

# Beitrag zur Analyse der Waltran - Fettsäuren

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

## Dissertation

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Kurt Giese**  
(aus Slupp, Kr. Graudenz)

Berichterstatter: Prof. Dr. E. Glimm

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Albers

Tag der Promotion: 3. Februar 1938

II 38812



B-Ia GPG  
Z/G-130/57

Meinen lieben Geschwistern.



## Einleitung.

Die Fettsäuren der Waltrane sind seit längerer Zeit Gegenstand von Untersuchungen gewesen, ohne jedoch bisher in ihrer Zusammensetzung eine lückenlose Aufklärung gefunden zu haben. So weist bereits Lewkowitsch (1) auf das völlige Fehlen der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren hin. Nach Untersuchungen von Bull (2) bestehen die Fettsäuren der Ölsäurereihe aus Erukasäure, Gadolinsäure, Ölsäure und einer neuen Fettsäure, der Margarolsäure. J. A. Bonnovie Svendson (3), der einen gehärteten Waltran von der Jodzahl 59,8 untersuchte, schätzt das Vorhandensein der Fettsäuren wie folgt ein: Myristinsäure 10,8 %, Palmitinsäure 17,9 %, Bullsche Säure 10,6 %, Stearinsäure 10,8 %, Ölsäure 27,7 %, Arachinsäure 3,4 %, Behensäure 2,5 % und zwei neue Säuren  $C_{22}H_{36}O_2$  8 % und  $C_{22}H_{40}O_2$  8,8 %. Fahrion (4) gibt bei einer vergleichenden Untersuchung von Wal-, Dorsch- und Heringstran den Gehalt des Waltrans an Clupanodonsäure zu 4,2 % und den an Jecorinsäure zu 15,5 % an. Tsujimoto (5) will nach der Trennung der festen und flüssigen Säuren nach der Bromester-Methode von Grün-Janko aus Waltran eine neue Tetradecensäure isoliert haben, die bei katalytischer Hydrierung Myristinsäure und bei der Hazura-Oxydation Dioxymyristinsäure lieferte. C. H. Milligan, C. A. Knuth und A. S. Richardson (6) untersuchten die Fettsäuren eines Waltrans, die das mittlere Molekulargewicht 277 und die Jodzahl 121,6 aufwiesen. Sie vermochten aus dem Fettsäuregemisch nach der Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell 16,7 % feste Säuren mit der Jodzahl 5,6 zu isolieren. Die gefundenen Säuren wurden durch die Jodzahl und mittleres Molgewicht identifiziert. Einer gleichen Behandlung wurden die Fettsäuren des gehärteten Tranes derselben Probe unterworfen. Auf Grund der so erhaltenen Daten geben die Verfasser die Zusammensetzung des Öls wie folgt an:

C <sub>14</sub> Myristinsäure	4,5.	C <sub>20</sub> Ungesät. Säure	16
C <sub>16</sub> Palmitinsäure	11,5.	C <sub>22</sub> „ „	10
Hexadecensäure	17,0.	C <sub>24</sub> „ „	1
C <sub>18</sub> Stearinsäure	2,5.		
Ungesättigte Säuren	36,5.		Unverseifbares 0,7 %
(fast aussch. Öls.)			

Von Yoshiyuki Toyama (7) sind verschiedene Waltrane einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. So war es ihm möglich aus einem Buckelwaltran, dessen Gehalt an gesättigten Säuren er mit rund 10 % annimmt, eine Reihe von Säuren zu isolieren. Das Vorkommen der  $C_{12}$ -Reihe konnte zwar nicht bewiesen werden, wird jedoch vom Verfasser für möglich gehalten. Als Hauptmenge der gesättigten Säuren konnten Myristinsäure und Palmitinsäure nachgewiesen werden. Auch war es möglich ein Gemisch höherer gesättigter Fettsäuren, wahrscheinlich  $C_{18}H_{36}O_2$ ,  $C_{20}H_{40}O_2$  zu erhalten; jedoch gelang es nicht dieses Gemisch in die einzelnen Komponenten aufzuspalten. Trotzdem glaubt der Verfasser annehmen zu können, daß es sich in diesem Gemisch um Stearin-, Arachin- und Behensäure gehandelt habe. Von den ungesättigten Olefinsäuren ist das Vorkommen der  $C_{14}$ -Reihe nicht ausgeschlossen. Isoliert und nachgewiesen konnten nur eine Hexadecensäure, die Ölsäure und eine der Erukasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  Isomere werden. Die Säure  $C_{20}H_{38}O_2$  soll in beträchtlichen Mengen vorkommen, konnte aber nicht in reinem Zustand erhalten werden. Säuren mit mehreren Doppelbindungen treten mit 18, 20 und 22 C-Atomen auf. Aus der  $C_{18}$ -Reihe sollen die Säuren  $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{18}H_{30}O_2$  und  $C_{18}H_{32}O_2$  vorhanden sein. Von der Reihe  $C_{20}$  scheinen die Säuren  $C_{20}H_{30}O_2$ ,  $C_{20}H_{32}O_2$  vorwiegend vorzukommen. Von den  $C_{22}$ -Säuren bildet die Hauptmenge eine Säure der Zusammensetzung  $C_{22}H_{34}O_2$ ; jedoch scheint die Anwesenheit von  $C_{22}H_{36}O_2$  auch beträchtlich zu sein.

Den Gehalt des Finnwaltrans an gesättigten Säuren gibt der Verfasser zu rund 25 % an. Sie bestehen in der Hauptmenge aus Myristin- und Palmitinsäure. Gesättigte Säuren mit 18, 20 und 22 C-Atomen sollten dagegen nur in geringen Mengen vorkommen. Bei den einfach ungesättigten Säuren ist das Vorkommen der  $C_{14}$ -Reihe nicht ganz ausgeschlossen; ein Nachweis konnte jedoch nicht geführt werden. Rein erhalten und identifiziert konnten Hexadecensäure und Ölsäure werden. Die Gegenwart der Säuren  $C_{20}H_{38}O_2$  und  $C_{22}H_{42}O_2$  wird für möglich gehalten. Die höher ungesättigten Säuren gehören auch hier der  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  und  $C_{22}$ -Reihe an. Von der  $C_{18}$ -Reihe sind die Säuren  $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{18}H_{30}O_2$ ,  $C_{18}H_{32}O_2$  vertreten. Von den Säuren  $C_{20}$ - sollen die Säuren  $C_{20}H_{30}O_2$  und  $C_{20}H_{32}O_2$  vorwiegend vorkommen. Die  $C_{22}$ -Reihe ist nur durch die Säure  $C_{22}H_{34}O_2$  vertreten.

