

3450 - 30/5.01 - 34
Ruhchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Zy/No.

Oberhausen-Holten, 3.7.1941.

Herren

Prof. Martin
Dir. Hagemann
Dr. Roelen
Dr. Tramm
Dr. Velde

VERWALTUNG I.
-541231 670
Beantwortung:

Betr.: Leinölersatzstoffe.

Als Anlage erhalten Sie eine Zusammenstellung über die
in der Zeitschrift "Fette und Seifen" und in den Werken von
Krczil und Wittka enthaltenden Angaben über Leinölersatzstof-
fe.

Bille

Anlage.
A/31-000-1-4

Oberhausen-Holten, den 3. Juli 1941.

Über Leinölersatzstoffe.

Leinöl bzw. Leinölfirnis darf für Anstrichzwecke nur noch dort verwendet werden, wo es nicht ohne Schwierigkeiten zu entbehren ist. (1) Als Leinölersatzstoffe kommen folgende Öle in Betracht: Hanföl, Holzöl, Rizinusöl, Sojabohnenöl, Terpenfinöl, Tallöl, Baumwollsaatöl, Tran, Fischöl, Hirsisöl, Safloröl, Filaxöl, Sonnenblumenöl, Perillaöl, Synou-
 rin; außerdem künstliche, ölartige Produkte. Es sei an dieser Stelle eine kurze Übersicht über die wichtigsten trocknenden Öle gegeben (Aus Ullmann Bd.5.)

Öl	V.Z.	J.Z.	Herkunft und Zusammensetzung
Leinöl	188-195	168-190	aus den Samen des Flachses. 20,1% Linolensäure; 2,7% Isolinolensäure; 17,0% Linolsäure; 41,8% Linolsäure; 4,5% Ölsäure 0,5% Oxysäure; 8,3% gesättigte Säuren; 4,1% Glycerin; 1,0% Phytosterin.
Hanföl	190-195	140-158	aus den Früchtender Hanfpflanze. Gesamtfettsäuren: 14% Ölsäure; 55% Linolsäure; 16% Linolensäure; 4,5% Stearinsäure; 0,5% Phytosterin.
Holzöl, Tungöl	189-204	149-176	aus den Samen des Ölfirnisbaumes (Ostasien). 5-9% Ölsäure 85-91% Eläostearinsäure; 2-5% gesättigte Fettsäuren; 4-5% Glycerin.
Sojabohnenöl	188-194	122-136	aus Sojabohnen (China). 6,8% Palmitinsäure; 4,4% Stearinsäure; 0,7% Arachinsäure; 0,1% Linocerinsäure; 33,4% Ölsäure; 51,5% Linolsäure; 2,3% Linolensäure; 0,2 - 1,2% Unverseifbares.
Sonnenblumenöl	188-194	120-135	aus Sonnenblumensamen (Osteuropa). 39% Ölsäure; 47,2% Linolsäure; 9% gesätt. Fettsäuren; 0,5% Oxysäuren; 4,3% Glycerin; 0,6 - 1,2% Unverseifbares.
Safloröl	--	126-150	aus den Früchten des Saflors (Färberdistel)

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Öl	V.Z.	J.Z.	Herkunft und Zusammensetzung
Baumwollsamensöl Cottonöl	191-198	101-117	aus den Samen der Baumwollstau- de. 20% Palmitinsäure; 2,9% son- stige, gesätt. Fettsäuren; 35,2% Ölsäure; 41,7% Linolsäure; 0,7 - 1,6% Unverseifbares.
Ricinusöl	176-186	81- 86	aus den Samen der Ricinusstau- de. Hauptinhalt Ricinolsäure, ferner 3% Ölsäure; 2-3% andere ungesätt. Säuren; 0,5% Stearin- säure; 0,5% Dioxystearinsäure; 0,3 - 0,4% Unverseifbares.
Perillaöl	--	196-206	aus den Samen des Lippenblüt- lers Perilla ocymoides (Ost- asien).
Synourinöl	--	---	aus Ricinusöl durch intramoleku- lare Wasserabspaltung.
Stillingiaöl	203-210	155-176	aus chinesischem Pflanzentalg. 86-89% ungesätt. Fettsäuren; 6,2-8,7% gesätt. Fettsäuren.
Terpentinöl	--	Br.Z. 210	aus Kiefernharz.
Tallöl (flüss. Harz)	--	160	aus den Ablaugen der Natron- Zellstoff-Fabrikation. Qualität I: 45-60% Fettsäuren; 30-45% Harzsäuren; 7-11% Unverseifbares
Fischöl (amerik.)	189-193	152-185	aus Seefischen. 22,7% Palmitin- säure; 9,2% Myristinsäure; 1,8% Stearinsäure; 67,3% ungesättigte Fettsäuren mit 18-22 C-Atomen; 0,6-2% Unverseifbares.
Wal Fischtran	186-192	13D-140	aus der Speckschicht verschie- dener Walarten. 4,5% Myristin- säure; 11,5% Palmitinsäure; 2,5% Stearinsäure; 17% Palmitoolein- säure; 64% ungesätt. Fettsäuren mit 18-24 C-Atomen; 0,7% Unver- seifbares.
Filaxöl	--	--	Gemisch aromatischer KW und Ester mit langen Seitenketten.
Oiticicaöl	189	38,5	aus den Früchten der Oiticica- pflanze (Brasilien). Schmelz- punkt +27,5°.
Rüböl	168-179	94-106	aus dem Samen von Raps. Haupt- sächlich Glyceride der Eruca- säure und Ölsäure, ausserdem Linol- und Linolensäure und einige % gesätt. Fettsäuren.

1) Ersatz von Leinöl durch andere fette Öle.

Der seit einiger Zeit benutzte EL-Firnis (Einheitslackfirnis) enthält nur 33% Leinöl und wird ganz allgemein für Innenanstriche verwendet (1,2). EL-Firnis hat folgende Zusammensetzung: Standöl 21%, Phthalatharz mit 75% Fettsäuren 16%, Harzester 12%, Trockenstoff 1%, Testbenzin 50% (3).

Verschiedene fette Öle werden zur Erhöhung der Trockenfähigkeit vor der Verwendung zu Anstrichen geblasen, d.h. oxidiert und polymerisiert, so z.B. Ricinusöl, Oiticicaöl, Sojaöl. Das Blasen der Öle erfolgt mit Luft in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren bei erhöhter Temperatur; Licht wirkt dabei katalytisch. So wird nach dem Bisöl-Verfahren Leinöl auf 280° erhitzt und dann unter gleichzeitiger Steigerung der Temperatur bis 305° Luft eingeblasen. Standöle erhält man durch längeres Erhitzen der Öle auf 200°C (Holzöl) oder 300° C (Leinöl) unter Luftabschluss (4).

