

Zur Kenntnis der Montansäure

von

Hans Meyer und Leo Brod.

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

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

Die in den vegetabilen und tierischen Fetten vorkommenden gesättigten Säuren bilden zwei homologe Reihen, deren Kohlenstoffzahl durch die Formeln C_{4n} und C_{4n+2} ausgedrückt werden kann; wenn auch beide Reihen in beiden Reichen gefunden werden, so scheint doch die erstere, die man nach ihrem wichtigsten Vertreter die Palmitinsäurereihe nennen kann, hauptsächlich dem Pflanzenreiche, die zweite, die wir die Stearinsäurereihe nennen wollen, dem Tierreiche anzugehören. Die Vertreter der Palmitinsäurereihe sind:

- $C_{4 \cdot 1}$ Buttersäure,
- $C_{4 \cdot 2}$ Caprylsäure,
- $C_{4 \cdot 3}$ Laurinsäure,
- $C_{4 \cdot 4}$ Palmitinsäure,
- $C_{4 \cdot 5}$ Arachinsäure,
- $C_{4 \cdot 6}$ Lignocerinsäure, Carnaubasäure, Paraffinsäure (?).

Die Vertreter der Stearinsäurereihe:

- $C_{4 \cdot 1+2}$ Capronsäure,
- $C_{4 \cdot 2+2}$ Caprinsäure,
- $C_{4 \cdot 3+2}$ Myristinsäure,
- $C_{4 \cdot 4+2}$ Stearinsäure,
- $C_{4 \cdot 5+2}$ Behensäure,
- $C_{4 \cdot 6+2}$ Cerotinsäure,
- $C_{4 \cdot 7+2}$ Melissinsäure.

Während also von der Stearinsäurereihe sieben Homologe mit Sicherheit bekannt sind, hat die entsprechende Säure der Palmitinsäurereihe, welche 28 Kohlenstoffatome besitzen muß, in der chemischen Literatur noch nicht Bürgerrecht erlangt, obwohl sie schon vor mehr als 50 Jahren aufgefunden worden ist und jetzt in Mengen von mehreren tausend Tonnen jährlich auf den Markt gelangt!

Zum erstenmale wurde die fragliche Säure, welche den Namen »Geocerinsäure« erhielt, von Brückner¹ aus den Braunkohlen von Gerstewitz bei Weißenfels isoliert.

Der Entdecker konnte die Säure freilich nicht in kristallisierter Form erhalten, allein die Beschreibung ihrer Eigenschaften, Analyse der freien Säure und des Bleisalzes, sowie der Schmelzpunkt zeigen klar, daß die Geocerinsäure mit der Montansäure identisch ist, die seither aus den verschiedensten Braunkohlen erhalten worden ist.

Für die Montansäure wurde allerdings von ihren ersten Bearbeitern, Boyen² und Hell,³ die Formel $C_{29}H_{58}O_2$ aufgestellt, welche spätere Forscher⁴ bestätigen zu können glauben, und unter dieser Formel ist sie auch in der Literatur, beziehungsweise in den Lehrbüchern⁵ beschrieben; aber diese Formel ist, wie dies schon Ryan und Dillon,⁶ sowie Easterfield und Taylor⁷ behaupten, und wie wir weiter unten beweisen werden, unrichtig. Die Montansäure hat vielmehr die Formel $C_{28}H_{56}O_2$, und bildet das letzte Glied der Palmitinsäurereihe.

Es mag nun seltsam erscheinen, daß die Formel einer so einfach zusammengesetzten Substanz, die zudem leicht in beliebigen Mengen zugänglich ist, so lange strittig blieb: man muß aber bedenken, daß die einzige Methode, die Formel einer

¹ J. pr., 57, 12 (1852).

² D. R. P., 101373 (1899). — Z. angew., 14, 1111 (1901).

³ Z. angew., 13, 556 (1900).

⁴ Eisenreich, Chem. Revue, 16, 211, (1909). — Marcusson, Chem. Revue, 15, 193 (1909).

⁵ z. B. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, 11, 551.

⁶ Proc. Roy. Dubl. Soc., 12, 202 (1909).

⁷ Soc. C., 2302 (1911).

derartigen Säure zu bestimmen, wie dies schon Lewkowitzsch¹ gelegentlich seiner Untersuchung der Cerotinsäure betont hat, die Titration bildet.

