blieben Tröpfchen zurück, die bald erstarrten und eine Substanz von Aldehydcharakter und vom Schmelzpunkt 54 bis 55° bildeten.

Dieses Zwischenprodukt wurde in der beschriebenen Weise mit 2prozentiger Permanganatlösung weiteroxydiert und lieferte nun leicht die weiter oben beschriebene Säure. Diese Substanz, die, wie wir zeigen werden, mit Behensäure nicht identisch ist, soll

Isobehensäure

genannt werden.

Über die Eigenschaften der Säure selbst sind schon weiter oben Angaben gemacht worden.

Das Lithiumsalz ist in Alkohol schwer löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Das zu Vergleichszwecken dargestellte Lithiumsalz der Behensäure schmilzt bei 192 bis 196°.

Der Isobehensäuremethylester schmilzt, aus Methylalkohol bis zur Konstanz umkrystallisiert, bei 54°. Er bildet weiße, schimmernde Blättchen.

0·1604 g gaben, unter Zusatz von Phenol entalkyliert, 0·1079 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	8·9	8·8

Den Schmelzpunkt des Behensäuremethylester haben wir bei 55° gefunden.¹

Die Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Behen- und des Isobehensäureesters zeigt deutliche Depression, wie aus folgender Tabelle I und aus Fig. 1 hervorgeht.

Tabelle I.

Schmelzpunkte von Gemischen der Methylester der Behen- und Isobehensäure.

Behensäure- methylester	Isobehensäure- methylester	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
0	100	54
4·9	95·1	53 bis 54
8·0	92·0	52·5
11·0	89·0	53
18·3	81·7	53
23·9	76·1	53
37·0	63·0	53·5
52·8	47·2	53·5
65·9	34·1	53·5
78·6	21·4	53·8
90·0	10·0	54·0
94·2	5·8	54·0
100	0	55

Die Schmelzpunkte der Gemische waren alle unscharf, es trat stets vor der Meniskusbildung Sintern und Erweichen auf.

¹ Siehe p. 1128.

Der Vollständigkeit halber wurde auch noch eine Mischschmelzpunktskurve der freien Säuren aufgenommen; natürlich waren auch hier sehr merkliche Depressionen zu konstatieren.

Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Behensäuremethylesters F. P. 55° und des synthetischen Esters F. P. 54° (Isobehensäuremethylesters).

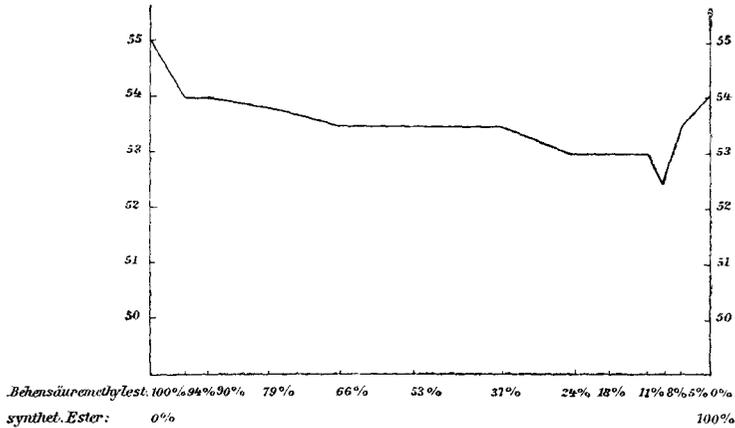


Fig. 1.

Tabelle II.

Schmelzpunkte von Gemischen der Behen- und Isobehensäure.

Behensäure	Isobehensäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
0	100	75·0
9·0	91·0	75·0
17·6	82·4	74·5
30·1	69·9	76·5
67·0	33·0	76·5
80·9	19·1	78·5
100·0	0	84

Darstellung der Behensäure.

Zur Darstellung der großen Mengen von Behensäure, welche wir für unsere Versuche benötigten, sind wir von der Erucasäure ausgegangen, die uns durch die Freundlichkeit der

Farbwerke Meister, Lucius und Brüning in Höchst in reichlicher Menge zur Verfügung stand.

Die Reduktion der Erucasäure haben wir nach der Methode von Sabatier und Senderens, und zwar ungefähr in der Ausführungsform nach Erdmann und Bedford¹ vorgenommen.