Sojabohnenöl ist kein gutes Bindemittel, da es nur langsam trocknet; es gibt aber elastische Filme. Man verarbeitet es am besten zusammen mit schnell trocknenden Ölen, oder mit Alkydharzen (5). Besonders behandelte Sojaöle können Leinöl bis zu 100% ersetzen (4). Gemische von 20% Sojaöl und 80% Leinöl eignen sich gut für die Lackindustrie; das Öl wird wie Leinöl geblasen (6). Geeignet vorbehandelte Mischungen aus Perilla - und Sojaöl sind dem Leinöl vollkommen gleichwertig (7). Phenolharz gibt mit Sojaöl allein rasch trocknende, haltbare Lacke, auch Mischungen von Sojaöl und Holzöl sind günstig (8). Für Anstrichzwecke besonders günstig ist eine Mischung aus 30% Perillaöl und 70% Sardinienöl. Auch Stillingiaöl wird empfohlen (9). Baumwollsaatöl lässt sich durch Oxydation mit Luft bei 120°C in Gegenwart von Pb und Ca-Oxyd und Pyrolusit in ein Öl mit Acetylzahl 85 überführen; durch Dehydratisierung bei 275 - 280° in Gegenwart von Al₂O₃ und Zn erhält man ein trocknendes Öl (10,) Dehydriertes Ricinusöl zeigt gute trocknende Eigenschaften und ähnelt dem Holzöl; die Herstellung ist aber teuer.

Man erhitzt z.B. Ricinusöl 5 Stunden lang in CO₂-Atmosphäre bei 280° in Gegenwart von CoO, PbO, MnO₂ oder ZnO + Al₂O₃ (11). Der Ersatz von Holzöl durch dehydratisiertes Ricinusöl ergibt Produkte mit geringerer Deck- und Trocknungsfähigkeit (12). Holzöl allein kommt für Aussenanstriche nicht in Frage, wohl aber Gemische von Holzöl und Leinöl. Im Gegensatz zu Leinöl besitzt Holzöl schnellere Trocknungsfähigkeit und Durchhärtung sowie gute Quell- und Kochfestigkeit (3). Aus Safloröl hergestelltes Standöl lässt sich gut für Innenlacke verwenden (13). Tallöl trocknet schlecht. Tallölfettsäureglyceride geben schlecht trocknende Lacke aber haltbare Filme; das Harz muss allerdings vorher aus dem Tallöl entfernt werden (14).

Als Streckungsmittel für Holzöl kommen Oiticicaöl, Perrillaöl und Stjourinöl in Frage. (15) Oiticicaöl gibt mit der üblichen, öllöslichen Kunstharzen hochwertige Anstrichstoffe (16). Ferner stellt Oiticicaöl einen 100%igen Holzölersatz dar (17).

Aus Walöl lassen sich durch Standölbildung verbunden mit zweckentsprechender Luftbehandlung Öle mit ausgezeichneten lacktechnischen Eigenschaften gewinnen (18). Fischöle können unter Luftabschluss zu wertvollen, hellen Standölen verkocht werden; Blasen mit Luft erhöht die Trocknungsfähigkeit. Durch gemeinsames Behandeln, d.h. Verkochen in Gegenwart eines Katalysators unter Einleitung von Luft, erhält man aus Fischöl und Extraktöl (aus der Mineralölindustrie) bei Einhaltung spezieller Versuchsbedingungen Bindemittel, die eine normale Trocknung aufweisen. Auch faktisierte Fischöle werden als Zusatz in Anstrichstoffen verwendet (19). Bei der Herstellung von Faktislacken für Gummischuhe kann Leinöl vollwertig durch ein Gemisch aus 25% Leinöl und 75% japanisches Sardinöl ersetzt werden (20). Faktisierte Öle erhält man durch Einwirkung von Chlorschwefel oder von Schwefel auf fette Öle wie Rüböl oder Ricinusöl oder auf Standöle (geblasene Öle) Durch Verwendung von faktisierten Ölen werden 20-30% Leinöl eingespart (21).

Emulsionen des Wasser - in - Öl - Typs werden heute besonders in der Anstrichtechnik gebraucht, weil sie eine Lösungsmittelersparnis bedingen und sich in der Filmbildung der reinen Ölen und Lacken nähern (22).

Diese Emulsionen werden aus Ölen und Harzen mit verseifbaren Anteilen unter Zusatz nicht unerheblicher Mengen an Alkalien hergestellt; durch Zusatz von Bentonit kann der schädliche Alkaligehalt herabgesetzt werden. Öl - in - Wasser - Emulsionen bilden einen ziemlich geschlossenen Film, der jedoch nicht an die Qualität des Ölfilms heranreicht. Für ölfreie Emulsionen kommen partiell trocknende Mineralöle wie Firnagral oder Kunstharzlösungen in Frage. Auch Wasser-in-Öl-Emulsionen haben sich gut eingeführt (23).

2) Synthetische Ersatzstoffe für Leinöl.

Statt Öllacken verwendet man heute viel Alkydharzlacke ("synthetische Lacke"), da diese eine 50%ige Ölersparnis ermöglichen. Viel gebraucht werden auch ölfreie Anstrichstoffe z.B. Kunstharze, Chlorkautschuk, Celluloseester(24). Alkydharze gewinnt man durch Umestern der Öle mit Phthalsäure und Glycerin; diese Produkte enthalten 30 - 75% an chemisch gebundenem Öl. Die Lacke sind bekannt wegen ihrer Wetterfestigkeit, Zähigkeit und Abriebfestigkeit. Man kann sie auch mit trocknenden Ölen und Standölen kombinieren (25). Alkylphenolharze können mit Holzöl zu hochwertigen Lacken verarbeitet werden (26).

Filaxöl lässt sich mit Harzen, Harzestern und Kunstharzen zu Lacken verarbeiten (27). Für ölfreien Lack wird ein Gemisch aus 10-Teilen-Chlorkautschuk, 10-Dipenten, 20-Lösungsbenzol, und 15 Filaxöl mit 0,03% Co empfohlen (28). Weiße Vaseline kann einen Teil des fetten Öles in Lacken ersetzen (29).