Im Spitzkopf-Finnfischöl wurden die gesättigten Fettsäuren zu rund 20 % ermittelt. Auch hier scheinen die gesättigten Säuren der  $C_{14}$ -Reihe in Spuren vertreten zu sein (ebenso wie Behensäure). Nachweisbar waren Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure. Die Säuren der Ölsäurereihe sind durch die Zoomarinsäure, Ölsäure und einer Säure  $C_{20}H_{38}O_2$  vertreten. Von den

mehrfach ungesättigten Säuren kommen in kleinen Mengen Säuren der  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ - und  $C_{22}$ -Reihe vor.

Rund 10 % gesättigte Säuren soll der Grauwaltran enthalten. Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure konnten in reinem Zustand erhalten und als solche identifiziert werden. Die Säuren der Ölsäurereihe bestehen in der Hauptsache aus Zoomarin- und Ölsäure. Eine Tetradecensäure und die Säuren  $C_{20}H_{38}O_2$  und  $C_{22}H_{42}O_2$  kommen in kleinen Mengen vor. Säuren mit mehr als einer Doppelbindung sind insbesondere durch die  $C_{20}$  und  $C_{22}$ -Reihe vertreten. Jedoch ließen sich auch Säuren in Form ihrer Äther unlöslicher Bromide abscheiden, die scheinbar der  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Reihe angehörten.

Einen weiteren interessanten Beitrag zur Analyse der Waltranfettsäuren lieferte E. F. Armstrong und P. F. Hilditch (8). Die Verfasser untersuchten die einfach ungesättigten Säuren der  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Reihe eines Südgeorgienwaltrans und führten die Konstitutionsermittlungen dieser durch, in dem sie die entsprechenden Methyl- oder Äthylester mit Kaliumpermanganat in Aceton oder Essigsäurelösung oxydativ aufspalteten. Auf diesem Wege vermochten die Verfasser unter den Myristolsäuren eine  $\Delta^{9,10}$ -Tetradecensäure und wenig  $\Delta^{7,8}$ - bzw.  $\Delta^{8,9}$ -Tetradecensäure nachzuweisen. Die Palmitolsäuren traten nur in einer Form, nämlich als  $\Delta^{9,10}$ -Hexadecensäure auf. Die Ölsäuren lieferten in der Hauptmenge die gewöhnliche  $\Delta^{9,10}$ -Octadecensäure und daneben  $\Delta^{11,12}$ -Octadecensäure. Bei den höheren Gliedern der Fettsäuren, die fast ausschließlich nur in mehrfach ungesättigter Form auftreten, liefert die Methode keine eindeutigen Ergebnisse.

Nach Untersuchungen von T. G. Green und T. P. Hilditch (9) bestehen die ungesättigten Säuren der  $C_{18}$ -Reihe eines Walöles aus etwa 90 % Octadecensäure, hauptsächlich Ölsäure, und einer kleinen Menge isomerer Säure. Die restlichen 7% sollen Octadecadiensäure enthalten, aber nur sehr wenig Linolsäure; Linolensäure soll gänzlich fehlen.

J. Tveraen (10), der verschiedene Blauwalöle analysierte, stellte den Gehalt an gesättigten Säuren zu rund 25% fest. Sie waren durch Spuren von Laurin-, hauptsächlich aber Myristin- und Palmitinsäure vertreten. Von den Säuren der Ölsäurereihe wurden Tetradecen-, Zoomarin-, Öl- und Gadoleinsäure festgestellt. Von den mehrfach ungesättigten Säuren sollen vorkommen: Spuren mit weniger als 18 C-Atomen,  $C_{18}H_{32}O_2$ ,  $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{20}H_{34}O_2$ ,  $C_{20}H_{32}O_2$ ,  $C_{20}H_{30}O_2$ ,  $C_{22}H_{36}O_2$ ,  $C_{22}H_{34}O_2$  und  $C_{22}H_{32}O_2$ .

Unterziehen wir die vorliegenden Untersuchungsergebnisse einer vergleichenden Betrachtung, so dürfen wir feststellen, daß unabhängig von der Walart und seiner Herkunft das Auftreten der Fettsäuren sich scheinbar auf die  $C_{14}$ - bis  $C_{22}$ -Reihe einschließlich beschränkt. Das Vorkommen der nächst niederen und hö-

heren Fettsäuren wird zwar für wahrscheinlich gehalten, jedoch ist ein exakter Beweis hierfür noch nicht geliefert worden. Ähnliche Zweifel treten aber auch bei den Fettsäuren im einzelnen in der C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Reihe auf. So ist es zwar möglich gewesen, von den gesättigten Säuren stets die Anwesenheit von Myristin-, Palmitin-, teilweise auch mit absoluter Sicherheit der Stearinsäure zu beweisen; doch schon bei den nächst höheren Homologen ist dies nicht immer gelungen. Ungewisser noch als bei den gesättigten, liegen die Verhältnisse bei den ungesättigten Säuren. War es auch hier möglich einige Säuren im reinen Zustand zu erhalten, so mußte doch in der Mehrzahl der Versuche, insbesondere bei den höher ungesättigten Säuren, darauf verzichtet werden. Weisen auch verschiedene Daten auf die Anwesenheit bestimmter Säuren hin, so gelang es doch nicht immer, selbst nicht bei den mühevollen und exakten Arbeiten von Yoshiyuki Toyama, die Säuren als chemisch reine Substanz zu isolieren.

Das Bild der Zusammensetzung der Fettsäuren ist somit trotz der Vielfältigkeit der Arbeiten doch nicht vollständig. Uns erschien es deshalb für zweckmäßig, durch eine abermalige Untersuchung unter Anwendung erprobter, notfalls kombinierter Arbeitsmethoden zur Aufklärung beizutragen.

---



## Praktischer Teil.

Zur Untersuchung wurde ein nach den gebräuchlichen Methoden aus dem Speck eines Wals gewonnener Tran herangezogen. Es war dies ein rötlich-gelbes Öl, aus dem sich bei Raumtemperatur bereits ein beträchtlicher Teil „Stearin“ ausgeflockt hatte. Zur näheren Charakterisierung der Probe mögen nachstehende Kennzahlen dienen:

Spez. Gewicht (15°/4°)	=	0,92614
Brechungsindex (40°)	=	1,46178
Säurezahl	=	5,1
Verseifungszahl	=	197,3
Esterzahl	=	192,2
Jodzahl n. Kaufmann (11)	=	111,9
Jodzahl n. Hanus (12)	=	111,6
Rhodanzahl (13)	=	74,93
Dienzahl (14)	=	0
Unverseifbares	=	1,58%
Mittleres Molgewicht (15)		
a) der Glyceride	=	853,13
b) der Säuren	=	271,71
Neutral-Zahl der Säuren	=	206,5

### Trennung der Gesamtfettsäuren in feste und flüssige Säuren.

Eine wesentliche Erleichterung der Fettanalyse besteht in der Trennung der festen und flüssigen Säuren. Es sind zu diesem Zwecke eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, die auf den Löslichkeitsunterschieden verschiedener fettsaurer Salze in bestimmten Lösungsmitteln beruhen. Keine von diesen Methoden besitzt den Vorzug von allgemeiner Gültigkeit und liefert absolut richtige Werte. Dieser Forderung am nächsten kommt jedoch die von Twitchell(16) abgeänderte Varrentrappsche Methode, die bei nicht zu komplizierten Gemischen Abweichungen von 1—2 % aufweist. (17).