Geschmolzene Erucasäure wurde im Wasserstoffstrome langsam über auf 200 bis 210° erhitzten Nickelbimsstein fließen

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der Behensäure F. P. 84° und der synthetisch hergestellten Säure mit 22 Kohlenstoffatomen (Isobehensäure) F. P. 75°.

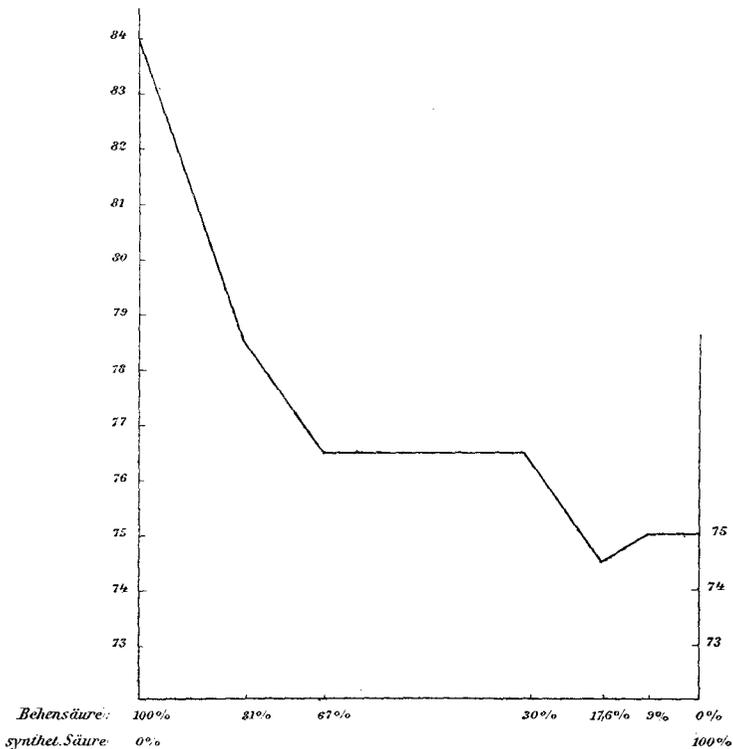


Fig. 2.

gelassen. Die Reaktion wurde so geleitet, daß je 25 g Säure 8 bis 10 Stunden lang mit dem Katalysator in Berührung blieben. Dann wurde die reduzierte Säure zwei- bis dreimal aus Alkohol umkristallisiert. War die Erucasäure rein gewesen und hatte man einen wirksamen Katalysator benutzt, so war

¹ Berl. Ber., 42, 1324 (1909).

auch schon recht reine Behensäure vom Schmelzpunkte 82 bis 84° entstanden; hatte der Katalysator aber schon einige Zeit funktioniert (vier bis fünf Tage) oder war die Erucasäure nicht genügend rein, so wurde eine Behensäure erhalten, deren Schmelzpunkt oftmals sogar unter 75° lag. Aus solcher niedrig schmelzender Säure gelingt es auch durch mehrfach wiederholte Reduktion nicht, zu der hochschmelzenden Säure zu gelangen. Auch Fraktionieren der Lithiumsalze und die andern in solchen Fällen anwendbaren Reinigungsversuche schlugen fehl.

Es scheint eine Eigenart der Behensäure zu sein, daß sie unter Umständen geringe, durch die Analyse kaum mehr nachweisbare Verunreinigungen so hartnäckig festhält, daß ihr Schmelzpunkt dadurch andauernd erniedrigt bleibt. Für die vorliegenden Versuche wurde nur die höchstschmelzende Säure benutzt.

Behensäurechlorid.

In üblicher Weise mittels Thionylchlorids dargestellt. Das abgepreßte Rohprodukt wurde aus Petroläther umkrystallisiert und dann destilliert. Es geht bei 738 *mm* fast unzersetzt bei 315 bis 319° über. Das sofort erstarrte gelblichweiße Destillat gab nach nochmaligem Umkrystallisieren farblose Krystallblätter vom Schmelzpunkte 73 bis 75°.

0·4285 *g* gaben 0·1631 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	9·4	9·9

Behensäuremethylester.

Aus dem Säurechlorid mit Methylalkohol durch längeres Kochen. Perlmutterglänzende Schuppen vom Schmelzpunkte 55°.

