

# Über die Darstellung des Stearolaktons

Von

Alfred Blumenstock

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1925)

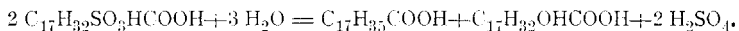
Bei den Versuchen, reines Stearolakton darzustellen, hat es sich gezeigt, daß die Literaturangaben hierzu unzureichend sind und stellenweise widerspruchsvoll, da es den Autoren nicht so sehr daran gelegen war, gerade das Stearolakton einwandfrei zu identifizieren, als vielmehr aus dem Ausgangsmaterial, der technischen Ölsäure, feste Produkte zu gewinnen, die sich eventuell für technische Zwecke (Kerzenmaterial) verwenden ließen.

Der folgende Überblick aus der diesbezüglichen Literatur zeigt, daß die Darstellungsweisen in großen Zügen aus zwei Methoden bestehen: 1. Der Einwirkung von Schwefelsäure und 2. der Einwirkung von Chlorzink auf Ölsäure.

## Historischer Teil.

Der erste, der die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure untersuchte, war Fremy im Jahre 1836.<sup>1</sup> Aus dem Einwirkungsprodukt ergab sich eine Säure, die er Hydromargaritinsäure nannte, die sich aber dann später<sup>2</sup> als Oxystearinsäure erwies. Nach Fremy entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure »acides sulfomargarique« und »sulfo oleique«, welche durch Kochen mit Wasser in »acides métamargarique« (50° Schmelzpunkt), »hydromargarique« (Schmelzpunkt 60°) und einer von ihm »hydromargaritique« benannten Säure (Schmelzpunkt 68°) und in zwei flüssige Metaölsäuren (acides métaoleique) und Hydroölsäuren (hydrooleique) zerlegt werden.

Im Jahre 1882 erschien eine Arbeit von Armand Müller-Jakobs<sup>3</sup> in Moskau, der Schwefelsäure auf Ölsäure einwirken ließ und die so erhaltene Sulfosäure der Ölsäure mit Wasser kochte. Den Reaktionsvorgang formulierte er folgendermaßen:



Beim Abkühlen des Säuregemenges krystallisierte feste Fettsäure aus, die als Kerzenmaterial brauchbar war. Er glaubt, daß sich Stearinsäure und Oxyölsäure gebildet haben, während L. Liechti und W. Suida<sup>4</sup> annahmen, daß sich bei dieser Reaktion nur Oxyölsäure bildet. Dieselben Autoren sind auch der Meinung, daß die Entstehung der Oxyäure nicht durch Oxydation mittels Schwefelsäure erfolgt, sondern daß eine direkte Anlagerung von Schwefelsäure eintritt.

---

1) Ann. Chem., 19, 296; 20, 50; 33, 10, 15.

2) Vgl. K. Hell u. J. Sadomsky, B. 24, 2393 (1891).

3) Ber., 15, 548 (1882).

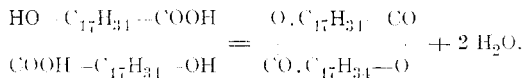
4) Ber., 16, 2453 (1883).

A. Ssabanejew<sup>1</sup> läßt Schwefelsäure auf Ölsäure im Verhältnis von 1:1 Mol einwirken, bekommt ebenfalls ein festes Produkt und gelangt zu dem Ergebnis, daß von dem Einwirkungsprodukt 20<sub>0</sub> als Sulfoverbindung erhalten, 70<sub>0</sub> Oxystearinsäure gebildet wird, und 7 bis 15<sub>0</sub> unverändert bleiben.

Die ersten, die den Vorgang genauer studiert haben, sind Michael, Konstantin und Alexander Saytzeff.<sup>2</sup>

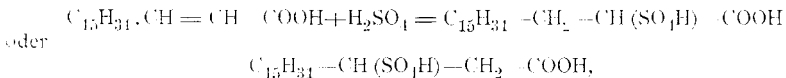
Aus 100 g durch Verseifung von Mandelöl gewonnener und über das Bleisalz gereinigter Ölsäure und 35 g Schwefelsäure von 66° Baumé wird nach einfüggem Stehen in der Kälte und Zerlegung des Produktes mit Wasser neben Anhydriden Oxystearinsäure erhalten, die aus Äther umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 83 bis 85° zeigt. (Ssabanejew gibt einen Schmelzpunkt von 79° an.) Außerdem wird nach zwölfstündigem Erhitzen von Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure im Bombenrohr ein farbloser Sirup erhalten, der dieselbe Zusammensetzung wie die Ölsäure hat. Er löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und ist nur in Äther löslich, besitzt keine sauren Eigenschaften und addiert kein Brom.

Die Saytzeffs nehmen an, daß es ein nach folgender Reaktion entstandenes Anhydrid ist:



Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Oxystearinsäure wird ein sirupartiges Anhydrid neben zwei anderen Jod addierenden, also ungesättigten Anhydriden gewonnen. Für die Ölsäure wird eine  $\beta$ -7-Doppelbindung angenommen.