Einen gänzlich anderen Weg geht die Bromestermethode von Grün u. Janko (18). Die Verfasser nehmen die Trennung der gesättigten und ungesättigten Säuren — die mit festen und flüssigen Säuren im allgemeinen übereinstimmen — in der Weise vor, daß sie an die ungesättigten Fettsäureester Brom anlagern und dann durch Destillation die niedriger siedenden (festen) Fettsäureester von den höher siedenden Bromfettsäureestern trennen. Auch

diese Arbeitsweise liefert nach Angabe der Verfasser sehr gute Werte, deren Fehler in der Grenze  $\pm 1\%$  gelegen sind. Eine Anwendung dieses Verfahrens auf die Trananalyse zeigte jedoch, daß bei einem so komplizierten Gemisch keine verlässlichen Resultate erhalten werden können, da schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen eine starke Bromwasserstoffabspaltung einsetzt, mit der eine gleichzeitige Zersetzung der Fettsäuren einhergeht.

Am wenigsten abhängig von der Zusammensetzung der Fettsäuremischung und darum am zuverlässigsten in der Ermittlung der gesättigten Fettsäuren ist endlich die Methode von Bertram (19). Sie beruht auf der leichten oxydativen Aufspaltung und Zersetzung der ungesättigten Säuren, ohne das gleichzeitig Verluste an gesättigten Säuren auftreten. Diese Methode gestattet also unter Verzicht auf die ungesättigten Säuren, unabhängig von der Fettsäuremischung die genaueste Bestimmung der gesättigten Säuren.

#### Trennung der festen und flüssigen Säuren nach Twitchell.

Für die Versuche wurden die Säuren in 50 ccm 95%igem Alkohol in Lösung gebracht und in Siedehitze mit 50 ccm einer ebenfalls 95%igen alkoholischen Bleiacetatlösung, die das Bleiacetat in kleinem Überschuß enthielt, versetzt. Beim langsamen Abkühlen begann sich die Lösung zu trüben und gelblich-weiße Kristalle abzuscheiden. Sie wurde dann auf 15° C temperiert und zur Nachkristallisation über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte die über den Kristallen stehende alkoholische Lösung eine rot-gelbe Farbe angenommen und sich vollkommen geklärt. Die Kristallmasse wurde durch Filtration von der Lösung getrennt und mit kaltem Alkohol gewaschen bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser klar blieb. Der Filtrerrückstand wurde aus 100 ccm 95%igem Alkohol unter Zusatz von 0,5 ccm Eisessig umkristallisiert. Die nunmehr fast rein weiße Kristallmasse wurde der gleichen Behandlung wie vordem unterworfen und schließlich mit kalter verdünnter Salpetersäure in Gegenwart von Äther zersetzt. Die in der ätherischen Lösung befindlichen Fettsäuren wurden nach dem Trocknen, Filtrieren und Abdampfen des Äthers zur Gewichtskonstanz bei 100° C gebracht.

Vers. Nr.	Fettsäure- gemisch	Feste Fett- säuren	Jodzähl n. Kaufm.	Prozentgehalt
	g	g		
I.	10,0235	2,3420	5,8	23,36
II.	8,6830	2,0120	3,2	23,17
III.	9,4472	2,2132	4,9	23,42
Mittelwert = 23,32 % feste Fettsäuren.				

Die jeweils erhaltenen alkoholischen Filtrate und alkoholischen Waschwässer — die beim ersten Mal eine rot-gelbe, beim zweiten Mal eine schwach goldgelbe Farbe aufwiesen — wurden vereinigt. Der Alkohol wurde im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines Stickstoffstromes im Wasserbade abgetrieben. Die verbleibenden flüssigen Fettsäuren, bezw. deren Bleisalze wurden nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Äther zersetzt und die ätherische Lösung in gewohnter Weise aufgearbeitet.

Vers. Nr.	Fettsäure- gemisch	Flüss. Fett- säuren	Jodzahl n. Kaufm.	Prozentgehalt
	g	g		
I.	10,0235	7,5600	160,4	75,52
II.	8,6830	6,5432	161,0	75,36
III.	9,4472	7,1258	160,9	75,43
Mittelwert = 75,44 % flüssige Fettsäure.				

#### Bestimmung der gesättigten Säuren nach der Oxydationsmethode von Bertram.

5,0425 g bezw. 4,9985 g Fett wurden mit 75 ccm alkoholischer, etwa 0,5 n Kalilauge verseift. Nach der Entfernung des Unverseifbaren wurde die Seifenlösung zur Vertreibung des Alkohols auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft und die Seifen unter Zusatz von 5 ccm 50%iger Kalilauge in der Hitze mit Wasser zur klaren Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat vorgenommen, in dem bei +10° C unter stetiger Kühlung und Turbinierung allmählich 35 g Kaliumpermanganat in 750 ccm Wasser eingetragen wurden. Die Lösung wies nach 12-stündigem Stehen noch einen Kaliumpermanganatüberschuß auf. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit konzentrierter Natriumbisulfidlösung reduziert. Die nunmehr verbleibenden hochmolekularen festen Fettsäuren wurden in Petroläther aufgenommen, über die Ammonium- und Magnesiumsalze gereinigt, schließlich isoliert und zur Gewichtskonstanz bei 100° C gebracht. Die auf diesem Wege erhaltenen festen Säuren wiesen ebenfalls Tran geruch und eine schwach gelbliche Farbe auf. Der Schmelzpunkt der Säuren lag bei 53—55° C.

Vers. Nr.	Fettsäure- gemisch	Feste Fett- säuren	Jodzahl n. Kaufm.	Prozentgehalt
	g	g		
I.	5,0425	1,2910	2,34	25,62
II.	4,9985	1,3110	4,39	26,22
III.	5,1024	1,3280	2,80	26,26
Mittelwert = 26,05 % feste Säuren.				