Bei solch hochmolekularen, zudem schwer löslichen Substanzen ist aber die zur Ausführung einer richtigen Titration erforderliche absolute Reinheit recht schwer zu erreichen, weil von der Darstellung her ganz geringe Mengen neutraler Begleiter, wie Salze oder Ester, der Säure hartnäckig anzuhaften pflegen oder während der Reinigung selbst, z. B. durch partielle Veresterung beim Umkrystallisieren aus Alkohol, hineingebracht werden können.

Endlich ist zu betonen, daß die Montansäure, wenn sie auch in mancher Beziehung, z. B. Oxydationsmitteln gegenüber, außerordentlich beständig ist, doch leichter verändert wird, als man anzunehmen geneigt sein könnte. Darauf wird weiter unten noch zurückgekommen werden.

Darstellung und Reinigung der Montansäure.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Montansäure bildet das Montanwachs, das aus dem Bitumen, dem Extrakt der Braunkohle mit Pyridin, Benzin oder anderen Lösungsmitteln, mittels hochgespannten Dampfes gewonnen wird. Die Montansäure bildet den Hauptbestandteil des Montanwachses.

Das käufliche, gereinigte und meist gebleichte Wachs bildet eine weißliche, harte, bei 70° oder auch etwas höher schmelzende, krystallinische Masse. Es wird als Isoliermittel, zu Phonographenwalzen, als vorzügliches Kerzenmaterial und zu Schuhcreme, sowie für viele andere Zwecke benutzt und in Deutschland allein in Mengen von 3000 bis 4000 Tonnen jährlich fabriziert.²

Die Montansäure ist in dem Wachs in wechselnden Mengen enthalten, je nach dem Ausgangsmaterial und vor allem der Darstellungsweise. Das von uns untersuchte Wachs enthielt zirka 90 % Säure, während Hell³ angibt, daß seine Probe fast

¹ Proc. Chem. Soc., 1890, 92.

² Herzog, Chem. Technol. d. org. Vbdgen. Heidelberg, 1912, 25.

³ A. a. O.

ausschließlich aus Säure bestand und Eisenreich¹ 29 % Unverseifbares fand.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Montansäure eine einheitliche Substanz sei, gegebenenfalls ihre Formel festzustellen und sie durch einige Derivate zu charakterisieren.

Je 1 kg Montanwachs wurde in drei Partien verseift. Für jedes Kilo Wachs wurden 3 kg Xylol, 7 l Alkohol und 560 g Ätzkali genommen und die Verseifung durch zehnstündiges Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ausgeführt.

Beim Erkalten bildete sich ein Kuchen, der stark abgepreßt, getrocknet und fein zerrieben wurde.

Da das Kaliumsalz — wie nach unseren Beobachtungen die Alkali, auch die Lithium- und Magnesiumsalze der hochmolekularen Fettsäuren überhaupt — in hochsiedendem Petroläther, Xylol, auch schon in Benzol nicht vollständig unlöslich ist,² konnte eine Extraktion bis zum Verschwinden des Rückstandes aus dem Extraktionsmittel nicht erwartet werden.

Nach 3tägiger Extraktion mit siedendem Benzol war aber ein Minimum der Löslichkeit zu konstatieren. Das Kaliumsalz wurde getrocknet und durch oftmals wiederholtes Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt. Die Säure schmolz dann über Wasser ganz klar und erstarrte strahlighkrystallinisch.

Sie wurde zunächst mehrmals aus Eisessig, dann aus Benzol, dem etwas Eisessig zugesetzt worden war, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt auf 83 bis 84° gestiegen war und der schwache Chlorgehalt, welchen das Rohprodukt zeigte (der offenbar vom Bleichen herrührt), verschwunden war.

Die so gewonnene Säure zeigte in Tetrachlorkohlenstoff die Jodzahl 0·5. Auch gegen Bromeisessig und Permanganatlösung erwies sie sich resistent.

Marcusson¹ gibt an, daß man durch Behandeln mit siedendem Petroläther oxysäureartige Stoffe von der Montan-

¹ A. a. O.

² Und weil, wie weiter unten ausgeführt wird, die Montansäure dabei etwas verändert wird.

säure abtrennen kann. Wir haben gefunden, daß die Montansäure beim andauernden Extrahieren mit bei 20 bis 50° siedendem Petroläther vollkommen in Lösung geht, ohne daß die einzelnen Fraktionen wesentlich voneinander verschieden wären: Die scheinbaren Molekulargewichte waren $456 \cdot 4$, $446 \cdot 4$ und $448 \cdot 4$. Das Ausgangsmaterial hatte das Molekulargewicht 459.