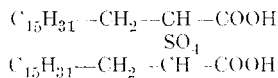
Der nächste, der eine umfassendere Arbeit über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Ölsäure ausgeführt hat, ist Geitel.<sup>3</sup> Nach ihm geht die Reaktion folgendermaßen vor sich:



welche Verbindung durch Kochen mit Wasser leicht in  $\alpha$ -, beziehungsweise  $\beta$ -Oxystearinsäure übergeführt wird. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure verwendet Geitel 282 g auf 0° abgekühlte Ölsäure und 98 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.836, welche er langsam unter Umrühren und Abkühlen einträgt. Nach dem Zusatz von Wasser und längerem Stehen schieden sich silberglänzende Krystalle aus, die sich als Oxystearinsäure erwiesen. Die erhaltene Masse war schwefelhaltig und löslich in Alkohol. Eine heiße alkoholische Lösung füllte Geitel in drei Fraktionen mit Wasser und erhielt für diese folgende Schmelzpunkte:

I. Fraktion:	46 bis 48°	enthaltend	23.8 <sub>0</sub> „ Ölsäure	berechnet aus der Jodzahl				
II.	43 » 44	»	30.8	»	»	»	»	»
III.	36 » 38	»	37.2	»	»	»	»	»

während in der Mutterlauge hauptsächlich Stearinschwefelsäure gelöst blieb. Er erklärt sich die Abscheidung dieser Krystalle dadurch, daß sich in dem durch die verdünnte Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemisch neben der Ölsäure auch  $\alpha$ -Oxystearinsäure und  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure befinden, die wahrscheinlich und besonders bei hoher Temperatur einen neutralen Distearinschwefelsäureester von der Formel:



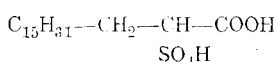
<sup>1</sup> Ber., 19, 239 (1886).

<sup>2</sup> J. pr. Ch., 35, 369—390 (1887).

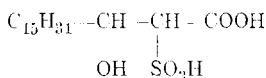
<sup>3</sup> Ebenda, 37, 53 (1888).

bilden. Den Körper rein darzustellen gelang nicht, da noch immer Stearinschwefelsäure beigemischt war. Geitel glaubt auch, daß die abgeschiedenen Krystalle durch längeres Stehenlassen eine Spaltung in Schwefelsäure und Oxystearinsäure erleiden.

Die  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure erhält er, indem er ein frisch bereitetes Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf Ölsäure mit eiskalter Glaubersalzlösung von der überschüssigen Schwefelsäure befreit, in Äther auflöst und diese Lösung mit Wasser ausschüttelt. Es ist eine braune, zähe Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Äther, die, wenn sie wasserfrei längere Zeit stehen bleibt, weiße, sich als  $\alpha$ -Oxystearinsäure erweisende Krystalle ausscheidet und der Geitel die Formel



oder nach Ssabanejew die Formel



zuschreibt.

$\alpha$ -Oxystearinsäure erhält er auch durch Zersetzung der  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure (oder eines ihrer Salze) bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren. Sie ist aber nie rein, sondern stets mit einem in Alkohol schwer löslichen Anhydrid gemischt, von dem man sie durch wiederholtes Umkrystallisieren befreien muß, Schmelzpunkt 81 bis 81.5°, löslich in Alkohol und Äther. In der ursprünglichen Stearinschwefelsäure fand er auch eine kleine Menge einer  $\beta$ -Stearinschwefelsäure, welche durch Kochen mit verdünnten Säuren in  $\beta$ -Oxystearinsäure übergeht. Die Reindarstellung gelang nicht. Durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oxystearinsäure auf 200° erhält er einen braunen Sirup, dessen Säurezahl von 186.6 auf 71.3 gefallen war. Er neutralisiert dann genau die noch vorhandene Säure und schüttelt die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung mit Petroläther aus, wodurch er eine zähe braune Masse erhielt, welche neutral reagierte. Es war also ein Anhydrid. Aus den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure gelang es ihm auch nach Neutralisieren und Ausschütteln der alkoholischen Lösung mit Petroläther neben obigem zähen Anhydrid durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol ein zweites festes Anhydrid in feinen, weißen Krystallblättchen zu bekommen. Diese hatten einen Schmelzpunkt von 47° bis 48° und waren in Alkohol, Äther und Petroläther löslich, in Alkalien nur beim Kochen. Mit Acetylchlorid behandelt zum Nachweis etwa vorhandener Hydroxylgruppen trat keine Salzsäureentwicklung ein. Die Jodzahl war 0.

Er stellt noch die oxystearinsäuren Ca- und Ba-Salze dar, welche sich unter Aufnahme von Wasser bilden; zersetzt man aber solche Salze durch Säuren, so scheidet sich nicht, wie man vermuten sollte, die entsprechende Säure ab, sondern man erhält wieder das ursprüngliche Anhydrid, weshalb er obiges Salz als  $\gamma$ -Oxyverbindung und das obige feste Anhydrid als Lakton der  $\gamma$ -Oxystearinsäure auffaßt.

Im Jahre 1888 fand A. Saytzeff<sup>1</sup> neben der gewöhnlichen Ölsäure auch eine isomere Ölsäure, von ihm feste Ölsäure genannt. Diese letztere erhält er durch Destillation von Oxystearinsäure (100 bis 150 mm, 280 bis 300°). Die Fraktion bis 285° gibt nach Umschmelzen einen beträchtlichen Anteil von Oxystearinsäure, die Fraktion 285 bis 300° besteht hauptsächlich aus der festen und der gewöhnlichen Ölsäure. Er isoliert die feste Ölsäure von der Oxystearinsäure, indem er von der ganzen Fraktion das Zinksalz bildet. Nur das Zinksalz der Ölsäure geht dabei in Lösung. Er erklärt sich die Bildung der Isomeren der Ölsäure theoretisch daraus, daß er die Oxystearinsäure als  $\beta$ -Oxystearinsäure auffaßt. Dadurch wird sowohl die Neigung dieser Säure, leicht Wasser abzuspalten, als auch ihre Fähigkeit, zwei isomere Ölsäuren mit  $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Doppelbindung zu geben, verständlich.