Die Synthese von trocknenden Ölen aus Kohlenwasserstoffen, z.B. durch Chlorierung und HCl - Abspaltung, führte bisher nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die Produkte trocknen schlecht und bilden schnell verspröde Harzfilme. Auch das durch geeignete Extraktion von Erdöl gewonnene Firnagral ist mit diesen Mängeln behaftet (15). Durch Anlagerung von Chlor an Oxydationsprodukte von Paraffinen und nachfolgende teilweise Abspaltung des Chlors erhält man 3 - 6% Chlor enthaltende

trocknende Öle, die gute Filme geben (30). Für Innenanstriche eignet sich auch ein Öl, das aus irgend einer Fettsäure (SZ 100 - 120) durch Erhitzen mit entwässertem Kalk auf 150 - 160° und Nachbehandlung mit Manganresinat bei 200° hergestellt wird. (31) Al - Salze von Fettsäuren mit etwa 25% Oxysäuren sind für Anstrichzwecke besonders geeignet. Günstig wirkt dabei ein Asbestzusatz (31). Die bei der Aufarbeitung von KW - Oxydationsprodukten anfallenden Oxyfettsäuren eignen sich als Grundstoffe für Lacke und Farbfilme, geben aber keine wetterfesten Filme, sind jedoch für Innenanstriche brauchbar. (32) Durch Zumischung von Zelluloseestern und künstlichen Harzen zu Oxysäuren erhält man Lacke (33); oder man mischt Leinöl und andere trocknende Öle zu, sodass die Oxysäuren nur als Streckmittel dienen (34). Die Destillationsrückstände von Oxyfettsäuren lassen sich durch schwache Chlorierung oder Erhitzen auf 190-200° in gelbe bis schwarze Emaillacke überführen (35).

Durch Kondensationspolymerisation von Triäthylenglykol und anderen Glykolen mit Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure erhält man synthetische Polymere, die in verschiedener Hinsicht den natürlichen, trocknenden Ölen gleichen (36). Mischpolymerisate an 2 - Vinylfuran und Acrylsäurenitril lösen sich in Benzol und geben beim Anstrich harte aber etwas spröde Filme (37). Terpentin - und Kiefernteeröle lassen sich in Gegenwart von Fullererde zu schweren für die Lack - und Farbenindustrie geeigneten Ölen polymerisieren (38). In 4 - Stellung substituierte Alkoxybutadiene wie Methoxy - 4 - butadiene, geben bei der Polymerisation trocknende Öle (39). Polyvinyläther eignen sich als trocknende Öle für Lacke (40). In Gegenwart von Alkalien, Na - Acetat usw. polymerisiert Crotonaldehyd zu öligen bis harzigen Produkten, die als Ersatz für Leinöl dienen (41). Statt von Crotonaldehyd kann auch von Acetaldehyd (42) oder von Aldol ausgegangen werden (43).

Durch Polymerisation von teilweise hydrierten Produkten des Monovinylacetylen erhält man trocknende Öle, die in der Lackindustrie verwendbar sind (44). Die Wärmepolymerisation von Divinylacetylen liefert ein Öl mit trocknenden Eigenschaften, das wasserfeste, alkalibeständige Filme ergibt. (synthetic drying oil). Das Produkt besitzt aber zu starke Oxydations-

fähigkeit und gibt versprödnende Filme (15). Die flüssigen Polymeren des Diacetylen zeigen die charakteristischen Eigenschaften eines trocknenden Öles und eignen sich zum Streichen, Spritzen und Tauchen an Stelle von Öllacken (45). Dasselbe gilt für die Polymeren des Äthynylbutadiens (46).

Aus Butadien - 1,3 lässt sich ein Polymerisat mit trocknenden Eigenschaften herstellen, das als Binde- und Anstrichmittel geeignet ist (47). Ausser Butadien - 1,3 können auch Isopren und 2,3 - Dimethylbutadien - 1,3 in trocknende Öle übergeführt werden (48). Butadienkohlenwasserstoffe der Formel $HXC = CX - CX = CXH$ können durch Überleiten über Katalysatoren bei 400 - 500° zu Ölen polymerisiert werden (49). Lösungen von Butadien - 1,3, von Isopren und von bei der Spaltung von Paraffin entstandenen Olefinen in chlorierten KW werden in Gegenwart von BF_3 einige Stunden auf 40 - 50° erhitzt. Nach der Polymerisation und Destillation erhält man viskose, trocknende Öle (50).

Durch Polymerisation von Crackbenzin mit $ZnCl_2$ und Abdestillation der flüchtigen Anteile gewinnt man brauchbare Rohstoffe für die Lackfabrikation (51). Bei der Reinigung von Crackbenzin mit Kieselsäure-Phosphorsäure-Kontakt erhält man Polymerisate mit trocknenden Eigenschaften (52). Aus stark ge-cracktem Benzin mit hohem Diolefingehalt gewinnt man durch Polymerisation an Fullererde ebenfalls trocknende Öle, die Leinöl, Holzöl usw. an Trockenwirkung übertreffen (53). Durch Polymerisation eines Dampfphasenspaltbenzins, Fraktion bis 114°, in Gegenwart von Bleicherde gewinnt man ein helles, trocknendes Öl (54). Diolefine enthaltende Gasgemische ergeben bei 50-65° in Gegenwart von synthetischem Al-Hydrosilikat aus Zeolithen ebenfalls trocknende Polymerisate (55). Dampfphasenspaltprodukte, die Diolefine enthalten, liefern unterhalb 70° mit $AlCl_3$ ungesättigte, trocknende Öle (56). Crackbenzin 30-300° gibt mit 5% $AlCl_3$ ein Polymerisat, das nach Blasen mit Luft bei 170° trocknende Eigenschaften aufweist (57).

Olefinhaltige Leichtöle lassen sich durch 3 - 5 stündiges Behandeln bei 10 - 20° mit 1,5 - 2% AlCl₃ in ein trocknendes Öl überführen, das ein guter Firnisersatz ist (58). Gut trocknende Öle erhält man durch Polymerisation von Crackbenzin in Gegenwart von 2% AlCl₃ und anschließender Wasserdampfdestillation (59). Die höher siedenden Anteile der bei der Polymerisation von Olefinen gebildeten flüssigen Produkte können als Lacke, Anstrichmittel und Überzüge verwendet werden(60)

Schrifttum.