0·2782 *g* gaben 0·1831 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	8·7	8·8

Behensäureamid.

Zur Darstellung dieses Derivates aus dem Chlorid muß farbloses Thionylchlorid verwendet werden, weil sonst ein bräunlich gefärbtes Amid entsteht, das sich nicht reinigen läßt.

Am besten bewährt sich das durch langsame Destillation über Leinöl gereinigte Reagens. Man läßt das geschmolzene Behensäurechlorid unter Rühren in gekühltes, konzentriertes Ammoniak einlaufen und läßt noch zwei Tage lang unter Rühren in der Kälte stehen. Man erhält so ein Produkt, das sich gut absaugen und reinigen läßt, während man, wenn man die Umsetzung durch Erwärmen zu beschleunigen sucht, ein schleimiges, unfiltrierbares verschmiertes Präparat erhält.

Das Amid läßt sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren. Es wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton, anfänglich unter Tierkohlezusatz, gereinigt und so in farblosen mikroskopischen Krystallen vom Schmelzpunkt 111° (Fileti, Ponzio 111°) erhalten. Aus den mit alkoholischem Kali verseiften Mutterlaugen wurde viel Behensäure zurückgewonnen.

Dokosylalkohol.

Der Dokosylalkohol ist bereits von Willstätter, Mayer und Hüni¹ aus Erucylalkohol gewonnen worden. Wir haben es vorgezogen, die Reduktion des gesättigten Säureamids nach dem für diesen Zweck von uns etwas modifizierten Verfahren von Scheuble und Loeb² auszuführen.

Je 25 g Behensäureamid wurden in 380 g Amylalkohol gelöst und mit 38 g Natrium in der Siedehitze reduziert. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde auf zirka 100° erkalten gelassen, 380 g Wasser hinzugefügt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht, um das nicht reduzierte Amid zu verseifen.

Nun wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von 200 g Bariumchlorid hinzugesetzt, eine Stunde lang weiter gekocht und dann noch eine Stunde lang energisch gerührt. Nunmehr wurde filtriert, das Filtrat, das aus zwei Schichten, einer

¹ A., 378, 101 (1911).

² M., 1904, p. 346.

wässrigen, die nur anorganische Salze enthält und der amyloalkoholischen, in der der gesuchte Dokosylalkohol sich befindet, besteht, in den Scheidetrichter gebracht und der wässrige Anteil abgetrennt.

Nunmehr wurde der Amyloalkohol zum Teil durch Abdestillieren, der Rest mittels Wasserdampfes entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und konzentriert. Es resultierte ein Produkt, das neben dem Alkohol noch mehr oder weniger große Mengen Behensäure enthält. Man dampft deshalb mit alkoholischer Kalilauge ein, deren Menge man so bemißt, als ob das ganze Gemisch aus Behensäure bestände. Der Rückstand wird mit ausgeglühtem Sand verrieben und mit warmem Petroläther extrahiert. Der aus dem Petroläther erhaltene Dokosylalkohol wird mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Er ist nunmehr ganz rein und zeigt den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt 71 °.

Die Ausbeute war nicht besonders gut und wurde auch nicht besser, als wir mit besonderer Sorgfalt gereinigten Amyloalkohol verwendeten. Dagegen wurde sie auf das Doppelte erhöht, als wir entgegen den Angaben Scheubles und Loebels, nach denen eine weitere Erhöhung der Natriummenge bei diesen Reduktionen keinen Vorteil bringen soll, das Zehnfache der theoretisch erforderlichen Natriummenge (und natürlich auch von den weiter zugefügten Reagenzien die entsprechend vergrößerten Quantitäten) verwendeten. Eine noch weitere Vermehrung der Natriummenge hatte keinen Erfolg mehr.

Dokosyljodid.