Es wurde nun eine große Reihe von Versuchen unternommen, durch sehr oftmaliges Umkrystallisieren, aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig, dann durch fraktioniertes Fällen der Lithiumsalze, die immer durch Extraktion mit Petroläther gereinigt wurden, zu reinerer Säure zu gelangen. Der Schmelzpunkt stieg dabei auf 85°, aber die Resultate der Molekulargewichtsbestimmung blieben schwankend, waren aber für die einzelnen Fraktionen stets annähernd gleich.¹ (435 bis 460.)

Dann wurde aus den gereinigten Lithiumsalzen mittels Thionylchlorid das Säurechlorid dargestellt. Dabei schieden sich, wie das in solchen Fällen beobachtet wird,² eine kleine Menge von Verunreinigungen in Form schwarzen Harzes ab, das bei der nun folgenden Behandlung mit Methylalkohol ungelöst zurückblieb.

Der entstandene Ester wurde fraktioniert krystallisiert. Der leichtest lösliche Anteil schmolz bei $68 \cdot 5^\circ$ und erwies sich als neutral. Die nächstfolgende Partie schmolz bei 72° , war aber nicht, wie man aus dem höheren Schmelzpunkte hätte schließen können, noch reiner, sondern enthielt nach dem Resultate einer Titration 0·9 % Säure beigemischt, deren Gegenwart, wie das in analogen Fällen auch schon beobachtet worden ist,³ den Schmelzpunkt erhöht.

¹ Häufig fiel die Säure in perlmutterglänzenden weißen Schuppen, doch erwies sich die Hoffnung, daß eine Säure von solchem Aussehen besonders rein sein werde, als trügerisch. Die Titration zeigte vielmehr in solchen Fällen oft ein um 30 Einheiten abweichendes Molekulargewicht. Umgekehrt fehlte in einigen Fällen, wo durch die Titration das Vorliegen reiner Säure konstatiert wurde, dieser Perlmutterglanz. — Siehe dazu Hans Meyer, Brod und Soyka, diese Monatsh., 34 (1913).

² H. Meyer und A. Eckert, Monatsh., 31 (1910), p. 1232.

³ H. Meyer, Monatsh., 28 (1907), p. 36; Blau, Monatsh., 26 (1905), p. 96; Knoevenagel und Mottek, B. 37 (1904), p. 4472.

Es folgten nun wieder nach dem Verseifen des Esters mit Lithiumhydroxyd, da die Molekulargewichtsbestimmungen noch immer nicht befriedigten (es wurden zum Teil sogar über 460 liegende scheinbare Molekulargewichte gefunden), Fraktionierungen des Magnesiumsalzes (das sich bei der Extraktion als in Petroläther beträchtlich löslich erwies) vorgenommen, dann wieder in die Lithiumsalze verwandelt und nochmals verestert. Diesmal blieb bei der Behandlung mit Thionylchlorid kein harziger Rückstand. Die reinste Partie des Esters wurde verseift, in das Lithiumsalz verwandelt, dieses extrahiert, verseift und die Säure aus Eisessig umkristallisiert. Sie fiel jetzt¹ in schönen seidenglänzenden Schuppen aus und zeigte den Schmelzpunkt 86°.

1·0920 g verbrauchten 33·4 cm³ Lauge vom Index 0·0767.

Molekulargewicht: Gefunden 426·2, berechnet für C₂₈H₅₆O₂ 424·4.

Die Säure wurde nun wieder in das Lithiumsalz und den Ester verwandelt, wieder verseift und die ganze Folge der Operationen nochmals wiederholt. Die Säure schmolz wieder bei 86° und zeigte ein unverändertes Molekulargewicht.

0·2171 g verbrauchten 6·75 cm³ Lauge vom Index 0·0756.

Molekulargewicht: Gefunden 425·4.

In analoger Weise wurde die zweite Partie des Esters behandelt, nur wurde dabei eine weitere Serie von Reinigungen eingeschoben und das Lithiumsalz mit Xylol extrahiert.

0·8791 g verbrauchten 26·58 cm³ Lauge vom Index 0·0771.

Molekulargewicht: Gefunden 428·9.