- =====
- 1) Fette und Seifen 45 582 (1938) 46 120 (1939)
 - 2) Chemische Fabrik 11 569 (1938)
 - 3) Fette und Seifen 44 324 (1937)
 - 4) " " " 47 109 (1940)
 - 5) " " " 44 78 (1937); Ind. Engng. Chem. 28 903-906 (1936)
 - 6) Fette und Seifen 44 212 (1937); Oil and Soap 14 15-16 1937
 - 7) " " " 45 278 (1938); Chem. metallurg. Engng. 45 97 (1938)
 - 8) Fette und Seifen 46 101 (1939); Chem. Zentr. Bl. (1939) I 1075
 - 9) " " " 46 100 (1939); " " " 1939 I 813
Oil and Soap 15 295-96 (1938)
 - 10) Fette und Seifen 46 169 (1939) 45 701 (1938); Nat. Paint. Bull. 2 Nr 10 S. 3 (1938); Chem. Age 1938 S. 90
 - ~~11) Fette und Seifen 45 278 (1938); Prom. Org. Chem. 3 704 (1937)~~
 - 12) " " " 46 235 (1939); Sci. Sect. Nat. Paint. Var. Ass. Inc., Circ. 568 359-61 (1931); Oil, Paint Drug Rep. 134, 49 (Okt. 1938)
 - 13) Fette und Seifen 45 545 (1938); Paint. Manuf. 6 50-52 (1936)
 - 14) " " " 44 431 (1937)
 - 15) " " " 44 328 (1937)
 - 16) " " " 44 533 (1937); Farbe u. Lack (1937) 449/50, 463/64.
 - 17) " " " 45 605 (1938); Paint. Manuf. 6 36/37 (1936)
 - 18) " " " 45 84/86 (1938); 46 236, 308 (1939) Farbe und Lack 1939 65; Chem. Zentralbl. 1939 I 2683

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 19) Fette und Seifen 46 199 (1939)
20) " " " 45 120 (1938); J. Rubber Ind. 10 4 70/75 (1937)
21) " " " 45 635 (1938)
22) " " " 47 359/60 (1940)
23) " " " 45 676/80 (1938)
24) " " " 47 19 (1940)
25) " " " 44 7 (1937)
26) " " " 44 8 (1937)
27) " " " 45 701 (1938); Nitrozellulose 2 159/61 (1938)
28) " " " 46 606 (1939); Chem. Zentralbl. 1939 II 1387
29) " " " 45 656 (1938); Farbenztg. 43 472 (1938)
30) Wittka, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der
KW 1940 S.137; Z. angew. Chem. russ. 7 1046 (1936)
31) Wittka loc.cit.; Lack und Farbenind. russ. 1934 S17
32) " S.138; Chem. Zentr. Bl. 1935 II 301
33) " loc.cit.; Russ. P. 12700 (1927)
34) " " " ; Russ. P. 31530 (1932)
35) " " " ; DRP. 519649 (1928)
36) Fette und Seifen 45 120 (1938); Ind. Engng. Chem. 29 1270/76
(1937)
37) Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik Bd. II
S.166; DRP. 677868, DRP. (Österreich) 157426, I.G. Farbenind.
38) Krczil, Bd. I S.311; A.P. 1784949, E.W. Colledge u. Americ. Ter-
pentine & Tar Co.
39) Krczil, Bd. I S.449; A.P. 2125686 I.G. Farbenind.
40) " Bd. I S.462;
41) " Bd. I S.478; DRP. 317731 F. Bayer & Co.
42) " Bd. I S.506;
43) " Bd. I S.516;
44) " Bd. I S.26; F.P. 820286 I.G. Farbenind.
45) " Bd. I S.19; A.P. 1812544, E.I. du Pont de Nemours Co.
A.P. 1812849, " " " " " "
A.P. 1806159, " " " " " "
A.P. 1869668, " " " " " "
46) " Bd. I S.22; A.P. 2173272, " " " " " "
47) " Bd. I S.71/72; EP 679539 I.G. Farbenind.
E.P. 328908 " "
48) " Bd. I S.72, A.P. 1812849 E.I. du Pont de Nemours Co.
F.P. 835373 I.G. Farbenind.
E.O. 34 0474 "

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

- 49) Krozil Bd.I S. 72 F.P. 683284 I.G.Farbenind.
- 50) " Bd.II S.21 F.P. 839152 " "
E.P. 503595 " "
- 51) " Bd.II S.477; Larin, Petrol.Ind. 28 Nr.6. 57 (1935)
- 52) " Bd.II S.477; Ind.Engng.Chem. 30 1316 (1938)
- 53) " Bd.II S.477; Petroleum 34 Nr.11 S.10 (1938)
- 54) " Bd.II S.477; A.P. 1919722, Velsicol Corp.55
- 55) " Bd.II S.478; A.P. 2137492, " "
- 56) " Bd.II S.478; F.P. 791739, N.V. de Bataafsche Petrol.M.
- 57) " Bd.II S.478; Holl.P. 43952 " " " " " "
- 58) " Bd.II S.588; Petrol.Ind.Aserbaidschan 14 Nr.10 S.91
(1934)
- 59) " Bd.II S.588; " " " " 16 Nr.4 S.73
(1936)
- 60) " Bd.II S.604; F.P. 681406 I.G.Farbenind.
E.P. 329694 " " " "
- 61) Fette und Seifen 46 308 (1939); Nat.Paint Bull. 1938 S.9

Billy

116

1

Schrifttum und Patentliteratur +)

über die

Synthetische Herstellung von trocknenden Ölen.

Chemische Einführung.

Die Hauptvertreter der natürlichen trocknenden Öle sind Leinöl und Holzöl. Diese verdanken den trocknenden Charakter ihrem hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Säuren. Im wesentlichen handelt es sich um Linolsäure, Linolensäure und Elaeostearinsäure. Die Säuren des Leinöls bestehen, je nach Herkunft, aus 22 - 59 % Linolsäure, 21 - 45 % Linolensäure, 5 - 20 % Oelsäure und 8 - 10 % gesättigten Fettsäuren.¹⁾ Das Holzöl enthält, ebenfalls je nach Herkunft, 75 - 80% Elaeostearinsäure, daneben Oelsäure und gesättigte Fettsäuren.²⁾

Die chemische Struktur dieser Säuren ist bekannt. Danach besteht die im Leinöl enthaltene Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ im wesentlichen aus der Δ 9,12 - Octadecadiensäure, während die Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ eine Δ 9,12,15 - Octadecatriensäure darstellt. Eine ebenfalls dreifach ungesättigte Säure und insofern mit der Linolensäure isomer ist die Elaeostearinsäure $C_{18}H_{30}O_2$, die als Δ 9,11,13 - Octadecatriensäure ermittelt ist. Es liegen bei allen Säuren normale, d.h. unverweigte ungesättigte Fettsäuren vor.³⁾⁴⁾

Ungeklärt ist die Frage, in welchem Mass die genannten Säuren Gemische stereoisomerer Verbindungen darstellen. Es handelt sich um die bereits bei der Oelsäure auftretende cis-trans-Isomerie. Mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen ergibt sich eine wachsende Zahl von Konfigurationsmöglichkeiten, z.B. kann die Linolsäure theoretisch bereits in 4 stereoisomeren Formen (cis-cis, trans-trans, cis-trans, trans-cis) auftreten³⁾⁴⁾. Bei der Behandlung mit Brom reagieren die aus dem Leinöl bzw. anderweitig gewonnenen Säuren nicht einheitlich. Nur etwa die

+) Abgeschlossen Mai 1941.