<sup>1</sup> J. pr. Ch., 37, 269 (1888).

Der Schmelzpunkt der neuen Säure ist 44 bis 45°, löslich in Äther und Alkohol. Saytzeff will auch durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf feste Ölsäure zwei verschiedene Oxystearinsäuren bekommen haben, die ein Beweis seiner Anschauung wären.

In Frankreich arbeitete I. David an der industriellen Umwandlung von Oleinsäure in Stearolakton und Monooxystearinsäure.<sup>1</sup> Beim Mischen von Schwefelsäure und Olein, das auf 0° abgekühlt ist, entstehen nach ihm  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stearinschwefelsäuren.

Beim Zusatz von Wasser, unter Vermeidung von Temperaturerhöhungen findet die Abscheidung einer Ölschicht statt, welche aus 50% unzersetzter Sulfo- säure und aus 50%  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Oxystearinsäure besteht.

Setzt man nach Abscheidung des ersten sauren Wassers von neuem Wasser zu, so löst sich das Öl vollkommen auf und aus der Flüssigkeit scheiden sich bei 4 bis 5° zirka 18 bis 20% Stearolakton aus. Nach Kochen der zurückbleibenden Flüssigkeit scheiden sich später wieder die Krystalle der Oxystearinsäure aus. Wenn man aber die Flüssigkeit nicht kocht, sondern stehen läßt, bekommt man wieder Stearolakton. So will er schließlich eine Ausbeute von 50% an Stearolakton erhalten haben. Lewkowitzsch<sup>2</sup> kommt ungefähr zu denselben Ergebnissen wie Saytzeff. Er stößt auf ein Anhydrid von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{34}O_2$ , dem er die Formel eines Laktons der  $\gamma$ -Oxystearinsäure gibt.

Der Autor meint, daß sich durch Anlagerung der Schwefelsäure nicht eine, sondern zwei isomere Sulfo-oxystearinsäuren bilden, die durch Wasser in die entsprechenden Oxystearinsäuren zerlegt werden und zwar schon beim bloßen Liegen an der Luft, wobei sich die gebildeten Oxysäuren weiter teils unmittelbar, teils erst beim Kochen mit Wasser in ihr Laktone umwandeln. Auch hier wird also die entstandene Oxystearinsäure teilweise in Stearolakton verwandelt, das bei der nun folgenden Destillation unverändert übergeht, während die Oxystearinsäure dabei zum größten Teil in Ölsäure und Isoölsäure übergeführt wird.<sup>3</sup> Er glaubt, daß die  $\gamma$ -Hydrooxystearinsäure eine  $\beta$ -Oxysäure ist und gibt auch für die Ölsäure  $\beta$ -,  $\gamma$ - und für die Isoölsäure  $\alpha$ -,  $\beta$ -Doppelbindung an.

Auf Grund einer Untersuchung über die Wanderung der Doppelbindung in der Ölsäure beschreiben A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff<sup>4</sup> die von ihnen gefundenen Produkte, und zwar:

1. Oxystearinsäure, erhalten aus Sulfoölsäure, zeigte die Konstitution einer 1, 10-Oxystearinsäure ( $\beta$ -Oxystearinsäure nach Saytzeff).
2. Eine 1, 11-Oxystearinsäure ( $\alpha$ -Oxystearinsäure nach Geitel).
3. Ein Stearolakton, welches nach der Schmidt'schen Methode dargestellt und für das die Konstitution eines 1, 4-Laktone angenommen wurde. Bei der Ölsäure wird die Doppelbindung in der Mitte vermutet.

In einer späteren Arbeit<sup>5</sup> sagen dieselben Autoren, daß nicht nur  $\beta$ -,  $\gamma$  ungesättigte Säuren die entsprechenden Laktone bilden, sondern daß dieser Vorgang sich auch bei den anderen Doppelbindungen, z. B. zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoff abspielen kann. Dasselbe gilt auch für die entsprechenden Oxysäuren. Shukoff ist der erste, der bei der Ölsäure die Doppelbindung zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoff annimmt im Gegensatz zu den übrigen Autoren, die die Ölsäure als  $\beta$ -,  $\gamma$  ungesättigte Säure auffassen. Die Shukoff'sche Annahme hat in die gebräuchlichen Lehrbücher der organischen Chemie Eingang gefunden. Dagegen wird bei Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten (5. Auflage, 1908), eine  $\beta$ -,  $\gamma$ -Doppelbindung angenommen.

<sup>1</sup> C. r. d. l'Acad. de sciences, 124, 466 (1897).

<sup>2</sup> Chemisches Zentralblatt, 1897, II., 184 (J. soc. Chem.-Ind., 16, 389--95).

<sup>3</sup> Nach Heft, Techn. der Fette u. Öle. Bd. III.

<sup>4</sup> J. pr. Ch., 67, 414 (1903).

<sup>5</sup> Chemisches Zentralblatt, 1908, II., 1414 (Journ. russ. phys.-chem. Ges., 40, 830--39).

Auch Alfred Eckert und Ottokar Halla<sup>1</sup> untersuchten die Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure und nehmen an, daß durch Verschiebung der Doppelbindung  $\beta$   $\gamma$  ungesättigte Säuren entstehen, die dann durch Schwefelsäure in die  $\gamma$ -Laktone umgewandelt werden.