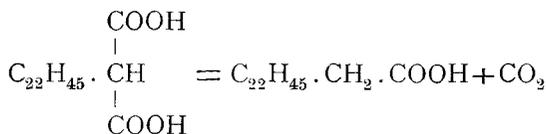
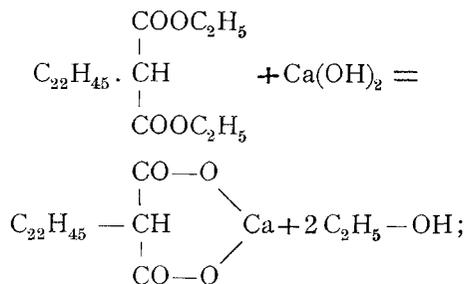
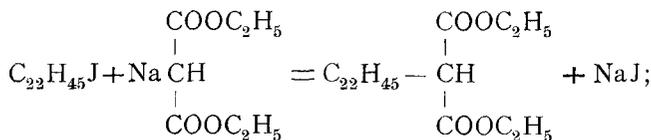
Der Dokosylalkohol wurde in Eisessig gelöst und mit der achtfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.7) und ein Fünftel des Gewichtes an gereinigtem roten Phosphor 6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Das so hergestellte Dokosyljodid bildet schöne, farblose Schuppen vom Schmelzpunkte 46 ° und ist ganz rein.

0·2984 g gaben 0·1586 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
J	28·7	29·1

Dieses Dokosyljodid sollte das eigentliche Ausgangsmaterial zur Synthese der Tetrakosensäure bilden, die nach der Malonsäureestermethode nach dem Schema



ausführbar sein mußte.

Um uns auf diese Reaktion einzuüben, die wir mit unserem kostbaren Material erst nach Ermittlung der günstigsten Arbeitsbedingungen ausführen wollten, haben wir zunächst die Arachin-säuresynthese, welche schon von Schweizer¹ mittels Acet-essigesters und Oktodecyljodids ausgeführt worden ist, mittels des Malonsäureesters ausgeführt.

Von dabei gemachten Beobachtungen sei nur angeführt, daß das Oktodecyljodid in reiner Form bei 34° schmilzt. Ferner,

¹ Arch. Pharm. (3), 753, 1884.

daß die Abspaltung des einen Moleküls Kohlendioxyd aus den hochmolekularen Malonsäuren durchaus kein glatt verlaufender Prozeß ist, daß vielmehr die bei dieser Reaktion entstehenden Monocarbonsäuren infolge der erforderlichen relativ hohen Temperatur selbst zum Teile verändert werden und dabei Substanzen von Ketoncharakter bilden.

Näheres darüber ist in der gleichzeitig enthaltenen Mitteilung von Hans Meyer und Brod enthalten, und einiges wird noch weiter unten besprochen werden.

Was speziell die Zerlegung der Octodecylmalonsäure anbelangt, so ist diese schon von Baczewski¹ ausgeführt worden. Baczewski hat aber das bei 73° schmelzende Reaktionsprodukt nicht näher untersucht und hat es offenbar für reine Arachinsäure gehalten.

Wir haben auch aus der auf 150 bis 180° erhitzten Octodecylmalonsäure ein farbloses, gut krystallisiertes Produkt erhalten, dessen ursprünglicher Schmelzpunkt 72° sich leicht auf 73° erhöhen ließ: aber die Titration der Säure entsprach einem Molekulargewicht 372·4, während das Molekulargewicht der Arachinsäure 312·4 ist.

Das Produkt wurde deshalb in das Lithiumsalz übergeführt und dieses andauernd mit bei 90 bis 100° siedendem Petroläther extrahiert. Die aus dem so gereinigten Lithiumsalz regenerierte Säure krystallisierte in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen und schmolz bei 76°. Der höchste in der Literatur verzeichnete Schmelzpunkt für Arachinsäure, den wir übrigens nie erreicht haben, ist 77°.

0·8526 g dieser Säure verbrauchten 32·35 cm³ Lauge vom Index 0·08367.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	314·9	312·4

Es lag also jetzt reine Arachinsäure vor. Mit einer aus *Nephelium lappaceum* gewonnenen Säure gab die Substanz in keinerlei Mischungsverhältnis eine Schmelzpunktsdepression.

¹ M. 17, 544 (1896).

Auf Grund unserer Erfahrungen mit der Synthese der Arachinsäure haben wir uns an die

Synthese der normalen Tetrakosansäure

gemacht.