Halbte der Linolsäure oder Linolensäure ergibt hierbei ein festes Tetra - bzw. Hexabromid, während der Rest flüssige Bromverbindungen bildet. Man hat hieraus auf das Vorliegen isomerer Gemische in den isolierten Säuren geschlossen und den ein festes Bromid bildenden Anteil als α - Säure, den Rest als β - Isomeres unterschieden. Nach neueren Untersuchungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass die Bromierung selbst Umlagerungen, d.h. Isomerisation bewirkt. Die natürliche Existenz von α - und β - Formen kann deshalb in Zweifel gezogen werden, da sie nur als Bromide in Erscheinung treten. Lediglich bei der Elaeostearinsäure ist eine niedrig schmelzende (Sm 48°) α - Form der Säure bekannt, die durch Belichtung in die höher schmelzende (Sm 72°) β - Form übergeht. Im übrigen wird durch die Bezeichnung α - und β - Form lediglich das Verhalten gegen Brom (und bei der Oxydation) gekennzeichnet 1)5).

Konstitution und trocknende Eigenschaften.

Scheiber hat die wesentlichen Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und den Eigenschaften der trocknenden Öle zusammenfassend dargestellt.⁶⁾ Da diese Beziehungen im Hinblick auf Synthese-Versuche von Interesse sind, seien sie kurz erörtert. Danach sind die trocknenden Eigenschaften der Säuren wesentlich bedingt durch das Vorliegen von resinophoren Gruppen. Hierhin gehören konjugierte Doppelbindungen, wie sie z.B. die Elaeostearinsäure aufweist. Ferner wird die Gruppierung $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ als resinophor angesprochen. Neben den resinophoren werden weiterhin resinogene Gruppen unterschieden. Dies sind solche Gruppierungen, die sich, z.B. durch Sauerstoffaddition, in resinophore Gruppen umwandeln können. Derartige Anordnungen liegen z.B. in der Linol- und Linolensäure vor.

Wichtig für die Entwicklung der trocknenden Eigenschaften ist ferner die Bindung der ungesättigten Säuren durch die Glycerinkomponente, da die freien Säuren selbst (mit Ausnahme der Linolensäure) im Gegensatz zu den Glyceriden nur ein herabgesetztes Trocknungsvermögen aufweisen. Von Einfluss ist weiterhin die Art des Alkohols, durch den die Säure gebunden ist. Wird z.B. Elaeostearinsäure mit einwertigen Alkoholen verestert, so fehlt diesem

Ester die Eigenschaft des Gerinnens oder Verdickens, die das Triglycerid in so hervorragender Masse besitzt. Scheiber fasst als massgebliche Eigenschaften für das Trocknungsvermögen folgende zusammen ⁷⁾ :

1. Das Ueberwiegen bestimmter, mehrfach ungesättigter Säuren in dem betreffenden Oel.
2. Ein möglichst geringer Gehalt an Oelsäure und gesättigten Säuren. bzw.
3. eine günstige Verteilung dieser Säuren auf die Glyceridverbände.
4. Die Bindung der Säurereste an Glycerin.

Schrifttum und Patentliteratur.

Eine Totalsynthese trocknender Oele wie z.B. des Leinöls erscheint heute zwar möglich, doch hätte sie gegenwärtig nur organisch - präparative Bedeutung ⁸⁾.

Für die Herstellung von Leinöl - bzw. Firnis - Ersatzstoffen sind zahlreiche technische Produkte herangezogen worden. Im einzelnen seien genannt :

Cumaronharz und sonstige Harze, Furfurol, Inden, Naphtensäuren ⁹⁾ bzw. ihre Salze, Phenole, Tetralin, Teeröle usw. ⁹⁾.

Ueber die älteren Arbeiten auf diesem Gebiet berichtet umfassend W. Fahrion ¹⁰⁾ in dem Bericht der Kommission D (Leinöl-ersatzkommission) der wissenschaftlichen Abteilung des Reichsausschusses für pflanzliche und tierische Oele und Fette. Danach war es damals nicht gelungen, einen vollwertigen Leinölersatzstoff herzustellen. Aehnlich äussert sich Lüdecke über die bis zum Jahr 1924 vorliegenden Ergebnisse ¹¹⁾.

In der folgenden Zusammenstellung sollen nur diejenigen Vorschläge und Verfahren berücksichtigt werden, ausgehend von solchen Grundstoffen, die in technischer Synthese erzeugt werden oder jedenfalls ähnlicherweise hergestellt werden können.

1. Chlorierungs-Verfahren.

Das D.R.P. 297 662 (v.15.11.1914 / a.5.5.1917) der Bataafschen Petroleum Maatsch. beschreibt die Herstellung von Leinöl - Firnis ersatz aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese sind durch Chlorierung und Erhitzen der Chlorprodukte in Gegenwart eines

Katalysators hergestellt. Chem.Ztrbl. 1917, I, 1039.

Die Herstellung trocknender Oele aus Erdöl und anderen Produkten durch Chlorierung und Entchlorierung beschreiben H.A.Gardner und E.Bielouss. Nach Erörterung der verschiedenen Möglichkeiten zur Gewinnung ungesättigter Verbindungen aus gesättigten (z.B. durch Dehydrierung, Wasserabspaltung, Elektrolyse der Kaliumsalze von Dicarbonsäuren usw.) teilen sie folgenden Verfahrensweg mit : Ein Neutralöl (offenbar aus Erdöl), umfassend die Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{26}H_{54}$, wird ohne Kontakt chloriert. Es nimmt hierbei schnell bis 15 % Chlor auf, wobei die aufgenommene Chlormenge ausreicht für die Bildung von Tri- und Tetrachloriden. Das Chlorprodukt wird hierauf (gegebenenfalls in Anwesenheit von Zinkschnitzeln) durch Erhitzen auf $(120^{\circ}) - 250^{\circ}$ entchloriert. Es wird eine Mischung von offenkettigen Olefinen und gesättigten cyclischen Verbindungen erhalten. Da das entstandene Produkt sehr schwarz ist, eignet es sich nur für die Verarbeitung von dunklen Farben. Ind.Engng. Chem. 14, 619 (1922).