Es wäre noch ein Verfahren des Amerikaners Grey<sup>2</sup> anzuführen, der die Ölsäure mit der doppelten Menge eines Petroläthers von nicht zu hohem Siedepunkt behandelt und diese Lösung bei 45° C mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die angesäuerte Masse wird dann mit Wasserdampf destilliert, wobei er 50%<sub>0</sub> Oxystearinsäure erhält. Der in der abgekühlten Petrolätherlösung gebliebene Anteil soll Stearolaktone und die unveränderte Ölsäure enthalten.

Alle diese Verfahren beruhen auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure. Auf der Herstellung von Kondensationsprodukten beruht das Verfahren von Schmidt.<sup>3</sup> Nach ihm werden zehn Teile Ölsäure mit einem Teil Zinkchlorid auf 185° erhitzt; erstarrt eine Probe des Reaktionsproduktes nach ihrem Zersetzen mit Salzsäure beim Erkalten, so wird die Reaktion unterbrochen und das erhaltene Reaktionsgemisch durch wiederholtes Kochen mit Salzsäure und nachheriges Auswaschen mit Wasser gereinigt. So erhält man ein Fettgemisch, das sich nach Benedikt nach dem von ihm gefundenen Analysenresultat aus 8%<sub>0</sub> flüssigen Anhydriden, 28%<sub>0</sub> Stearolaktone,<sup>4</sup> 40%<sub>0</sub> Ölsäure und Isoölsäure, 28%<sub>0</sub> Hydroxy-stearinsäure und 2%<sub>0</sub> gesättigten Fettsäuren zusammensetzt.

Wird das nach den Schmidt'schen Angaben erhaltene Rohprodukt mit überhitztem Wasserdampf destilliert und das Destillat abgeprobt, so erhält man in der Hauptmenge Kerzenmaterial, bestehend aus Stearolaktone und Isoölsäure. Die Untersuchung des rohen Destillates ergab für dasselbe die Zusammensetzung von 43·3%<sub>0</sub> Ölsäure und Isoölsäure, 31%<sub>0</sub> Stearolaktone, 12%<sub>0</sub> gesättigte Fettsäuren und 13·6%<sub>0</sub> Unverseifbarem.

Durch Kalt- und Warmpressen erhält man aus dem Destillat eine Kerzenmasse, die sich aus 75·8%<sub>0</sub> Stearolaktone, 15·7%<sub>0</sub> Isoölsäure und 8·5%<sub>0</sub> gesättigten Fettsäuren zusammensetzt.

Auch Benedikt nimmt, wie schon erwähnt, für die Ölsäure eine  $\beta$ ,  $\gamma$ -Doppelbindung an. Es bilden sich also auch hier zwei Chlorzinkadditionsprodukte (gerade wie sich zwei Oleinschwefelsäuren bilden). Dieselben zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäure und Zinkchlorid. Es ist nach Benedikt dieselbe Oxystearinsäure, die Geitel aus dem Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Ölsäure erhalten hat. Die eine geht unter Wasseraustritt sofort in Stearolaktone über, weshalb sie als eine  $\gamma$ -Oxystearinsäure anzusehen ist. Der zweiten Oxystearinsäure käme dann die Formel einer  $\beta$ -Oxystearinsäure zu.

## Präparativer Teil.

Die Versuche zur Darstellung des Stearolaktone wurde anfangs nach der Vorschrift von Shukoff und Schestakoff unternommen. Leider stand mir die betreffende Originalabhandlung nicht zur Verfügung, sondern nur das Referat darüber im Chem. Zentralblatt.<sup>5</sup>

Die technische Ölsäure, die für die eigenen Versuche verwendet wurde, stammte teilweise von der »Öl- und Fett-A.-G., Wien«

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 34, 1815 (1913).

<sup>2</sup> Aus Hefter, Techn. d. Fette u. Öle. Bd. III.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 11, 71 (1890). R. Benedikt: Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren.

<sup>4</sup> Shukoff (I. pr. Ch., 67, 414, 1903) erhält bei einer Überprüfung nie mehr als 8 bis 9%<sub>0</sub>.

<sup>5</sup> Chem. Zentralbl., 1903, I, 825; Journ. russ. phys.-chem. Ges., 35, 1—22.

und war sehr dunkel und dickflüssig. Zum größten Teil wurde über Ölsäure, die mir von der Firma Schicht A.-G. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden war, verwendet. Dieses Präparat war hellgelb und dünnflüssiger und nur zu einem geringen Teil mit festen Produkten (Stearin- und Palmitinsäure) vermengt. Die Versuche wurden in dem Verhältnis angesetzt, das Shukoff vorschreibt, der allerdings mit viel größeren Mengen gearbeitet hat als dies im Laboratorium möglich ist. Er nahm auf 4914 kg Ölsäure 1965·6 kg Schwefelsäure von 64° Bé,<sup>1</sup> wogegen ich mit 100 g Ölsäure und 40 g Schwefelsäure begonnen habe und bis zu 1500 g Ölsäure und 600 g konzentrierter Schwefelsäure hinaufgegangen bin. Die Konzentration der Schwefelsäure wurde von 64 bis 66° Bé. variiert.

Die Angaben Shukoffs konnten nicht bestätigt werden. Als Reaktionsprodukt wurde nicht ein fester Körper, sondern ein dunkelbrauner flüssiger Rückstand erhalten, der trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol wie auch aus Petroläther nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Versuche, diesen Rückstand ohne Erhitzen durch bloßes Vertreiben des Petroläthers im Vakuum zum Auskrystallisieren zu bringen, mißlingen ebenso wie ein nochmaliges Sulfurieren und Wiederholen des Prozesses mit dem sirupartigen Rückstand. Da dieser Mißerfolg anscheinend auf die Unreinheit der Ölsäure zurückzuführen war, wurde versucht, die Ölsäure durch Destillation zu reinigen.