0·53 g Natrium wurden in 15 g absoluten Alkohols gelöst und zur erkalteten Lösung 3·68 g Malonsäureester und 10 g Dokosyljodid hinzugefügt. Es wurde nun 3 Stunden lang unter Feuchtigkeitsabschluß am Rückflußkühler gekocht, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser versetzt. Es bildete sich eine Emulsion, die mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung zeigte starke, grünliche Fluoreszenz. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunliches, rasch erstarrendes Öl. Es wurde nun mit überschüssiger Kalilauge unter starkem Rühren auf dem Wasserbade digeriert, bis die Masse körnig wurde. Nach 3 Stunden wurde Wasser zugesetzt. Die entstandene trübe Seifenlösung wurde mit Salzsäure nahezu neutralisiert und mit Chlorcalciumlösung gefällt. Der Niederschlag war sehr voluminös, farblos und klebrig. Er war halogenfrei. Das gewaschene Calciumsalz wurde mit konzentrierter Salzsäure verrieben und erhitzt. Die in Freiheit gesetzte Dokosylmalonsäure schmilzt auf dem Wasserbade nicht. Versuche, sie rein zu erhalten, scheiterten. Es wurde daher das Rohprodukt auf 160 bis 180° erhitzt, so lange Kohlendioxydabspaltung bemerkbar war. Das braun gefärbte Reaktionsprodukt wurde nun verestert, der Ester fünfmal aus Methylalkohol umkrystallisiert und da er noch immer unscharf zwischen 57 und 62° schmolz, durch alkoholisches Kali verseift und das Lithiumsalz dargestellt. Das Lithiumsalz wurde nun zunächst mit bei 90 bis 100° siedendem Petroläther extrahiert. Da aber dieser merkliche Mengen des Salzes mit auflöste, wurde die Extraktion mit niedriger, zwischen 60 und 80° siedendem Petroläther fortgesetzt, bis fast nichts mehr in Lösung ging. Die aus dem Lithiumsalze in Freiheit gesetzte Säure wurde wiederholt aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert, bis ihr Schmelzpunkt bei 85·5 bis 86° konstant

blieb. Die nunmehr reine Tetrakosansäure bildet aus Eisessig schöne, perlmutterglänzende Blättchen.

1·0628 g verbrauchten 36·1 cm³ Lauge vom Index 0·0794.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	370·7	368·5

Die Säure wurde nun nochmals verestert, der Ester dreimal umkrystallisiert und wieder verseift. Die regenerierte Säure schmolz wieder bei 85·5 bis 86°.

0·8392 g verbrauchten 41·1 cm³ Lauge vom Index 0·0552.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	369·9	368·5

Die Synthese der Säure wurde noch zweimal ausgeführt. In beiden Fällen war, wie auch das erste Mal, die Ausbeute nicht befriedigend.

Das durch die Extraktion mit Petroläther erhaltene Nebenprodukt wurde, um einen ungefähren Anhaltspunkt für seine Zusammensetzung zu erlangen, verbrannt.

0·1474 g gaben 0·4398 g Kohlendioxyd und 0·1839 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	81·4
H	13·9

Ein Keton C₄₇H₉₄O würde 83·6% Kohlenstoff und 14·0% Wasserstoff haben. Wahrscheinlich bildet dieses Keton die Hauptmenge des untersuchten Präparates. Wir konnten allerdings mit verschiedenen Ketonreagentien keine Derivate erhalten; es besagt das aber bei einem so hochmolekularen Produkte nicht viel.

Um die neue Säure näher zu charakterisieren und um sie genauer mit der Lignocerinsäure vergleichen zu können, haben wir noch einige ihrer Derivate dargestellt.

Tetrakosansäuremethylester.

Glänzende, weiße Schüppchen vom Schmelzpunkte 59·5 bis 60°.

0·2429 g gaben 0·1476 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	8·0	8·1

Der Lignocerinsäuremethylester schmilzt bei 57 bis 57·5°.

Die nachfolgende Tabelle zeigt das Resultat der Ausführung der

Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosansäuremethylester und Lignocerinsäuremethylester.

Tabelle III.

Tetrakosansäuremethylester	Lignocerinsäuremethylester	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	59·5—60
84·4	15·6	57 —58·5
77	23	57 —58·5
63·8	36·2	57 —58
57·5	42·5	57 —57·5
50·8	49·2	57 —57·5
41·4	58·6	57 —57·5
33·3	66·7	56·5—57·5
26·4	73·6	56·5—57·5
16·9	83·1	56 —57
11·3	88·7	56 —57·5
6·5	93·5	56·5—57·5
0	100	57 —57·5

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der normalen Tetrakosansäure (F. P. 86°) und der Lignocerinsäure (F. P. 80°).