~~Ein ähnliches Verfahren beschreibt das A.P. 1 484 018 (v.30.6. 1920 / a.19.2.1924) von H.A. Gardner. Das chlorierte Oel (Mineralöl, Rohpetroleum usw.) wird bei der Erhitzung mit flüssigen oder schmelzbaren Stoffen (z.B. Paraffin, Montanwachs) gemischt, die einen höheren Siedepunkt haben als die entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die im Vakuum abdestillierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe besitzen trocknende Eigenschaften. Chem. Ztrbl. 1924, II, 1999.~~

~~Mit dem gleichen Gegenstand beschäftigt sich das A.P. 1 463 883 (v.14.6.1920 / a.7.8.1923) von H.A. Gardner. Die durch Chlorierung und Entchlorierung erhaltenen unges. Kohlenwasserstoffe sollen zwecks rascherer Trocknung als Zusatz zu Holzöl verwendet werden. Chem.Ztrbl. 1925, I, 580.~~

Versuche zur Synthese von trocknenden Oelen auf dem Wege der Chlorierung beschreibt A.J.Drinberg. Er verwendete für die Chlorierung Fettsäuren der Paraffinoxydation und studierte die Entchlorierung unter verschiedenen Bedingungen (mit alkohol. Kalilauge, Natronlauge,

Chinolin usw.). Ferner wurde Stearinsäure in Gegenwart von rotem Phosphor chloriert und mit alkohol. Salzlauge entchloriert. Das erhaltene Produkt hatte die Jodzahl 60. Die Säurezahl ging bis zu 70 % zurück. Lack- und Farben-Ind. (russ.) 1934, Nr. 5/6, 16/22. Chem. Ztrbl. 1935, I, 3603. Vgl. ferner A. J. Drinberg : Synthese der trocknenden Öle. Socialist. Wiederaufbau Wiss. 1935, Nr. 6, 16/25. Chem. Ztrbl. 1936, I, 3223.

2. Verfahren unter Verwendung von Polymerisations- und Kondensationsmitteln wie Aluminiumchlorid, Borfluorid usw..

Die Herstellung synthetischer trocknender Öle aus Erdölpyrolyseprodukten behandeln L. Potolowski, A. Ataljan und W. Bunitzkaja. Es wurde der Benzolvorlauf (die Leichtölfraction 27 - 93° aus der Pyrolyse von Erdölprodukten), enthaltend u. a. Butylen, Divinyl, Amylen usw., 3 bis 4 Stunden mit 1,5 bis 2 % Aluminiumchlorid behandelt. Aus dem Produkt wurde ein viscoses, hochmolekulares trocknendes Öl isoliert, das sich als guter Firnisersatz erwies. Petrol. Ind. Aserbaidshan (russ.) 14, Nr. 10, 91/97, (1934). Chem. Ztrbl. 1935, II, 2478.

Die Herstellung künstlich trocknender Öle aus Benzin behandelt ferner das Russ. P. 39899 (v. 23.12.33/a. 30.11.1934) von S. L. Warschawski und I. Ch. Schenfinkel. Danach wird Benzin mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und gasförmiger Salzsäure bei 100 bis 120° behandelt. Von den entstehenden zwei Schichten wird die untere mit kaltem Wasser zersetzt. Das hierbei abgeschiedene Öl bildet, besonders nach Zusatz von Sikkativen, widerstandsfähige Filme. Chem. Ztrbl. 1935, II, 3016.

857

Das F. P. ~~57~~ 178 (v. 1.7.39/a. 29.8.40) der I. G. Farbenindustrie beschreibt die Herstellung trocknender Öle durch Kondensation von 1- oder 2-Chlorpropen-1 oder Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid, Borfluorid usw.. Z. B. werden 200 Tl. Chlorpropen zu einer Suspension von 50 Tl. Aluminiumchlorid in 500 Tl. Tetrachlorkohlenstoff gegeben und die Mischung unter Rückfluss gleichmässig am Sieden erhalten. Das Produkt wird mit Eiswasser

und verd. Salzsäure zersetzt, mit Alkalien gewaschen und destilliert. Es werden 80 Tl.Oel (Jodzahl 208) erhalten, das gut haftende Filme ergibt. Chem.Ztrbl. 1941, I, 1887.

Weitere Angaben über die Herstellung von trocknenden Oelen aus Crackprodukten finden sich in dem F.P.791 739 (v.26.6.1935 / a. 16.12.1935) der Bataafschen Petroleum maatsch.. Danach werden flüssige Dampfphasencrackprodukte, die Diolefine enthalten, bei mässiger Temperatur (z.B. unterhalb 70°) in Gegenwart von z.B. 1 % Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkender Stoffe in höher molekulare Produkte von unges. Charakter umgewandelt. Diese haben trocknende Eigenschaften. Chem.Ztrbl. 1936, I, 4506.

Weiterhin ist das A.P. 2 092889 (v.19.10.1934 / a.14.9.1937) der Standard oil Development folgenden Inhalts zu nennen: Eine Mischung gecrackter Kohlenwasserstoffe, unterhalb 400° F. siedend, die Olefine und Diolefine enthalten, (z.B. hochgecrackte Petronaphta) wird unterhalb 100° F. mit Polymerisationsmitteln wie Borfluorid (auch $TiCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_3$, SbF_3 , $AlCl_3$) behandelt. Das in Benzol und Aceton lösliche Oel wird bei 400° F. und 2 mm Druck abdestilliert. Das Erzeugnis hat trocknende Eigenschaften. Chem.Ztrbl. 1937, II, 4243.

3. Verfahren unter Verwendung von Phosgen.

Das D.R.P. 379 530 (v.28.8.1920 / a.25.8.1923) der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik bewirkt die Herstellung von trocknenden Oelen in der Weise, dass man auf flüssige oder geschmolzene aliphatische oder hydroaromatische Kohlenwasserstoffe Phosgen in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken lässt. Hierbei bilden sich ungesättigte Verbindungen, die anscheinend aus Ketenen bestehen. Die Produkte sind dem Leinöl ähnlich, ihr Trocknungsvermögen kann durch Zusatz von Trockenmitteln erhöht werden. Chem.Ztrbl. 1923, IV, 753.

Nach W.F. Tschernischew, Russ.P.47023, (v.10.7.1935/a.31.5.1936) lassen sich trocknende Oele auf folgende Weise erhalten: Mineralölkohlenwasserstoffe werden mit Phosgen gesättigt und bei

200 bis 450° über Eisen, Eisenoxyde, Aluminiumoxyd und Koks geleitet. Die über 180° siedenden Anteile des erhaltenen Produkts werden zur Herstellung von Firnis verwendet. Chem. Ztrbl. 1936, II, 3848.