Wenn auch die geschilderte Methode schließlich zum Ziele führte, indem sie eine Montansäure von sehr großer Reinheit, vom richtigen Molekulargewicht und von einem Schmelzpunkte liefert, wie er sonst noch nicht erreicht worden ist,² so war doch das Verfahren äußerst mühselig.

¹ Daß dies allein kein Beweis für die Reinheit der Säure wäre, wurde weiter oben ausgeführt.

² 83 bis 84°, Hell, Z. angew. Ch., 13, 556 (1900).

Wir haben deswegen sehr viele Versuche gemacht, es zu verbessern, auf die nicht näher eingegangen werden soll, weil sie vergeblich waren. Schließlich konnten wir aber doch ein Verfahren ausarbeiten, welches gestattet, nicht zu große Mengen von Montansäure rasch zu reinigen.

15 g rohe Montansäure (scheinbares Molekulargewicht 455) wurden eine Stunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade verrührt. Es trat dabei vollständige Lösung ein. Dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich die Montansäure als dunkelbrauner Kuchen abschied. Nach dem Auswaschen wurde die Masse mit konzentrierter Kalilauge gekocht, dann sehr viel Wasser zugesetzt und mit einer zweiprozentigen Permanganatlösung eine Stunde lang gekocht, der Überschuß des Permanganats mit Bisulfit und Schwefelsäure zerstört, die Montansäure über Wasser umgeschmolzen und aus Eisessig zweimal umkrystallisiert.

0·8945 g Säure verbrauchten 28 cm³ Lauge vom Index 0·0744.

Molekulargewicht: Gefunden 429·3.

Größere Mengen Säuren lassen sich nach diesem Verfahren nicht so leicht reinigen; man muß dann, um die neutralen Verunreinigungen völlig zu entfernen, noch einmal im Wege über das Chlorid verestern.

Die Verseifung des Esters hat aber besser, als wir früher angegeben haben, mit Säure zu geschehen, da die Entfernung der letzten Spuren von Alkalisalz, wenn man mit Laugen verseift, sehr mühsam ist und damit die Erlangung richtiger Zahlen bei der Titration außerordentlich erschwert wird.

Überhaupt haben unsere zahlreichen Fraktionierungen ergeben, daß die Montansäure nicht ein Gemisch verschiedener Säuren ist, sondern daß schon das Rohprodukt im wesentlichen einheitlich ist, aber kleine Mengen von Verunreinigungen, wie Reste von Lösungsmitteln, von Salzen oder von Ester (der sich zudem, wie bei anderen hochmolekularen Fettsäuren auch schon beobachtet wurde,¹ beim Umkrystallisieren aus Alkohol leicht in geringen Mengen bildet) hartnäckig festhält. Durch

¹ H. Meyer und A. Eckert, Monatsh., 31, 1232 (1910).

diese neutralen Verunreinigungen wird aber begreiflicherweise das Resultat der Titration sehr merklich beeinflußt.

Die saure Verseifung des Montansäureesters wird am besten folgendermaßen ausgeführt: Der Ester wird in Eisessig gelöst und konzentrierte Salzsäure zu der kochenden Lösung zufließen gelassen, bis Trübung eintritt. Bei längerem Kochen verschwindet diese Trübung wieder, weil die freie Montansäure leichter in der wäßrigen Essigsäure löslich ist als der Ester. In dem Maße, als Ester verseift wird, kann man daher weitere Mengen von Salzsäure, immer bis zum Auftreten der Trübung, zusetzen.

Nach dreistündigem Kochen ist die Verseifung sicher beendet. Man gießt in Wasser, kocht mit frischen Wassermengen aus, kristallisiert aus Eisessig um, trocknet und titriert.

1·0607 g verbrauchten 26·5 cm^3 Lauge vom Index 0·0927.

Molekulargewicht: 431·7.

Um die letzten Spuren Lösungsmittel aus der Montansäure zu entfernen, haben wir anfangs bei relativ hoher Temperatur getrocknet. Dabei haben wir die Beobachtung gemacht, daß die Montansäure durchaus nicht so stabil gegen Hitze ist, als wir uns anzunehmen berechtigt glaubten.

Erwärmen auf 100° verträgt die Säure allerdings noch ganz gut, und wir haben daher unsere Proben immer so getrocknet. Daß dies zulässig ist, zeigt der folgende Versuch:

Eine Säure vom Molekulargewicht 430 wurde 10 Stunden lang auf 100° erhitzt und hierauf titriert.