Zu berücksichtigen war hierbei, daß bei dieser Bestimmungsmethode (im Gegensatz zur Methode von Twitchell) neutrales Fett herangezogen wurde. Wollte man auch hier den Prozentgehalt der gesättigten Säuren zu dem der ungesättigten bestimmen, so wäre noch der Gehalt des Tranes an Unverseifbarem und Glycerin in Rechnung zu setzen. Nimmt man die Verteilung dieser 6,22% entsprechend der Zusammensetzung der Fettsäuren wie 1:3 vor, so erhöht sich der Gehalt der gesättigten Säuren auf 27,6%. Dem gegenüber steht noch ein kleiner Gehalt an ungesättigten Säuren, der in Abzug zu bringen wäre. Die Berechnung des Anteils an ungesättigten Säuren erfolgte nach folgendem Ansatz:  $100 : 161 = x : \text{gef. Jodmenge der festen Fettsäuren}$ . Für die Jodzahl der ungesättigten Säuren wurde bei der Berechnung der höchste der gefundenen Werte benutzt. Danach wären 2% in Abzug zu bringen, so daß sich endgültig 25,6% an gesättigten Säuren ergab.

Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit dem nach der Twitchell-Methode gefundenen zeigte, daß ein beträchtlicher Teil von den gesättigten Säuren als Bleisalze nicht gefällt worden, sondern noch mit den ungesättigten Säuren in Lösung gegangen war. Die Vermutung lag nahe, daß es sich hierbei um niedriger molekulare Säuren handelte, die bei der späteren Destillation der Methyl ester der ungesättigten Säuren infolge des niederen Siedepunktes in den ersten Fraktionen auftreten müßten.

### Hauptversuche.

Um für die späteren Vakuum-Destillationen eine größere Menge Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben, wurde 1 kg Tran mit einem Überschuß von 10% iger alkoholischer Kalilauge unter Stickstoffatmosphäre verseift. Nach dem Vertreiben des Alkohols und der Entfernung des Unverseifbaren wurden die Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und schließlich auf dem üblichen Wege isoliert. Dieses Säuregemisch stellte bei Zimmertemperatur eine gelbe mit Trangeruch behaftete Masse von salbenartiger Konsistenz dar. Es wies nachstehende Kennzahlen auf:

Kennzahl	I.	II.	Mittelwert
Rhodanzahl n.			
Kaufmann	77,66	78,84	78,25
Jodzahl n.			
Kaufmann	116,1	117,8	116,95
Verseifungszahl	204,5	203,6	204,05
Säurezahl	202,8	202,4	202,6

## Trennung der festen und flüssigen Säuren.

Zur Trennung der festen und flüssigen Säuren wurde das Verfahren nach Twitchell angewandt. Sie wurde in der gleichen Weise wie bei den Vorversuchen mit dem zehnfachen Ansatz durchgeführt. Auf diesem Wege konnten 233 g feste und 694 g flüssige Säuren isoliert werden.

Die festen Säuren verflüssigten sich in einem größeren Intervall bis 52° C zur klaren Schmelze. Sie waren von gelber Farbe und noch mit Trangeruch belastet. Die wichtigsten Kennzahlen dieses Säuregemisches waren folgende:

Kennzahl	I.	II.	Mittelwert
Rhodanzahl n.			
Kaufmann	8,98	8,96	8,97
Jodzahl n.			
Kaufmann	10,53	10,47	10,5
Jodzahl n.			
Hanus	10,34	10,56	10,45
Verseifungszahl	220,6	221,6	221,1
Säurezahl	221,0	220,0	220,5

Wie eine Betrachtung der Säure- und Verseifungszahl zeigt, lag im Gemisch keine nennenswerte Anhydridbildung der Säuren vor. Ihr mittleres Molekulargewicht war dem der Palmitinsäure nahegelegen. Ein Vergleich der Jod- und Rhodanzahl ließ auf Grund der geringen Differenz erwarten, daß es sich bei den beigemengten ungesättigten Säuren in der Hauptsache um einfach ungesättigte handelte.

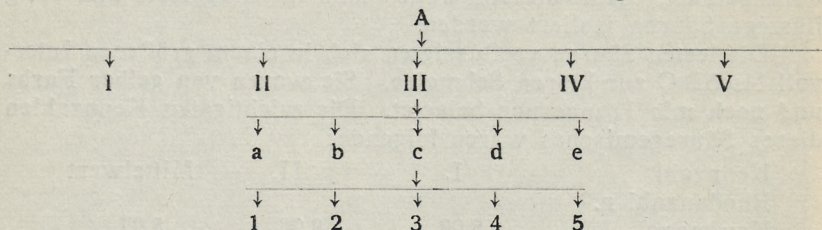
## Veresterung der festen Säuren.

220 g des festen Fettsäuregemisches wurden im großen Überschuß von absolutem Methylalkohol gelöst und unter Zusatz von 3 % konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter Stickstoffatmosphäre 3 Stunden erhitzt. Der überschüssige Methylalkohol wurde im Stickstoffstrom abgetrieben, die Ester zur Befreiung von Schwefelsäure in destilliertes Wasser gegossen, dann in Petroläther (Siedepunkt 40—60° C) aufgenommen und wiederholte Male bis zur neutralen Reaktion gegen Methylorange gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und der Isolierung der Ester erwies es sich als notwendig, die letzten Anteile des Petroläthers im Vakuum bei 100° C zu entziehen. Die Ausbeute an Ester betrug 221 g. Sie zeigten die Säurezahl 0,75.

215 g dieses Estergemisches wurden der fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen. Die Destillationsapparatur setzte sich bei den ersten Destillationen aus einem gewöhnlichen Claisenkolben mit hohem Ansatz, der Vorlage, dem Manometer, einer mit fester Kohlensäure unterkühlten Abfangvorrichtung für eventuell nicht kondensierte Dämpfe und einer Ölpumpe zusammen.

Durch die Kapillare wurde, um auch hier jede Oxydation weitgehendst auszuschalten, ein Stickstoffstrom geleitet. Die Temperatur wurde allmählich und möglichst gleichmäßig gesteigert.

### Schema der Fraktionsbezeichnung.



### A erste Fraktionierung d. Ester d. festen Säuren.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp. außen ° C	innen ° C	Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
I	2	154—163	135—140	39,4881	11—14	} Destillat farblos
II	2	163—168	140—145	55,7746	17—21	
III	2	168—172	145—150	46,8021	24—25	
IV	2	172—180	150—157	39,5139	22—23	
V	2	180—235	157—206	30,0732	20—23	Destillat gelblich

Einwage: 215 g Ester    Auswage: 211,652 g  
Verlust: 1,6 %

Die einzelnen in Tabelle A erhaltenen Fraktionen wurden einer ersten Nebendestillation unterworfen. Es sollte versucht werden, durch Aufspaltung der einzelnen Fraktionen und einer späteren sinngemäßen Wiedervereinigung auf Grund der Schmelzpunkte eine möglichst weitgehende Reindarstellung der Ester zu erreichen. Bei der Destillation kam der Spezialkolben von E. Klenk (20) zur Anwendung. Auf den Gebrauch des Hochvakuums wurde hierbei absichtlich verzichtet, da bei niederem Vakuum eine größere Distanz der Siedepunkte und damit eine bessere Trennung zu erwarten stand.