### Destillation der Ölsäure.

Die Destillation der Ölsäure, deren Gehalt berechnet nach der Jodzahl 86·6% betrug, wurde in einem Claisen-Kolben ausgeführt, dessen säbelförmiger Ansatz sehr hoch am Kolbenhals angebracht war und eine kugelförmige Erweiterung trug, die mit Glasperlen gefüllt war. Überdies wurde das Abflußrohr mit einem nach oben offenen Zäpfchen in das säbelförmige Rohr eingeschmolzen. Dies war zur Verhütung des lästigen Überschäumens notwendig und bewährte sich sehr gut. Das Kondensationsrohr wurde kurz gehalten, weil die Ölsäure, beziehungsweise die darin enthaltenen festen Bestandteile sich in der Kälte rasch kondensieren. Der ganze Apparat war bis oben in ein Asbestgehäuse eingebettet, um Temperaturschwankungen möglichst zu verhüten. Der Kolben soll höchstens bis zu einem Drittel gefüllt sein. Das anfängliche Stoßen der Ölsäure, das auf den Gehalt an Wasser zurückzuführen ist, kann dadurch vermieden werden, daß man die Ölsäure vor der Destillation mehrere Stunden erhitzt, wobei der größte Teil des Wassers verdampft, und hierauf erst mit der Destillation im Vakuum beginnt. Bei 205 bis 210° und 12 mm Druck ging zuerst ein gelb-

<sup>1</sup> D. R. P., 150, 798 (1908).

stichiges, bei 210 bis 225° ein ganz farbloses Produkt über, welches in der Vorlage erstarrte. Das Destillat betrug zirka 80% der angewandten Menge. Der Rückstand im Destillationskolben waren schwarzbraune Zersetzungsprodukte. Das Destillat wurde nun durch Abnutschen von den festen Bestandteilen getrennt. Dieser Vorgang mußte mehrmals, auch nach tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur wiederholt werden, weil sich immer wieder etwas abschied. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung wurde die Ölsäure als wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche in braune Flaschen gefüllt wurde. Bei dieser Art der Aufbewahrung bleibt die Ölsäure auch nach mehrmonatigem Stehen unverändert klar. Der Gehalt an Ölsäure betrug bei diesem Produkt: 99·81% berechnet aus der Jodzahl.

### Sulfurierung der reinen Ölsäure.

Die Sulfurierung dieser Ölsäure wurde nach der Vorschrift von Shukoff und Schestakoff<sup>1</sup> ausgeführt. Die Ölsäure wurde also einer möglichst gleichmäßigen Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, was dadurch erreicht wurde, daß der Zufluß der Schwefelsäure langsam vonstatten ging und die Temperatur bei 0° gehalten wurde. Dieses ist wichtig, da die Reaktionswärme nicht unbedeutend ist und bei höherer Temperatur leicht Zersetzung eintreten kann. Durch die Zugabe der Schwefelsäure (40 bis 600 g von 64° Bé. auf 100 bis 1500 g Ölsäure) wurde die Ölsäure dunkel und dickflüssig. Nach 3 bis 4 Stunden war die Sulfurierung beendet und es wurde nun das Gemisch 8 bis 10 Stunden auf dem Wasserbad auf 80 bis 85° erhitzt. Dabei konnte man einen schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd wahrnehmen. Hierauf wurde  $\frac{1}{2}$  bis 1 Volumen Wasser zugesetzt und mit etwas Natriumsulfat ebenfalls auf dem Wasserbad zirka eine Stunde erwärmt. Die oben schwimmende Ölschicht wurde nun im Scheidetrichter vom Säurewasser getrennt, hierauf mit einer konzentrierten Kochsalzlösung gewaschen, das Wasser wieder abgelassen und dann mit der auf die Ölsäure berechneten Menge Sodalösung gewaschen. Durch den Zusatz der letzteren wurde die dunkle sulfurierte Ölsäure hellgelb und nahm salbenartige Konsistenz an. Dieses Produkt wurde mit Äther extrahiert, letzterer abdestilliert und es verblieb im Rückstand wieder die salbenartige Masse. Von diesem Produkt wurde ein Petrolätherauszug gemacht, und zwar sowohl mit als auch ohne Erhitzen. Der hierzu verwendete Petroläther wurde fraktioniert und nur der zwischen 40 bis 60° übergehende Teil benützt. Nach Abdunsten des Petroläthers verblieb eine braune gallertartige Masse, welche die Säurezahl Null zeigte und in Äther, Petroläther und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich war. Auch hier blieben alle Versuche, Krystallisation zu erzielen, erfolglos. Ein nochmaliges Destillieren im Vakuum hatte nur zur

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl., 1414, 1908.