0·6240 g verbrauchten 19·48 cm^3 Lauge vom Index 0·0739.

Molekulargewicht: Gefunden 433·4.

Nun wurde dieselbe Säure vom Molekulargewicht 430 3 Viertelstunden lang auf 160 bis 180° erhitzt. Dabei bräunte sie sich stark und die Titration zeigte, daß eine Veränderung der Substanz stattgefunden hat.

0·9064 g verbrauchten 18·4 cm^3 Lauge vom Index 0·09012.

Molekulargewicht: Gefunden 546·6.

Um zu untersuchen, ob die Säure beim Erhitzen Kohlendioxyd abspalte, haben wir sie 1 Viertelstunde lang in einem

Strome kohlenstofffreier Luft auf 200° erhitzt und den Luftstrom nach dem Passieren der Säure durch Barytwasser hindurch treten lassen. Es trat starke Abscheidung von Bariumcarbonat ein.

Dann wurde der gleiche Versuch mit einer gewogenen Menge Säure (1·9146 g) gemacht und 6 Stunden lang auf 300° erhitzt. Der vorgelegte Kaliapparat hatte in dieser Zeit um 0·1017 g an Gewicht zugenommen. Nach weiterem zwölfstündigen Erhitzen auf 300° wurde die zurückgebliebene braune Masse in Alkohol gelöst und mit Lithionlauge digeriert. Das entstandene Lithiumsalz wurde mit trockenem Benzol extrahiert und ebenso der aus der alkoholischen Lithionlauge nach dem Fällen mit Wasser erhaltene Niederschlag.

Der Rückstand der Benzollösung war aschefrei, braun und amorph. Er schmolz zwischen 70 und 80°. Eine orientierende Verbrennung ergab nachfolgende Zahlen:

0·1092 g lieferten 0·3288 g Kohlendioxyd und 0·1445 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	82·1
H	14·7.

Das sind annähernd die Zahlen, welche ein Montansäureketon verlangen würde, nämlich C = 84 % und H = 14 %.

Nun haben Robertson¹ sowie Easterfield und Taylor² gezeigt, daß bei der Destillation höherer Fettsäuren, wie der Stearinsäure, auch der Ölsäure usf. die entsprechenden Ketone entstehen, und die beiden Letztgenannten haben speziell gefunden, daß diese Ketonbildung durch die Gegenwart von Metallen, namentlich Eisen, katalytisch beschleunigt wird.

Easterfield und Taylor haben auf diese Weise unter anderem auch das Montanon als eine bei 97° schmelzende Substanz erhalten. Diese Montanonarstellung ist sogar Gegenstand einer Patentanmeldung.³ Danach wird die Säure mit

¹ Trans. New Zealand Inst., — (1904).

² Soc., XCIX, 2298 (1911).

³ D. R. P. Anm. 16885 (1912).

$\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes an Gußeisendrehspänen durch 3 bis 4 Stunden auf 300 bis 360° erhitzt. Der Rückstand enthält dann 80% des Ketons, der Rest wird von Kohlenwasserstoffen gebildet.

Da nach Easterfield und Taylor derartige Ketonbildungen auch bei Abwesenheit von Eisen, von den freien Fettsäuren und ihren Salzen, z. B. den Calcium- und Magnesiumsalzen, wenn auch in geringem Maßstabe beobachtet werden, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß diese Reaktion die Hauptursache ist, weshalb auch die Extraktion der Montansäuresalze mit hochsiedenden Lösungsmitteln nicht recht zu einer Reinigung führt: es werden eben immer neue Mengen der Zersetzungsprodukte gebildet.¹

Nachdem alle diese Umstände erkannt worden waren, war es uns nicht mehr schwer, Montansäure in reiner Form in beliebigen Mengen, und zwar gleichermaßen aus allen Fraktionen des Ausgangsmaterials zu erhalten.

Wir haben aus verschiedenen Partien von Montansäure die nachfolgenden Derivate dargestellt, die stets vollkommen gleiche Konstanten zeigten und bei richtig ausgeführter (saurer) Verseifung direkt Montansäure vom erwarteten Molekulargewicht lieferten.

Montansäuremethylester.

Aus der Säure mittels Thionylchlorid. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Methylalkohol und Petroläther umkrystallisierten Esters liegt konstant bei 68·5°. Er bildet seidenglänzende, farblose Schuppen, schwer löslich in heißem Methylalkohol, leicht in hochsiedendem Petroläther.