### Erste Nebendestillation von A I.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp. außen ° C	innen ° C	Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
A Ia	13	178—184	150—165	17,4303	11—14	} Destillat farblos
A Ib	13	184—197	165—173	16,7626	17—18	
A Ic	13	197—206	173—178	4,0064	25—26	

Einwage: 39,4881 g    Auswage: 38,2003 g  
Verlust: 2,3 %

Da anzunehmen war, daß es sich beim Rückstand um die höchstsiedenden Anteile der Fraktion handelte, wurde er für die folgenden Destillationen der Fraktion A II im Kolben belassen. Die Fraktionen A Ia und A Ib wurden vereinigt und aufgehoben. Sie bildeten bei Zimmertemperatur eine klare, leichtbewegliche Flüssigkeit. Die Fraktion A Ic wurde mit Fraktion A II vereinigt und nochmals rektifiziert.

#### Erste Nebendestillation von A II.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
A IIa	13	184—190	155—175	16,9230	13—14	} Destillat farblos
A IIb	13	190—192	175—177	16,1486	16—18	
A IIc	13	192—197	177—182	12,9619	23—24	
A IId	13	197—215	182—187	11,7075	25	
Einwage: 59,781 g				Auswage: 58,7410 g		
Verlust: 1,9 %						

Die Fraktionen A IIa und A IIb wurden zusammen mit den Fraktionen A Ia und A Ib aufgehoben. Die Fraktionen A IIc und A IId wurden mit der Fraktion A III vereinigt und nochmals destilliert.

#### Erste Nebendestillation von A III.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
A IIIa	13	191—194	165—176	16,1433	23—25	} Destillat farblos
A IIIb	13	194—199	176—182	16,9551	25	
A IIIc	13	199—202	182—186	16,3129	26	
A IIIId	13	202—206	186—190	16,7787	26	
A IIIe	13	206—225	190—197	5,3745	20—22	
Einwage: 72,4715 g				Auswage: 71,5645 g		
Verlust: 1,3 %.						

Die Destillate A IIIa bis einschließlich A IIIId wurden vereinigt und aufbewahrt. Die Fraktion A IIIe wurde trotz des niederen Schmelzpunktes mit Fraktion A IV zur weiteren Destillation zusammengegeben. Die Depression des Schmelzpunktes dieser höher liegenden Fraktion dürfte auf die Gegenwart einer größeren Menge höher molekularer oder gar ungesättigter Ester zurückzuführen sein.

### Erste Nebendestillation von A IV.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
A IVa	13	202—207	165—189	15,8921	26	} Destillat farblos
A IVb	13	207—209	189—191	16,8561	24—25	
A IVc	13	209—215	191—193	8,8537	23—24	
A IVd	4	—	—	2,5812	21—23	
Einwage: 44,8884 g				Ausbeute: 44,1831 g		
Verlust: 1,6 %.						

Die Destillate A IVa und A IVb wurden mit den Destillaten A IIIa und A IIIb und A IIIc und A III d vereinigt und aufgehoben. Die Destillate A IVc und A IVd wurden mit A V zur weiteren Destillation zusammengegeben.

### Erste Nebendestillation von A V.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
A Va	13	210—217	185—197	15,9223	23—25	} Destillat farblos
A Vb	13	217—225	197—199	14,9287	26—27	
A Vc	13	225—243	199—206	9,9704	19—20	Destillat gelblich
Einwage: 41,5081 g				Auswage: 40,8214 g		
Verlust: 1,7 %.						

Von einer Aufteilung der Fraktionen wurde hier zunächst Abstand genommen.

### Neubennennung der Fraktionen,

Die am niedrigsten siedenden Destillate A Ia und A Ib und A IIa und A IIb treten bei der folgenden Destillation unter A<sub>α</sub> auf.

Die Destillate A IIIa und A IIIb und A IIIc und A III d und A IVa und A IVb führen die Bezeichnung A<sub>β</sub>.

Der Rest der Destillate A Va und A Vb und A Vc führen die Bezeichnung A<sub>γ</sub>.

Zur besseren Trennung der Fraktionen wurde versucht, die Destillation bei noch kleinerem Vakuum durchzuführen. Leider gelang es in diesem Falle nicht, das Vakuum konstant einzustellen. Es schwankte um 100 mm; damit einher ging eine stete Schwankung der Temperatur.



### Zweite Nebendestillation von A<sub>α</sub>.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. °C	Bemerk.
		außen °C	innen °C			
A <sub>α</sub> 1	100	—	—	17,0875	11—12	} Destillat farblos
A <sub>α</sub> 2	100	—	—	17,9869	12	
A <sub>α</sub> 3	100	—	—	17,8152	13,5	
A <sub>α</sub> 4	4	—	—	13,1206	23—24	
Einwage: 67,2645 g		Auswage: 66,0102 g		Verlust: 1,9%		

Die Destillate A<sub>α</sub>1 und A<sub>α</sub> 2 und A<sub>α</sub> 3 wurden vereinigt aufgehoben. Das Destillat A<sub>α</sub> 4 wurde zur weiteren Destillation mit A<sub>β</sub> vereint.

### Zweite Nebendestillation von A<sub>β</sub>.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. °C	Bemerk.
		außen °C	innen °C			
A <sub>β</sub> 1	13	194—198	162—181	16,9413	22—24	} Destillat farblos
A <sub>β</sub> 2	13	198—203	181—183	17,9386	24—25	
A <sub>β</sub> 3	13	203	183—184	17,0684	25—26	
A <sub>β</sub> 4	13	203	184—185	17,6502	26—27	
A <sub>β</sub> 5	13	203—204	185—186	16,3280	26—27	
A <sub>β</sub> 6	13	204—209	186—189	16,8708	25—26	} Destillat gelblich
A <sub>β</sub> 7	13	209—250	189—197	7,4465	22—23	
Einwage: 112,0588 g		Auswage: 110,2438 g		Verlust: 1,6%		

Die Destillate A<sub>β</sub>1- und A<sub>β</sub> 2 wurden vereint und nochmals rektifiziert. Die Destillate A<sub>β</sub> 3 und A<sub>β</sub> 4 und A<sub>β</sub> 5 und A<sub>β</sub> 6 wurden ebenfalls vereint und gesondert aufbewahrt. Das Destillat A<sub>β</sub> 7 wurde mit Fraktion A<sub>γ</sub> zusammengegeben.

### Destillation von A<sub>β</sub> 1 und A<sub>β</sub> 2.

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. °C	Bemerk.
		außen °C	innen °C			
I	13	184—190	140—170	12,6860	13	} Destillat farblos
II	13	190—230	170—205	21,2854	25—26	
Einwage: 34,8799 g		Auswage: 33,9714 g		Verlust: 2,7%		

Destillat I wurde mit A<sub>α</sub> 1 und A<sub>α</sub> 2 und A<sub>α</sub> 3 vereinigt. Destillat II wurde mit A<sub>β</sub> 3 und A<sub>β</sub> 4 und A<sub>β</sub> 5 und A<sub>β</sub> 6 vereinigt.