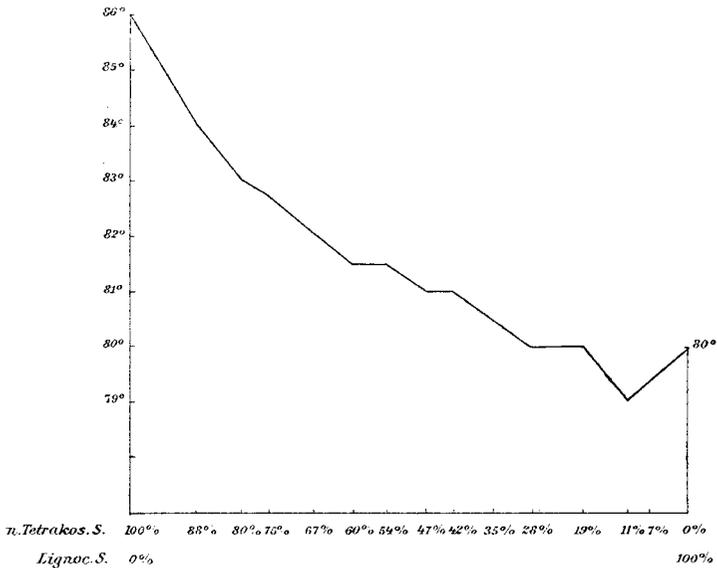


Fig. 3.

Kurve der Mischungsschmelzpunkte des Methylesters der normalen Tetrakosansäure (F. P. 60°) und des Lignocerinsäuremethylsters (F. P. 57·5°).

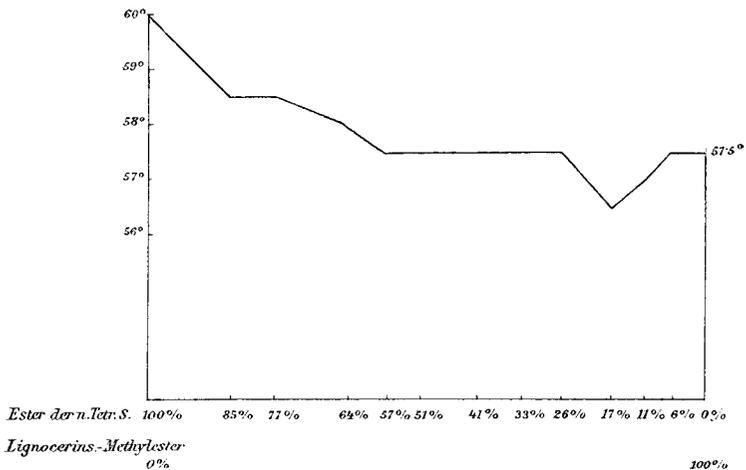


Fig. 4.

Anschließend sei gleich die Übersicht über die
Mischungsschmelzpunkte von Tetrakosansäure und Lignocerinsäure
 Tabelle IV.

Tetrakosansäure	Lignocerinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	85·5—86
87·7	12·3	83 —84
80	20	82 —83
74·9	25·1	82 —82·8
67·4	32·6	81 —82
60·5	39·5	80·5—81·5
54·4	45·6	80·5—81·5
47·3	52·7	80 —81
41·9	58·1	79·5—81
34·8	65·2	79 —80·5
28·1	71·9	79 —80
19·3	80·7	79 —80
10·8	89·2	78·5—79
7·3	92·7	78·8—79
0	100	79·5—80

mitgeteilt.

Auch die

Lithiumsalze

der beiden Säuren sind verschieden; das Salz der normalen Säure schmilzt zwischen 210 bis 218° unter Braunfärbung, das Lignocerinsäuresalz ebenfalls unter Braunfärbung bei 189 bis 194°.

α -Bromtetrakosansäure.

Das in der üblichen Weise dargestellte Derivat wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 73·5°.

0·2172 g verbrauchten 11·1 cm³ Lauge vom Index 0·0434.

	Gefunden	Berechnet
Molekulargewicht	450·8	447·4

Tabelle V.

Mischungsschmelzpunkte von α -Bromtetrakosansäure und α -Bromlignocerin-säure.