Die Methoxylbestimmung wurde unter Zusatz von Phenol ausgeführt.

0·2781 g gaben 0·1457 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
CH ₃ O	6·9	7·1

¹ Siehe hierzu auch Hans Meyer, Brod und Soyka, Diese Monatshefte (1913).

Montansäurechlorid.

Das in üblicher Weise mittels Thionylchlorids dargestellte Chlorid wurde nach dem Abpressen auf Ton aus trockenem Benzol und dann aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei $67\cdot5$ bis $68\cdot5^\circ$ konstant blieb. In Äther und niedrigsiedendem Petroläther ist es schwer, in hochsiedendem Petroläther und in Benzol leicht löslich. Es bildet eine weiße, blättrige Krystallmasse.

0·5337 g gaben nach Piria-Schiff 0·1632 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}OCl$
Cl.....	7·6	8·0

Montansäureamid.

Das Chlorid wurde geschmolzen und unter Rühren in gekühltes konzentriertes Ammoniak einfließen gelassen. Es wurde nun unter weiterem Rühren längere Zeit in der Kälte belassen, dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Dann wurde es bis zur Schmelzpunkt Konstanz — 112° — aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet ein weißes krystallinisches Pulver, schwer löslich in Aceton und hochsiedendem Petroläther, etwas leichter in Alkohol.

0·3433 g gaben $10\cdot9\text{ cm}^3$ Stickstoff bei 736 mm b und 17° .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{57}ON$
N.....	3·5	3·3

Die Montansäure ist keinesfalls die normale Fettsäure mit 28 Kohlenstoffatomen, ebensowenig wie unter den bekannten Fettsäuren mit 24 Kohlenstoffatomen, die in der Natur gefunden werden, sich die normale Säure findet.

Das geht sowohl aus ihrem Schmelzpunkt, den wir mit 86° bestimmt haben, als auch aus dem Verhalten ihres Monobromderivates hervor, das für eine α -Bromfettsäure normaler Struktur eine unwahrscheinlich große Beweglichkeit des Halogens besitzt.

Wir haben die Brommontansäure und aus ihr einige weitere Derivate dargestellt um zu zeigen, daß man aus ihr wieder nur ausschließlich die Säure mit 28 C-Atomen erhält. Die bromierte Säure selbst gab auch vorzüglich stimmende Analysenresultate.

Brommontansäure.

Je 6 g Montansäure verschiedener Darstellung wurden zur Gewichtskonstanz getrocknet, gepulvert und mit 0.5 g trockenen roten Phosphors innig verrieben. Dann wurden unter Rückfluß und unter Abschluß von Feuchtigkeit nach und nach 25 g Brom einfließen lassen und 6 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade digeriert. Wenn man die ersten Tropfen Brom zufließen läßt, treten, wie man das beim Bromieren der hochmolekularen Fettsäuren meist beobachtet, an den Kolbenwandungen schöne Krystalle des Säurebromids auf, die beim weiteren Erhitzen herunterschmelzen.

Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt wurde wiederholt aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. Die α -Brommontansäure bildet weiße Schuppen, die sich in heißem Alkohol und hochsiedendem Petroläther leicht, in Eisessig schwerer lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 77° .

0.5281 g gaben 0.1943 g Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}O_2Br$
Br	15.7	15.9

1.0020 g verbrauchten 20.8 cm³ Lauge vom Index 0.0955.

Molekulargewicht: Gefunden 504.4, berechnet 503.4.

Als die so neutralisierte Substanz mit einem Überschuß alkoholischer Lauge einige Zeit auf dem Wasserbade weiter

erwärmt wurde, trat wieder Entfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins ein. Dies konnte entweder dadurch bedingt sein, daß die Brommontansäure Bromwasserstoff abgespalten hatte und in eine ungesättigte Säure übergegangen war oder daß sie sich in die Oxy-, beziehungsweise Äthoxysäure verwandelt hatte.

Um dies zu entscheiden, dampften wir den Alkohol ab. Das zurückbleibende Kaliumsalz war gegen Permanganat beständig, ebenso wie übrigens die alkoholische Lösung selbst. Es war also keine ungesättigte Säure entstanden.

Das Salz wurde nun mit Salzsäure zersetzt und unter Phenolzusatz eine qualitative Prüfung auf Äthoxyl vorgenommen. Diese fiel positiv aus.