Destillation v.  $A_{\alpha 1} + A_{\alpha 2} + A_{\alpha 3} + \text{Nr. I}$  von ( $A_{\beta 1} + A_{\beta 2}$ ).

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
a	13	185—188	160—166	17,5630	15—16	} Destillat farblos
b	13	188—190	166—167	16,9342	14—15	
c	13	190—195	167—173	17,2431	12—13	
d	13	195—225	173—197	12,7525	26—27	
Einwage: 65,5756 g		Auswage: 64,4928 g		Verlust: 1,7 %		

Die Verseifungszahl des Estergemisches vor der Destillation war: 225,3.

Die Fraktionen a + b + c wurden vereinigt und einer weiteren Zerlegung durch fraktionierte Kristallisation unterworfen. Sie wurden verseift und die freien Fettsäuren isoliert. Der Schmelzpunkt der Säuren lag bei 47 bis 49° C. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus 80%igem Äthylalkohol konnte eine Substanz vom Schmelzpunkt 53,2° C erhalten werden.

Neutralisationszahl: 0,8772 g Substanz benötigten zur Neutralisation 38,2 ccm n/10 Kalilauge. Daraus errechnet sich eine Neutralisationszahl von 244,4 (Myristinsäure theor.: 245,85) und ein Molekulargewicht von 229,62 (Myristinsäure theor.: 228,23).

Die Fraktion d wurde gesondert behandelt. Nach einmaligem Umkristallisieren des Methylesters aus 98%igem Methylalkohol, lag dessen Schmelzpunkt bei 27,5° C. Der Ester wurde verseift; er zeigte die Verseifungszahl 207,8 (Palmitinsäuremethylester theor.: 207,6). Die freie Säure lieferte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 95%igem Äthylalkohol reine in perlmutterglänzenden Schuppen kristallisierende Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62,5° C. Eine Mischung mit reiner Palmitinsäure (Schmelzpunkt 62,5° C) änderte den Schmelzpunkt nicht.

Neutralisationszahl: 1,7362 g Substanz benötigten zur Neutralisation 13,52 ccm n/2 Kalilauge. Daraus errechnet sich die Neutralisationszahl zu: 218,48 (Palmitinsäure theor.: 218,96) und das Molekulargewicht zu: 256,8 (Palmitinsäure theor.: 256,26).

Das Destillat setzte sich demnach aus den Estern der Myristin- und Palmitinsäure zusammen. Der Prozentgehalt an beiden Säuren läßt sich somit — unter der Voraussetzung, daß sich die bei der Destillation auftretenden Verluste prozentual verteilen — aus der Verseifungszahl der Ester berechnen (21). Aus der Verseifungszahl des Estergemisches, die zu: 225,3 festgestellt wurde, ergibt sich ein mittleres Molekulargewicht der Ester von: 249,1.

Es errechnet sich somit aus dieser Fraktion folgender Prozentsatz der Säuren:

Myristinsäure	73,41 %
Palmitinsäure	26,59 %.

Destillation von  $A\beta$  3 bis  $A\beta$  6 einschl. u. Nr. II von  
Destillation ( $A\beta$  1 +  $A\beta$  2)

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
a	13	193—195	160—170	12,5316	23—24	} Destillat farblos
b	13	195—196	170—177	14,8665	26	
c	13	196—200	177—180	16,0610	27	
d	13	200—202	180—182	16,6305	27—28	
e	13	202—205	182—187	17,2740	27	
f	13	205—240	187—197	12,8020	26—27	
Einwage: 89,2028 g		Auswage: 88,1656 g		Verlust: 1,2 %.		

Die Verseifungszahl des Estergemisches vor der Destillation konnte zu 210,5 ermittelt werden.

Eine Aufteilung der Fraktionen auf Grund der Schmelzpunkte erschien unzweckmäßig. Sie wurden deshalb vereinigt und zunächst aus 98%igem Methylalkohol zweimal umkristallisiert. Der nunmehr erhaltene Ester zeigte den Schmelzpunkt 27° C. Der Ester wurde verseift und eine Säure isoliert, deren Schmelzpunkt zwischen 59—60° C gelegen war. Beim ersten Umkristallisieren aus Äthylalkohol wurden 3 Fraktionen abgefangen:  $F_1 = 61,5^\circ$  C;  $F_2 = 61,2^\circ$  C;  $F_3 = 61,2^\circ$  C. Nach dem mehrmaligen Umkristallisieren wurde schließlich völlig reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62,5° C erhalten. Eine Mischprobe änderte den Schmelzpunkt nicht.

Neutralisationszahl: 2,1537 g Substanz benötigten zur Neutralisation 16,8 ccm n/2 Kalilauge. Daraus errechnet sich eine Neutralisationszahl von 218,85 (Palmitinsäure theor.: 218,96) und ein Molekulargewicht von 256,4 (Palmitinsäure theor.: 256,26).

Aus den methylalkoholischen Filtraten wurde nach dem Konzentrieren der Lösung ein Kristallinat eines Methylestergemisches erhalten, das sich zwischen 23—25° C verflüssigte. Durch Unterkühlung der Lösung konnte eine weitere Fraktion zur Abscheidung gebracht werden, deren Schmelzpunkt zwischen 20 und 22° C gelegen war. Nach abermaliger Konzentrierung und Unterkühlung konnten zwei weitere Fraktionen abgefangen werden, deren Schmelzpunkte bei 14—16 bzw. 17—18° C lagen. Sie wurden vereinigt und abermals umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des

Esters wurde nunmehr zu 17° C ermittelt. Die aus dem Ester isolierte Säure lieferte schließlich fast reine Myristinsäure vom Schmelzpunkt 52,5° C.

Neutralisationszahl: 0,5627 g Substanz benötigten zur Neutralisation 24,73 ccm n/10 Kalilauge. Daraus errechnet sich eine Neutralisationszahl von 246,6 (Myristinsäure theor. 245,85) und ein Molekulargewicht von 227,6 (Myristinsäure theor.: 228,23).

Um auch den Rest der Methylester aus den methylalkoholischen Filtraten zu erfassen, wurde der Methylalkohol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand (5,832 g) wies hierbei — im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Kristallisaten, die alle rein weiß auftraten — eine schwachgelbliche Färbung auf. Die Vermutung, daß die Färbung auf die Anwesenheit ungesättigter Säuren zurückzuführen sei, wurde durch die Jodzahl bestätigt (Jodzahl n. Kaufmann = 20,32). Die Verseifungszahl dieses Estergemisches war 220,65. Durch die Anwesenheit der offenbar höher molekularen, ungesättigten Säureester ist die Verseifungszahl der Myristinsäureester beträchtlich herabgesetzt. Die ungesättigten Säuren wurden als Ölsäure vom Rückstand berechnet (1,328 g).