Folge, daß die Konsistenz des Destillates salbenartig wurde. Es wurden die Versuchsbedingungen noch in der Hinsicht variiert, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Ölsäure bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt wurde, daß nach der Eintragung der Schwefelsäure nicht so lange gekocht wurde und daß die Konzentration der Schwefelsäure durch Hinzufügen von rauchender Schwefelsäure vergrößert, beziehungsweise durch Wasserzusatz verringert wurde. Alle diese Versuche verliefen aber ergebnislos. Schließlich wurde das Erhitzen nach der Sulfurierung gänzlich aufgegeben und das Produkt gleich mit Wasser im Verhältnis von drei Teilen Wasser auf einen Teil sulfurierter Ölschicht versetzt. Das Wasser setzte sich zu Boden, in der Ölschicht bildeten sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen massenhaft kleine weiße Krystalle. Um letztere von der Ölsäure zu befreien, wurde diese zwecks besserer Filtration mit noch mehr Wasser versetzt und hierauf filtriert. Es blieb ein fester Rückstand zurück, welcher in Alkohol, Äther und Petroläther leicht löslich war. Mit Wasser wurde eine Emulsion erhalten. Dieser Rückstand wurde über Wasser umgeschmolzen, worauf er sich als eine auf Wasser schwimmende hellgelbe Ölschicht ausschied, die in der Kälte erstarrte und aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 47 bis 48° zeigte. Auch Geitel fand diese Krystalle mit dem Schmelzpunkt 48°, während Ssabanejew und die Saytzeffs viel höhere Schmelzpunkte bekommen (79°, beziehungsweise 83 bis 85°) und diese Krystalle als Oxystearinsäure ansprechen. Geitel dagegen meint, daß es sich um Sulfostearinsäure handeln dürfte, die erst durch die Einwirkung des Wassers in die entsprechenden Oxystearinsäuren zerlegt werden, was auch J. David annahm. Es dürfte sich auch bei den von mir gefundenen Körpern um Sulfostearinsäure handeln, da diese Krystalle nicht auftraten, wenn die mit Wasser versetzte sulfurierte Ölsäure auf dem Wasserbad erhitzt wurde und dabei wahrscheinlich die Zerlegung der Sulfostearinsäure in Oxystearinsäure rasch stattfindet. Eine nicht umkrystallisierte Probe erwies sich als schwefelhaltig, wie ein diesbezüglicher Versuch mit Nitroprussidnatrium zeigte, während die umkrystallisierte Verbindung schwefelfrei war.

Da die Säurezahl dieses Produktes mit 107·9 noch zu hoch war, wurde mit der berechneten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert und hierauf ein Petrolätherauszug gemacht, wobei nur das Laktone in dem Petroläther sich lösen sollte, weil die gebildeten Na-Seifen in diesem praktisch unlöslich sind. Nach Abdestillieren des Petroläthers wurde wieder der weiße Körper erhalten, doch ergaben Messungen nach mehrstündigem Ausschütteln mit der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung nur eine unbedeutende Erniedrigung der Säurezahl, die noch immer 93·3 betrug. Später wurde zum Neutralisieren Bicarbonat angewendet, um die Gefahr der Verseifung des Laktone zu verringern, doch wurde auch hierbei die Säurezahl Null niemals erreicht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die niedrigste so erhaltene Säurezahl betrug 28·3.



Neben diesem weißen Produkt wurde auch eine braune sirupartige Flüssigkeit erhalten, die die Säurezahl Null zeigte, also ein Anhydrid war, aus der sich nach langem Stehen eine geringe Menge weißer Krystalle ausschied, die sich später als Stearolakton erwiesen.

Man kann also zusammenfassend sagen, daß die Methoden des Sulfurierens zum Zwecke der Gewinnung von Stearolakton, die sich in der Literatur finden, im großen und ganzen nicht einwandfrei sind, um ganz reines Stearolakton darzustellen. Die Methode von Shukoff mag sich im technischen Betriebe bewährt haben, im Laboratorium konnte kein Erfolg erzielt werden. Da Shukoff auch außer dem Schmelzpunkt keine näheren Angaben über die Reinheit des Stearolaktons bringt, erscheint es immerhin zweifelhaft, ob es sich bei dem von ihm gefundenen Produkt um eine chemisch einheitliche Substanz handelt.

### Behandlung der reinen Ölsäure mit Chlorzink.

Es wurde nun zur Darstellung des Laktons das von Schmidt vorgeschlagene und von Benedikt untersuchte Verfahren der Behandlung der Ölsäure mit Chlorzink gewählt.<sup>1</sup> Da für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Laboratorium nicht die geeignete Apparatur vorhanden war, wurde die Destillation unter vermindertem Druck in eben demselben Apparat vorgenommen, in welchem früher die Ölsäure destilliert worden war. Auch hier empfiehlt es sich, vor der eigentlichen Destillation das Wasser durch Erhitzen zu entfernen und während der Destillation einen Kohlensäurestrom durchzuleiten. Bei 225 bis 235° und 12 *mm* Druck geht ein weißgelbliches durchsichtiges Öl über, welches in den Vorlagen sofort erstarrt. Das Destillat beträgt 70% vom Ausgangsmaterial und wurde durch Abpressen auf Tontellern vom flüssigen Anteil befreit. Es ist löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisiert ergab das Produkt weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 46 bis 48°, S.-Z. 102·5 und V.-Z. 198·5, es war jedoch nicht einheitlich. Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol gelang es, vier verschieden krystallisierende und schmelzende Substanzen zu erhalten. Die Hauptmenge, die aus feinen weißen Blättchen bestand, fiel zuerst aus und zeigte einen Schmelzpunkt von 75 bis 76°, S.-Z. 92·66, V.-Z. 186·2 (I). Die Ausbeute, die hier wie auch sonst auf die ursprüngliche Menge Ölsäure berechnet ist, betrug 21%. Nach längerem Stehen fielen dann seidenglänzende Nadeln (II) aus, die den Schmelzpunkt 48 bis 49°, S.-Z. 50·52, V.-Z. 201·3, zeigten. Die Ausbeute betrug 13%. Nach vollständigem Erkalten schied sich eine geringe Menge

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. 11, 71 (1890).