In E.P. 512 463 (v. 31.1.1938/a. 12.10.1939) beansprucht die I.G. Farbenindustrie die Herstellung synthetischer trocknender Öle auf folgende Weise: Durch Spaltung, direkte oder indirekte Dehydrierung von hauptsächlich gesättigten aliphatischen Kohlenstoffverbindungen, werden flüssige Produkte erhalten, die reich an ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind. Diese werden mit Metallhalogeniden vom Friedel-Crafts-Typ oder Borhalogeniden zusammen mit Säurehalogeniden wie Phosgen zu ungesättigten Produkten von hohem Molekulargewicht kondensiert. Beispiel: 100 Tl. eines durch mehrmaliges Spalten von Paraffin bei 500° erhaltenen Spaltprodukts werden in 30 Tl. Äthylchlorid gelöst. Man setzt 30 Tl. Aluminiumchlorid zu und leitet einige Stunden bei 50 bis 60° Phosgen hindurch (15 bis 20 % bez. aufs Ausgangsmaterial). Nach Zersetzen des Aluminiumchlorids durch verd. Salzsäure und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 90 Tl. trocknendes Öl (Jodzahl 115), das sehr gut, auch in Gemisch mit trocknenden Ölen trocknet. Chem. Ztrbl. 1940, I, 1576.

4. verschiedene Polymerisations- und Kondensationsverfahren.

Einen Ersatz für trocknende Öle beschreibt O. Röhm in D.R.P. 295 340 (v. 5.6.1915/a. 15.11.1916). Danach soll als Ersatz eine Lösung von polymeren Acrylsäureestern in Aceton, niederen Fettsäureestern (z.B. Milchsäureester) und anderen Lösungsmitteln verwendet werden. Die polymeren Ester werden durch Behandeln der flüssigen Ester mit Sonnenlicht oder ultraviolettlicht erhalten. Chem. Ztrbl. 1917, I, 42.

Über die Darstellung von trocknenden Ölen aus synthetischen Säuren und Erdölcrackungspolymeren führt A. J. Drinberg folgendes aus: Es werden unges. Kohlenwasserstoffe (z.B. die bei der Destillation des Pressdestillates der Grosny-Erdölspaltung zurückbleibenden Polymeren) zunächst chloriert. Hierauf werden die

chlorierten Produkte mit Fettsäuren, die durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen gewonnen wurden, umgesetzt, ferner auch mit Naphthensäuren. Für die Umsetzung werden folgende Formelbilder angegeben: $n - \text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHCl} - + 2 (\text{Na O}_2 \text{ C-R}) \rightarrow$
 $n - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OCOR}) - \text{CH}(\text{OCOR}) - + 2 \text{NaCl}$

Die besten Eigenschaften zeigen die Ester, die aus Produkten mit 3-6 % Chlor hergestellt wurden. Hinsichtlich weiterer Angaben wird auf das Zentralblattreferat verwiesen. Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.) 2, 1046, 1206. Chem. Zentrbl. 1937, I 201-

Ein interessantes Verfahren zur Darstellung trocknender Öle beschreibt D.R. P. 699 430 (v. 23. 1. 1937/ a. 4. 12. 1940) der I.G. Farbenindustrie. Danach werden trocknende Öle durch Polymerisation von Crotonaldehyd in wässriger Emulsion bei Temperaturen von höchstens 3° gewonnen. Andere Aldehyde oder Ketone oder mit Aldehyden reagierende unges. organische Verbindungen wie Crotylalkohol oder Vinyläther können zugegen sein. Chem. Ztrbl. 1941 I , 1887.

Im Zusammenhang mit dem vorstehenden Patent sei ein älteres Verfahren der Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyden erwähnt. D.R.P. 364 041 (v. 15.2. 1920/ a. 16.11. 1922) und D.R.P. 364 043 (v. 25.3. 1920/a. 16.11. 1922). Hiernach werden Phenole oder kernmethylierte Phenole oder Gemische dieser Verbindungen mit Aldol oder Crotonaldehyd (oder deren Gemischen) mit oder ohne Kondensationsmittel zur Reaktion gebracht. Anstelle der Phenole können ferner teilweise verätherte Polyoxybenzole oder Kreosot verwendet werden. Als Kondensationsmittel dienen ~~Mineralsäuren, besonders HCl oder SOCl₂~~. Beim Arbeiten in der Kälte werden ölige Produkte, in der Wärme harzartige erhalten. Die öligen Produkte trocknen an der Luft, insbesondere in Gegenwart von Sikkativ, wie Leinöl zu beständigen Lacken. Das Produkt aus Phenol + Aldol hat eine Jodzahl von 130 - 160. Chem. Ztrbl. 1923 , II 921.

5. Oxydative Verfahren.

In D.R.P. 323 155 (v. 25.3.1917 / a. 1917.1920) beanspruchen Koetschau, Harries und Albrecht die Herstellung eines Leinölfirnisersatzes durch Ozonisieren von unges. Kohlenwasserstoffen besonders des Erdöls. Chem.Ztrbl. 1920, IV, 475.

G.M. Woods beschreibt die Erzeugung von trocknenden Ölen aus Spaltgasen folgendermassen: Die beim Entgasen von Spaltbenzinen (Rohbenzin aus Midkontinent - Dampfphasenspaltbenzin) erhaltenen "unstabilen" Erzeugnisse werden mit Sauerstoff unter Druck behandelt. Durch destillative Aufarbeitung werden Produkte von leinölähnlicher Zusammensetzung erhalten, die als trocknendes Öl geeignet erscheinen. Petrol. Engr. 8, Nr. 1, 106 (1936). Chem.Ztrbl. 1938, II, 1344.

Das A.P. 2 131 195 (v. 9.6.1934/a. 27.9.1938) der Standard Oil Development hat folgenden Inhalt: Zwischen 40 und 108° sd. Benzin, das beim Cracken von hochsiedenden Mineralölen in der Dampfphase bei etwa 10 at erhalten wurde, wird in flüssigem Zustand einer Oxydation bei 50 bis 150° und 7 at unterworfen. Nach Abdestillieren der leichteren, nicht oxydierten Anteile wird ein schweres, trocknendes, dem Leinöl ähnliches Öl erhalten. Chem.Ztrbl. 1939, I 2685.

6. Trocknende Öle aus Divinylacetylen.

Auf das umfangreiche Gebiet der Acetylderivate wie z.B. Divinylacetylen sei im Rahmen der vorliegenden Literaturzusammenstellung lediglich hingewiesen. Z.B. zeigen nach A.P. 1 812 544 (v. 7.8. 1929/a. 30.6.1931) der du Pont de Nemours Divinylacetylenpolymerisate die charakteristischen Eigenschaften trocknender Öle. (Chem. Ztrbl. 1932, I 458). Ferner beschreibt das A.P. 1 869 668 (v. 7.8. 1929/a. 2.8.1932) der gleichen Gesellschaft folgendes Verfahren zur Herstellung künstlicher trocknender Öle: man erhitzt polymerisierbare, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit wenigstens zwei Doppelbindungen z.B. Divinylacetylen auf bestimmte Weise, sodass keine Gelbildung eintritt. Nach Abtrennen der unveränderten Kohlenwasserstoffe hinterbleibt ein Öl mit trocknenden Eigenschaften.

das bei 100° nicht flüchtig ist. Chem.Ztrbl. 1933, I 686.