Zum weitaus größten Teil bestand die vorstehende Fraktion aus Palmitin- und Myristinsäure. Auf Grund der Verseifungszahl vor der Destillation errechnet sich das Verhältnis der Säuren:

Palmitinsäure	88,44 %
Myristinsäure	11,86 %.

#### Zweite Nebendestillation von A<sub>γ</sub>

Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		außen ° C	innen ° C			
A <sub>γ</sub> 1	100	270—280	—	15,0818	22—23	Destillat farblos
A <sub>γ</sub> 2	100	280—282	—	13,1356	24—25	
A <sub>γ</sub> 3	100	282—290	—	10,1114	26—27	
A <sub>γ</sub> 4	100	290—306	—	8,5717	22—23	Destillat gelblich

Einwage: 48,2679 g      Auswage: 46,9005 g  
Verlust: 2,8 %.

Die Innentemperatur war wegen zu langsamer Destillation nicht proportional zur Außentemperatur gestiegen; sie lag zwischen 130 und 252° C.

Da nach dieser Fraktionierung auf Grund der Schmelzpunkte keine Aufteilung der Fraktionen möglich schien, weil trotz der verschiedenen Fraktionen die Schmelzpunkte unwahrscheinlich niedrig lagen, wurde unter der Annahme, daß die Gegenwart ungesättigter Säuren die Schmelzpunktdepression hervorgerufen habe, die Jodzahl der einzelnen Fraktionen bestimmt.



Frak- tion Nr.	Druck m/mHg	Destillation von A <sub>γ</sub> .		Ausbeute g	Schpkt. ° C	Bemerk.
		Destillationstemp.				
		außen ° C	innen ° C			
A <sub>γ</sub> 1	13	209—213	180—196	26,1666	24,5	} Destillat farblos
A <sub>γ</sub> 2	13	213—223	196—207	3,9431	28—29	
A <sub>γ</sub> 3	13	223—225	207—210	6,9429	32,5	
A <sub>γ</sub> 4	13	225—240	210—225	1,5432	22—24	Destillat gelblich

Die einzelnen Fraktionen dieser Methylester wurden aus 98%igem Methylalkohol fraktioniert kristallisiert. Es wurden nachstehende Fraktionen erhalten:

A <sub>γ</sub> 1 a = 27—27,5° C	A <sub>γ</sub> 3 a = 33—34° C
A <sub>γ</sub> 1 b = 24—25 „	A <sub>γ</sub> 3 b = 33—34 „
A <sub>γ</sub> 1 c = z. Teil flüssig	A <sub>γ</sub> 3 c = z. Teil flüssig
A <sub>γ</sub> 2 a = 33—34° C	A <sub>γ</sub> 4 a = 40° C (137,6 mg)
A <sub>γ</sub> 2 b = z. Teil flüssig	A <sub>γ</sub> 4 b = z. Teil flüssig

Aus den Restfraktionen, die zum Teil flüssig und gelblich gefärbt waren, mußte geschlossen werden, daß in sämtlichen Fraktionen noch ungesättigte Säuren zugegen waren. Deshalb wurden diese Restfraktionen vereinigt weiter umkristallisiert. Es konnte ihnen noch eine kleine Menge fester Ester vom Schmelzpunkt 27°C entzogen werden, die mit Fraktion A<sub>γ</sub> 1 a zusammengegeben wurden. Der verbleibende Rest bildete bei Zimmertemperatur ein gelblich gefärbtes Öl.

Die übrigen Fraktionen wurden, soweit sie den gleichen Schmelzpunkt aufwiesen, stets vereinigt und weiter umkristallisiert. Schließlich wurden vier Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkt sich nicht mehr wesentlich änderte.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt ° C	Verseifungszahl
I	25—26	204,8
II	27,5	200,2
III	29,5	195,5
IV	35,5	188,8

Eine Betrachtung der Schmelzpunkte und der Verseifungszahl der einzelnen Fraktionen ließ erkennen, daß es sich um eine Mischung von Palmitin- und Stearinsäureester handelte. Von Fraktion I und IV verschiebt sich das Verhältnis deutlich zu Gunsten der Stearinsäure. Während Fraktion I zum größten Teil aus Palmitinsäuremethylester besteht — theor. Vers.-Zahl 207,61 — setzt sich Fraktion IV fast ausschließlich aus Stearinsäuremethylester — theor. Vers.-Zahl 188,11 — zusammen. Infolge dieses günstigen Mischungsverhältnisses bildete es dann auch keine Schwierigkeiten mehr durch Kristallisation die reinen Säuren, wenn auch in kleiner Ausbeute, zu erhalten.

Während der Schmelzpunkt der freien Säure von Fraktion I vor dem Umkristallisieren bei 60° C lag, konnte er durch mehrmaliges Umkristallisieren auf 62,5° C gebracht werden. Eine Mischprobe mit reiner Palmitinsäure änderte den Schmelzpunkt nicht.

Neutralisationszahl: 0,5787 g Substanz benötigten 22,52 ccm n/10 Kalilauge. Daraus errechnete sich eine Neutralisationszahl von 218,4 (theor.: 218,96) und ein Molekulargewicht von 256,9 (theor.: 256,26).

Die Säuren von Fraktion IV zeigten den Schmelzpunkt bei 69° C. Nach zweimaligem Umkristallisieren stieg er auf 70° C. Eine Mischprobe mit reiner Stearinsäure (F = 70° C) änderte den Schmelzpunkt nicht.

Neutralisationszahl: 0,9590 g Substanz benötigten zur Neutralisation 33,76 ccm n/10 Kalilauge. Daraus ergibt sich die Neutralisationszahl 197,53 (theor.: 197,37) und das Molekulargewicht zu 284,06 (theor.: 284,29).

Unter der Voraussetzung, daß sich die Verluste im Verhältnis zur Zusammensetzung des Säuregemisches verteilen, errechnet sich der Gehalt der Fraktionen A<sub>γ</sub>

an Palmitinsäure	zu 24,5 %
an Stearinsäure	zu 48,1 %
an unges. Säuren	
(als Ölsäure berechnet)	zu 26,3 %

#### Trennung der ungesättigten Ester.

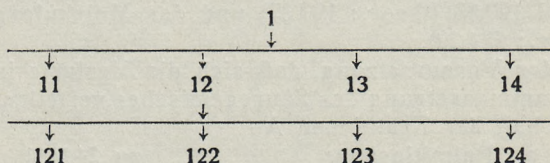
Kennzahl	I	II	Mittelwert
Rhodanzahl n. Kaufmann 20 ccm Lsg.	90,07	88,88	89,84
Rhodanzahl n. Kaufmann 40 ccm Lsg.	98,70	97,95	98,33
Dienzahl n. Kaufmann	2,28	4,95	3,62
Jodzahl n. Kaufmann	152,8	152,4	152,6
Jodzahl n. Hanus	151,5	149,6	150,6
Verseifungszahl	201,3	201,6	201,45
Säurezahl	193,6	194,8	194,2

Nach dem gleichen Verfahren, wie wir es bei der Veresterung der festen Säuren anwandten, wurden die flüssigen Säuren in die Methyl ester überführt. Das Estergemisch zeigte eine weinrote

Farbe und war mit starkem Trangeruch behaftet. 680 g des Gemisches wurden zwecks Trennung in die Einzelbestandteile der fraktionierten Destillation unterworfen. Die einzelnen Fraktionen wurden sinngemäß auf Grund von Verseifungs- und Jodzahl wieder vereinigt und weiter rektifiziert.