grobkörniger Krystalle aus, die bei 64 bis 65° schmolzen. S.-Z. 73·52, V.-Z. 188·4. Ausbeute zirka 2·5%<sub>0</sub> (III). Die seidenglänzenden Nadeln kann man auch noch einfacher dadurch bekommen, daß man das Destillat nach dem Abpressen nicht in Alkohol, sondern in Petroläther löst und in der Kälte stehen läßt. Dann fallen die seidenglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 48° zuerst aus.<sup>1</sup>

Da die Lösung nach dem Ausscheiden der Krystalle noch immer gefärbt blieb und sich doch auch nach wochenlangem Stehen weiter nichts ausschied, wurde der Alkohol, beziehungsweise der Petroläther abdestilliert und es blieb wieder eine braune sirupartige, viskose Masse zurück. Diese zeigte wieder die Säurezahl 0, war also ein Anhydrid. Aus diesem Anhydrid schieden sich aber nach tagelangem Stehen weiße schuppenförmige Krystalle aus, die wieder durch Abpressen von der sirupartigen Flüssigkeit getrennt wurden. Diese zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 51·2°, V.-Z. 198·5 und die Säurezahl 0 (IV). Es handelte sich also um das Lakton, doch war auch hier die Ausbeute gering. Die beste Ausbeute an Stearolakton wurde schließlich so erhalten, daß das Destillat nach dem Abpressen sofort in Alkohol gelöst und mit einer Sodalösung neutralisiert wurde, wobei man sich genau an die Vorschrift von Benedikt halten muß, genau zu neutralisieren, weil der geringste Überschuß an Alkali auf das Lakton schon verseifend einwirkt. Deshalb ist es auch besser, nicht, wie Benedikt es tut, mit Kalilauge, sondern mit Natriumcarbonat oder noch besser Natriumbicarbonat zu arbeiten. Das auf das genaueste neutralisierte Produkt wurde nun dreimal mit Petroläther extrahiert. Nach Abdunsten des Petroläthers verblieb die braune viskose Masse, welche nach längerem Stehen mit den

---

<sup>1</sup> Während die von mir gefundenen Verseifungszahlen mit denen von Benedikt meist gut übereinstimmen, liegen die Schmelzpunkte und Säurezahlen meist niedriger, einige jedoch auch höher als die von Benedikt. Dies kann möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß Benedikt nicht mit einer destillierten Ölsäure gearbeitet hat. Was die Produkte nach der fraktionierten Krystallisation anbelangt, wäre noch folgendes zu sagen: Benedikt behauptet, daß die Hauptmenge des Produktes nach der Destillation und dem Abpressen Isoölsäure und Stearolakton seien, neben geringen Mengen gesättigter Fett-äure. Die Isoölsäure hat nach Saytzeff den Schmelzpunkt 44 bis 45°, die Hauptmenge meines Produktes bestand aus Krystallen vom Schmelzpunkt 75 bis 76°. Es ist also anzunehmen, daß diese eher einer Oxystearinsäure entsprechen, weil auch Ssabanejew und die Saytzeffs für ihre Oxystearinsäuren ähnliche Schmelzpunkte angeben. Hingegen wäre es möglich, daß die seidenglänzenden Nadeln mit dem Schmelzpunkt 48 bis 49° eher einer Isoölsäure zukommen. Neben dem flüssigen Anhydrid ist Stearolakton jedenfalls zum geringsten Teil im Destillat enthalten. Über das flüssige Anhydrid kann nichts näheres ausgesagt werden und es gibt auch die Literatur darüber nichts an. Es ist also anzunehmen, daß die festen Bestandteile des Destillates eine Gemenge von Oxystearinsäuren (wobei es sowohl  $\alpha$  als  $\beta$  sein können), Isoölsäure und Anhydride sind. Die Behauptung von Lewkowitsch, daß die Oxystearinsäuren durch bloßes Liegen an der Luft oder durch Erhitzen mit Wasser Stearolakton geben, konnte nicht bestätigt werden.

weißen Schuppen übersät war, die sich durch Abpressen leicht von der Masse trennen ließen und hierauf noch zwei- bis dreimal umkrystallisiert werden mußten.

### Destillation der sulfurierten Ölsäure.

Da noch nicht versucht worden war, die mit der konzentrierten Schwefelsäure behandelte Ölsäure nach dem Zerlegen mit Wasser zu destillieren, wurde diese auch einer Destillation im Vakuum unterworfen und ergab im Destillat ebenfalls die weiße Masse, die nach dem Abpressen 50% vom Ausgangsmaterial betrug. Das destillierte, abgepresste Produkt zeigte folgende Konstanten: Schmelzpunkt 46°, S.-Z. 113·1, V.-Z. 205·7. Die fraktionierte Krystallisation konnte auch hier unter gleichen Umständen mit Erfolg durchgeführt werden. Die Ausbeute des Produktes I wurde höher, dafür die des Produktes II niedriger gefunden.

Produkt	I:	Schmelzpunkt 72 bis 73°,	S.-Z. 102·5,	V.-Z. 178·7,	Ausbeute 280 $\frac{1}{10}$ .	
	>	II:	>	48 > 47·63,	> 200·1,	> 90 $\frac{1}{10}$ .
	>	III:	>	64 bis 65 > 76·16,	> 217·0,	> 20 $\frac{1}{10}$ .

Das Produkt I waren wieder weiße Krystallblättchen, Produkt II seidenglänzende Nadeln, Produkt III war grobkrystallinisch.