7. Ester als Leinölersatzstoffe.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, ist für die trocknenden Eigenschaften der natürlichen trocknenden Öle nicht nur der Säurerest sondern auch die Alkoholkomponente von Einfluss. Von Interesse im Rahmen des Gesamtthemas sind deshalb auch diejenigen Versuchsverfahren, bei denen anstelle des Glycerins andere Alkohole bzw. Hydroxylverbindungen verwendet wurden.

So beschreibt z.B. das D.R.P. 389 086 (v. 25.10.1922/a. 25.1.1924) der Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer Leinölersatzstoffe, bestehend aus den Glykol- Estern von Säuren mit konjugierten Doppelbindungen wie Monosorbinsäureglykolester, ferner Disorbinsäureglykolester. (Sorbinsäure ist Hexadien-(2,4)-säure - 1). Chem.Ztrbl. 1924, I 1717.

Ferner beansprucht die gleiche Firma in D.R.P. 411 900 (v.11.11.1923/a. 9.4.1925) die Herstellung von trocknenden Ölen, Firnissen, Lacken usw. aus den ungesättigten Fettsäuren der natürlichen trocknenden Öle, die mit mono- oder Polysacchariden verestert werden. So wird z.B. aus Linolsäurechlorid und Traubenzucker Glucoselinoleat erhalten, das die Eigenschaften eines trocknenden Öls besitzt. Chem.Ztrbl. 1925, I 2732.

Bayer

Literaturangaben.

- 1) Vgl. Holde : Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Aufl. (1933)
S. 624 ff..
s. Auch Eibner u. Schmiedinger : Chem. Umschau 30, 293 (1923).
- 2) Eibner, Mars u. Munzert : Chem. Umschau 31, 69 (1924).
- 3) Vgl. Scheiber : Lacke und ihre Rohstoffe (Leipzig, Barth 1926)
S. 123 ff.
- 4) Zur Konstitution der Linolensäure : Yoshiyuki Inoue u. Bunsuke
Suzuki. Proceed. Imp. Acad. Tokio 7, 375 (1931). Chem. Ztrbl.
1932, I 2307.
Untersuchungen über die Konstitution der α - u. β - Elaeoste-
arinsäure. R.S. Morell u. W.R. Davis. Trans. Faraday Soc. 32,
209 (1935). Chem. Ztrbl. 1935, II 3015.
Zur Konstitution der Linol- u. Linolensäure. Th.G. Green u.
Th. P. Hilditch. Biochemical J. 29, 1552 (1935). Chem. Ztrbl.
1935, II 3597.
- 5) H. van der Veen : Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38,
117 (1931). Chem. Ztrbl. 1931, II-219.
H.P. Kaufmann u. M. Keller. Chem. Umschau Fette usw. 38, 203
(1931). Chem. Ztrbl. 1931, II 2305.
- 6) Note 3) S. 164 ff.
- 7) Note 3) S. 125 ff.
- 8) Vgl. z.B. Die Synthese der Oel- u. Elaidinsäure, ausgehend von
 β - Chlorornonylaldehyd. C. R. Moller u. R. Bannerot. Journ.
Amer. chem. Soc. 56, 1653 (1934).
- 9) Ueber die Verwendung von Naphthensäuresalzen vgl. z.B. D.R.P.
327 374 u. 327 375 (Al- u. Cr- Naphthenate). Chem. Ztrbl. 1921,
II 130. Ferner D.R.P. 352 356 (Co- u. Zn- Naphthenate). Chem.
Ztrbl. 1922, IV 167.
- 10) W. Fahrion. Chem. Umschau Fette usw. 29, 103, 111, 120. Chem. Ztrbl.
1922, IV 50.
- 11) A. Lüdecke. Farbe u. Lack 1924, 143, 151. Chem. Ztrbl. 1924,
II 2428.

Literatur - Anhang.

In den im folgenden aufgeführten Zeitschriften und Büchern, die im Original nicht eingesehen werden konnten, sind vermutungsweise noch weitere Angaben über synthetische Darstellungsverfahren von trocknenden Ölen enthalten.

Zeitschriften.

1. K. Löffl : Betrachtungen über Leinölersatz z.B. aus Erdöl. Seifensiederztg. 44, 955, 973 (1917). Chem.Ztrbl. 1918, I 786.
 2. utz : Uebersicht über Leinölersatzstoffe. Farbenztg. 24, 441, 511, 545, 1231, 1269, 1309, 1347. Chem. Ztrbl. 1919, II 425, IV 374.
 3. L.E. Andés : Uebersicht über Leinölersatzmittel. Chem. techn. Ind. 1918, Heft 48, 1 (1918). Chem.Ztrbl. 1919, 590.
 4. L. E. Andés : Kunstfirnisse. Kunststoffe 8, 205, 219, 269 (1918). Chem.Ztrbl. 1919, IV 500.
 5. F. Englaender : Verwendung von Leinölersatz. Öl- u. Fettindustrie 1, 83 (1919). Chem.Ztrbl. 1919, IV 285.
 6. W. Fahrion : Chem.umschau Fette usw. 27, 38, 49, 73, 85 (1920). Chem.Ztrbl. 1921, II 909.
 7. L.E. Andés : Leinölersatzmittel. Seife 7, 533, 673. Chem.Ztrbl. 1922, IV 1138.
 8. W. Fahrion : Leinölersatz. Chem.umschau Fette usw. 29, 103, 111, 120. Chem.Ztrbl. 1922, IV 50.
 9. A. Ludfcke : Leinölersatzfarbe u. Lack 1924, 143, 151. Chem. Ztrbl. 1924, II 2428.

 10. B. Marks u. F.J. Gay : u.a. Fortschrittsbericht über trocknende Öle 1932 / 33. Rep. Progress appl. Chem. 18, 437 (1933). Chem.Ztrbl. 1935, I 2447.

 11. K. Bauer : Synthetische Trockenöle u. neue Anstrichmittel. Farbenztg. 40, 215 (1935). Chem.Ztrbl. 1935, I 3479.
 12. E. Dreher : Uebersicht über die Zusammenhänge synthetischer hochmolekularer Verbindungen mit trocknenden Ölen. Kunststoffe 27, 30 (1937). Chem.Ztrbl. 1937, I 4562.
 13. I. Mellan : Synthetische Trockenöle. Nat. paint Bull. 1, Nr.13, 12. 2, Nr.1, 14 (1938). Chem.Ztrbl. 1938, I 3540.
- Büchliteratur:
1. L.E. Andés : Surrogate der Lack-usw. Industrie. Sammlg. Hartleben Bd. 311. Wien. 2. F. Fritz : Leinölersatzstoffe. Berlin-Steglitz, 1938.