α -Bromtetrakosansäure	α -Bromlignocerin-säure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	73·5
85·5	14·5	71·5—72
76·8	23·2	70·5—71
65·6	34·4	69·5—70
54·8	45·2	69 —69·5
44·7	55·3	68 —68·5
33·5	66·5	67·5—68
24·9	75·1	67·5—68
19·6	80·4	67 —67·5
14·1	85·9	67 —67·5
8·8	91·2	67 —67·3
4·2	95·8	67 —67·5
0	100	68·5

α -Bromtetrakosansäuremethylester.

Mittels Thionylchlorids dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methylalkohol. Glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 57°.

0·1185 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zusatz von Phenol 0·0596 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	6·6	6·7

Auch von diesem Ester und dem entsprechenden Ester der Bromlignocerinsäure wurde ein Mischungsschmelzpunkt gemacht. Der α -Bromlignocerinsäureester schmilzt, wie weiter oben mitgeteilt wurde, bei 47°. Das Gemisch von zirka 80% dieses Esters mit zirka 20% des Bromtetrakosansäureesters schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 45·5°.

Schließlich seien noch die Mischungsschmelzpunktdaten für Gemische von Lignocerinsäure einerseits und Palmitinsäure, beziehungsweise Stearinsäure und Arachinsäure andererseits mitgeteilt.

Tabelle VI.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Arachinsäure.

Lignocerinsäure	Arachinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·9	9·1	75·5—76
83	17	73 —73·5
76·5	23·5	72 —72·5
70	30	70·5—71·5
64·6	35·4	69 —70
59·2	40·8	68·5—70
50	50	68 —69
45·2	54·8	67·5—68·5
40·6	59·4	67 —68
35·1	64·9	67 —68
30·5	69·5	67·5—68·5
25·3	74·7	68 —68·5
17·9	82·1	68·5—69
10·1	89·9	70·5—71
0	100	75

Kurve der Mischungsschmelzpunkte der normalen α -Bromtetracosäure
(F. P. $73 \cdot 5^\circ$) und der α -Bromlignocerinsäure (F. P. $68 \cdot 5^\circ$).

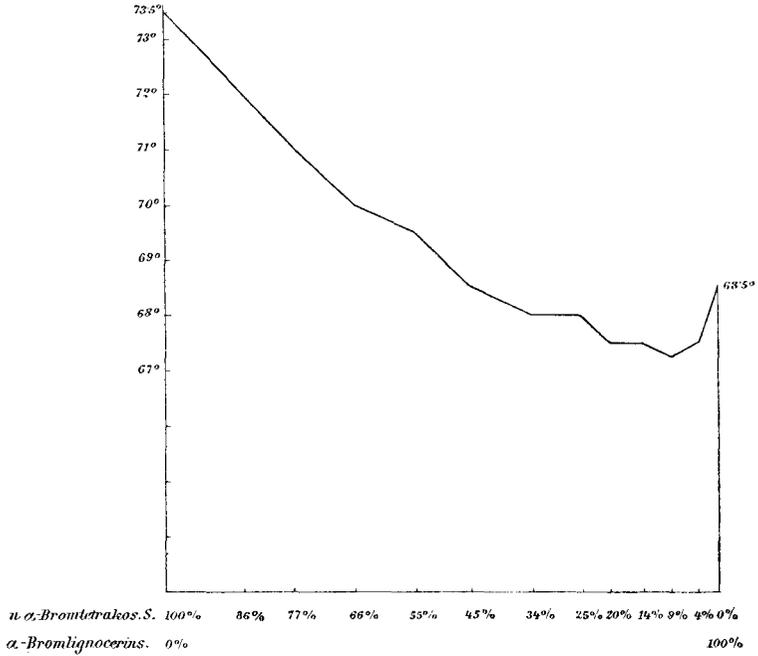


Fig. 5.