Die Unstimmigkeiten in Schmelzpunkten, Säurezahlen und Verseifungszahlen, die hier gegenüber der Chlorzinkmethode gefunden wurden, sind höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß diese Produkte trotz sorgfältigster Reinigung nicht als einheitlich bezeichnet werden können, ihre Trennung ist jedoch schwer, weil die Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln im großen und ganzen ziemlich gleich ist. Um halbwegs konstante Schmelzpunkte zu erhalten, mußte öfters umkrystallisiert werden. Eine nähere Untersuchung dieser Produkte wurde nicht vorgenommen, weil dies nicht im Rahmen meiner Arbeit lag. Diese Fraktionen wurden ebenso wie früher mittels der berechneten Menge Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf das genaueste neutralisiert und ergaben sowohl eine größere Ausbeute an dem flüssigen Anhydrid wie auch an Stearolaktone, nämlich aus 100 g destillierter Ölsäure, 17 g flüssiges Anhydrid, aus welchem 12 g Stearolaktone erhalten wurden, während nach der Chlorzinkmethode nur 9 g flüssiges und daraus 4·5 g reines Stearolaktone gewonnen wurden. Es ist also zu empfehlen, nach ersterer Methode zu arbeiten, weil die Ausbeute an Stearolaktone größer und das Sulfurieren ein einfacherer Prozeß ist als die Behandlung mit Chlorzink.

Als Schmelzpunkt wurde stets die Temperatur des vollendeten Schmelzens angenommen. Die Säure- und Verseifungszahlen sind größtenteils Mittelwerte aus zwei oder drei Messungen. Von Verbrennungen der Produkte I, II und III wurde Abstand genommen,

weil bei dem geringen Unterschied in der Zusammensetzung dieser Verbindungen selbst eine noch so genaue Analyse kein Mittel für die Identifizierung der Körper gewesen wäre. Das chemisch reine Lakton, welches nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wurde, schmolz scharf bei  $51\cdot2^\circ$ . Es ist sehr leicht in Äther und Petroläther löslich. In  $100\text{ cm}^3$  96prozentigem Alkohol lösen sich bei  $25^\circ\text{C}$ .  $0\cdot892\text{ g}$ ; V.-Z. betrug  $198\cdot5$  (berechnet 199). Eine Verbrennung ergab sehr gute Übereinstimmung mit der Berechnung:

Einwage I:  $0\cdot3281$  Substanz ergaben  $\text{H}_2\text{O} = 0\cdot3538$ ,  $\text{CO}_2 = 0\cdot9201$ .

Einwage II:  $0\cdot3345$  » »  $\text{H}_2\text{O} = 0\cdot3604$ ,  $\text{CO}_2 = 0\cdot9386$ .

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ : C  $76\cdot60\%$ , H  $12\cdot15\%$ ;

gef.: I.  $76\cdot48\%$ ,  $12\cdot06$ ;

II.  $76\cdot53\%$ ,  $12\cdot06$ .

Zunächst mußte ich mich damit begnügen, wie es der eigentliche Zweck dieser Arbeit war, eine Methode zur Reindarstellung des Stearolaktons zu finden und die Verseifungsgeschwindigkeit dieses technisch wichtigsten Laktons zu messen.<sup>1</sup> Die Identifizierung der bei obiger Arbeit erhaltenen sehr interessanten Nebenprodukte mußte für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten werden, jedoch sind diesbezügliche Untersuchungen bereits im Gange.

### Zusammenfassung.

Es wurde zur Darstellung des Stearolaktons zunächst das von Shukoff und Schestakoff vorgeschlagene Verfahren sowohl mit technischer als auch mit destillierter Ölsäure versucht, doch konnte damit im Laboratorium kein Erfolg erzielt werden. Aus dem ohne nachheriges Erhitzen sulfurierten Produkt schieden sich nach dem Versetzen mit Wasser weiße Krystalle ab, die jedoch sauer reagierten und vermutlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxystearinsäuren waren, außerdem eine zähflüssige Masse, die keinen Säureverbrauch hatte und aus der sich in geringer Menge Stearolakton ausschied.

Weiters wurde das von Benedikt vorgeschlagene Chlorzinkverfahren versucht. Durch Destillation unter vermindertem Druck der mit Chlorzink behandelten Ölsäure und nachherige fraktionierte Krystallisation ergaben sich vier verschiedene Körper, wovon drei einen scharfen Schmelzpunkt zeigten, der vierte ein flüssiges Anhydrit war, aus dem sich Stearolakton ausschied.

Es wurde nun auch das sulfurierte Produkt einer Vakuumdestillation und nachherigen fraktionierten Krystallisation unterworfen, durch welches Verfahren die beste Ausbeute an Stearolakton erzielt werden konnte.

Der wesentliche Unterschied in meiner Darstellung des Stearolaktons gegenüber der bisherigen besteht in folgendem: Die Öl-

<sup>1</sup> Darüber wird demnächst hier berichtet werden.

säure wurde vorerst durch Destillation gereinigt, während keiner meiner Vorgänger diese Art der Reinigung ausgeführt hat. Weiters wurde auch das nach der Sulfurationsmethode erhaltene Produkt destilliert, und zwar ohne Wasserdampf, während die früheren Autoren nur von einer Destillation mit Wasserdampf bei dem nach der Chlorzinkmethode erhaltenen Produkte sprechen. Das Lakton wurde aus dem Destillat gewonnen, indem dieses nach vorherigem Abpressen in Alkohol gelöst, mit Alkali neutralisiert und hierauf in einem Petrolätherauszug das feste Lakton neben einem flüssigen Anhydrit erhalten wurde. Das Lakton zeigte den Schmelzpunkt  $51 \cdot 2^\circ$ .

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung bei der Ausführung derselben, erlaube ich mir an dieser Stelle, Herrn Professor Dr. A. Kailan nochmals meinen besten Dank auszusprechen.

---