Um die offenbar entstandene

Äthoxymontansäure

kennen zu lernen, gingen wir folgendermaßen vor.

Zwei Atome Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit einem Mol Brommontansäure versetzt und durch 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Kolbeninhalt in siedendes, schwefelsäurehaltendes Wasser gegossen. Die abgeschiedene Äthoxysäure wurde wiederholt über Wasser umgeschmolzen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz war nunmehr vollkommen halogenfrei und bildete weiße Schüppchen vom Schmelzpunkt 71 bis 72°. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol, Petroläther und Eisessig.

0·4437 g gaben 0·2164 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{55}O_2C_9H_5O$
C_2H_5O	9·4	9·6

Nun wurde untersucht, ob der Ersatz des Broms durch Äthoxyl beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge unter den Umständen, wie sie bei dem ersten Versuche herrschten, quantitativ sei.

0·9195 g trockener Brommontansäure wurden titriert. Sie verbrauchten hierzu genau die berechnete Menge Lauge. Nun

wurden einige weitere Kubikzentimeter Lauge zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die rote Farbe der mit Phenolphthalein versetzten Lösung verschwunden war. Das war innerhalb einiger Minuten der Fall. Jetzt wurde wieder alkoholische Lauge zugesetzt, wieder erwärmt usf. Die »verzögerte Titration« nahm im gleichen Tempo ihren Fortgang, bis fast die theoretische Menge Lauge (Index: 0·1109), 32·1 cm^3 statt 32·9 cm^3 , verbraucht war. Wurden jetzt weitere wenige Tropfen Lauge zugesetzt, so verschwand die Färbung auch nach weiterem sechsständigem Kochen nicht mehr.

Die Flüssigkeit wurde nun angesäuert und die entstandene Äthoxysäure isoliert. Sie war sofort ganz rein und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 71 bis 72°.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge wird also in der Brommontansäure das Halogen leicht und quantitativ gegen Äthoxyl ausgetauscht. Dagegen gelang es uns nicht, auch nicht durch vielständiges Kochen, an Stelle des Broms — bei Anwendung einer nur 25 % Alkohol enthaltenden Lauge — die entsprechende Oxysäure zu erhalten. Die Brommontansäure blieb vielmehr unter diesen Umständen im wesentlichen unverändert.

Während so die Brommontansäure gegen alkoholisches Kali sehr wenig beständig ist, verträgt sie Kochen mit mineral-säurehaltendem Alkohol. Man kann so den Brommontansäure-Äthylester erzeugen, wenn man das bei der Darstellung der Brommontansäure erhaltene rohe Brommontansäurebromid, nachdem man durch einen trockenen Kohlendioxyd-Luftstrom die Hauptmenge des überschüssigen Broms verjagt hat, mit abgekühltem Alkohol übergießt und zur Beendigung der Reaktion noch kurze Zeit erhitzt. Der in der Kälte ausgeschiedene Ester wird solange aus Alkohol umkrystallisiert, bis die Mutterlaugen farblos ablaufen. Der Ester bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, die in Petroläther auch in der Kälte sehr leicht löslich sind.

0·3808 g gaben 0·1612 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
	$C_{28}H_{34}BrOOC_2H_5$	$C_{28}H_{34}BrOOC_2H_5$
C_2H_5O	8·1	8·5

In verschiedener Weise variierte Versuche, aus der Brommontansäure oder ihrem Ester die entsprechende ungesättigte Säure darzustellen, führten nicht zum Ziele.

Reduktion der Brommontansäure.

Die Brommontansäure wurde mit Zinkpulver in Eisessig gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure durch 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde filtriert, mit Wasser und hierauf mit konzentrierter Salzsäure digeriert, um eventuell gebildetes Zinksalz zu zerlegen und endlich wiederholt mit Wasser umgeschmolzen. Dann wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiert und so die Montansäure bereits rein in Form perlmutterglänzender Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 85° .

1·0097 g verbrauchten $26\cdot2\text{ cm}^3$ Lauge vom Index 0·0890.

Molekulargewicht: Gefunden 433, berechnet 424.

Wir haben verschiedene Versuche unternommen, um die Montansäure zu bekannten Spaltungsprodukten abzubauen, aber bis jetzt erfolglos. Wir haben auch die Untersuchung der anderen Bestandteile des Montanwachses begonnen und hoffen, über unsere Resultate bald berichten zu können.