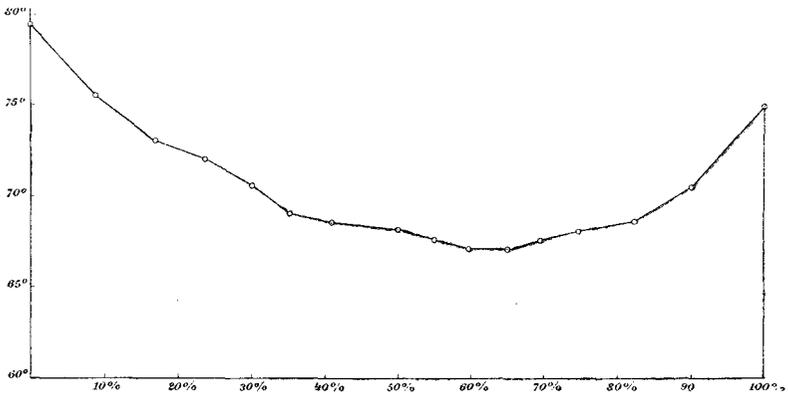


Fig. 6.

Tabelle VII.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Stearinsäure.

Lignocerinsäure	Stearinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·7	9·3	74 —75
88	17	72·5—73
71·1	28·9	70 —71
65·5	34·5	68 —68·5
60·1	39·9	67 —68
55·4	44·6	66·5—67·5
50	50	66 —67·5
44·1	55·9	65·5—67
40·1	59·9	65 —66
35·4	64·6	63·5—64·5
30	70	63 —64
24·3	75·7	63·5—64
16·8	83·2	65·5—66·5
9·2	90·8	66·5—67
0	100	69

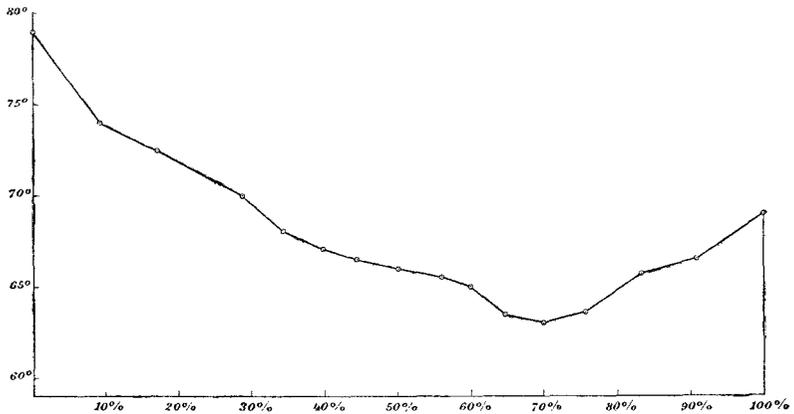


Fig. 7.

Tabelle VIII.

Schmelzpunkte von Gemischen der Lignocerinsäure und Palmitinsäure.

Lignocerinsäure	Palmitinsäure	Schmelzpunkt bei ° C.
in Prozenten		
100	0	79·5—80
90·7	9·3	73·5—74·5
82·9	17·1	71 —72
75·9	24·1	68·5—69
69·5	30·5	67 —68
64·2	35·8	66 —66·5
59·6	40·4	65 —66
50	50	63 —63·5
40	60	58·5—59
35·3	64·7	57·5—58·5
29·9	70·1	57 —57·5
23·4	76·6	56·5—57
17·1	82·9	56·5—57·5
10·1	90·9	58·5—59
0	100	62·5

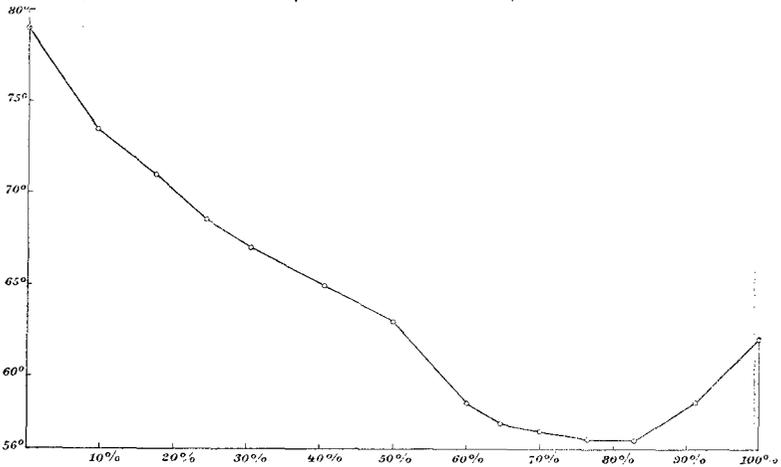


Fig. 8.