### Schema der Fraktionsbezeichnung.

Zur Erklärung des Schemas sei hinzugefügt, daß die Ausgangssubstanz die Fraktionsnummer 1 führt. Die daraus erhaltenen Destillate behielten an erster Stelle diese Nummer, an zweiter Stelle traten entsprechend der Reihenfolge die Zahlen 1, 2, 3 usw. Bei der weiteren Aufspaltung dieser Destillate blieben die ursprünglichen Nummern als Grundzahl erhalten, an dritter Stelle traten für die einzelnen Fraktionen abermals die Zahlen 1, 2, 3 usw.



### 1. Destillation.

Frak. tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Vers.- Zahl	Jodzahl
		außen ° C	innen ° C			
11	11	190—206	145—188	110,0	204,8	85,47
12	11	206—208	188—191	92,5	194,6	102,1
13	11	208—216	191—199	107,5	188,8	113,6
14	11	216—220	199—202	154,0	184,5	132,9
15	11	220—238	202—210	98,0	181,4	169,3
16	2	190—240	170—210	86,0	164,2	264,2
Einwage: 680 g		Auswage: 648 g		Verlust: 4,7 %		

### Nebendestillation von F : 11.

Frak. tion Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Vers.- Zahl	Jodzahl
		außen ° C	innen ° C			
111	11	180—189	158—165	15,816	227,2	52,86
112	11	189—194	165—170	16,769	218,5	55,8
113	11	194—197	170—177	17,775	213,2	68,76
114	11	197—204	177—183	17,175	205,7	81,37
115	11	204—209	183—188	18,417	196,4	97,27
116	11	209—211	188—190	16,364	188,2	111,9
117	11	211—215	190—193	5,003	168,2	163,9
Einwage: 110,0 g		Auswage: 107,319 g		Verlust 2,43 %		



Nebendestillation von F : 12.

Frak. Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Vers.-Zahl	Jodzahl
		außen °C	innen °C			
121	11	191—196	167—178	15,835	212,4	68,95
122	11	196—199	178—181	17,124	204,8	81,64
123	11	199—204	181—188	18,135	198,1	94,39
124	11	204—209	188—191	17,430	194,9	102,3
125	11	209—214	191—196	15,679	177,2	116,1
126	2	—	—	7,032	161,4	159,1
Einwage: 92,5 g		Auswage: 91,235 g		Verlust: 1,38 %		
Vereinigte Fraktionen:		121 + 113				
		122 + 114				
		123 + 115				
		126 + 117				

Nebendestillation von F : 13.

Frak. Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Vers.-Zahl	Jodzahl
		außen °C	innen °C			
131	11	202—206	182—188	12,985	203,9	89,74
132	11	206—210	188—191	19,044	201,8	95,83
133	11	210—213	191—194	18,163	194,5	100,4
134	11	213—215	194—197	19,687	192,2	106,0
135	11	215—219	197—203	17,497	181,1	118,5
136	2	—	—	11,159	163,2	176,8
Einwage: 107,5		Auswage: 98,535		Verlust: 8,34 %		
Vereinigte Fraktionen:		131 + 132 + 115 + 123				
		133 + 134 + 124				
		135 + 116 + 125				
		136 + 117 + 126				

Nebendestillation von F : 14.

Frak. Nr.	Druck m/mHg	Destillationstemp.		Ausbeute g	Vers.-Zahl	Jodzahl
		außen °C	innen °C			
141	11	206—212	183—192	16,420	198,3	104,7
142	11	212—212	192—192	16,990	192,4	106,7
143	11	212—213	192—194	17,320	190,3	109,4
144	11	213—215	194—195	17,097	188,5	113,2
145	11	215—219	195—197	20,624	182,8	115,5
146	11	219—223	197—199	18,498	179,2	122,8
147	2	—	—	17,164	171,3	164,5
148	2	—	—	13,342	161,5	198,0
Einwage: 154,0 g		Auswage: 137,455 g		Verlust: 10,74 %		

Vereinigte Fraktionen: 141 + 142 + 143 + 124 + 133 + 134  
 144 + 145 + 146 + 116 + 125 + 135  
 147 + 148 + 117 + 126 + 136

Von einer weiteren Fraktionierung der höher siedenden Anteile wurde Abstand genommen, weil beim längeren Erhitzen der stark ungesättigten Säuren Polymerisationserscheinungen zu befürchten waren. Die gesondert aufgehobenen Fraktionen wurden stattdessen verseift und die auf dem üblichen Wege isolierten Säuren über die Blei- und Lithiumsalze weiter aufgespalten. Die Spaltstücke der einzelnen Fraktionen wurden jeweils sinngemäß mit denen anderer Fraktionen vereinigt und schließlich die reinen Säuren identifiziert.

Der besseren Übersicht wegen erschien es hierbei zweckmäßig, eine Neubenennung der einzelnen Fraktionen vorzunehmen. Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, treten die einzelnen, wie auch die durch sinngemäße Vereinigung erhaltenen Fraktionen dem mittleren Molgewicht folgend, in alphabetischer Reihenfolge unter großen lateinischen Buchstaben auf.

Fraktion: 111	= A
112	= B
113 + 121	= C
114 + 122	= D
115 + 123 + 131 + 132	= E
124 + 133 + 134 + 141 + 142 + 143	= F
116 + 125 + 135 + 144 + 145 + 146	= G
117 + 126 + 136 + 147 + 148	= H
15	= I
16	= J

#### Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion A: Die Bleisalzfallung nach Twitchell (16) brachte aus 14 g Fettsäuregemisch 4,8 g feste Säuren vom Schmelzpunkt 47–49° C zur Abscheidung. Nach zweimaligem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 53,2° C. Eine Mischprobe mit reiner Myristinsäure änderte den Schmelzpunkt nicht. Die Neutralisationszahl wurde zu 245,85 festgestellt. Die Säure konnte somit als Myristinsäure identifiziert werden.

Die flüssigen Säuren dieser Fraktion zeigten die Neutralisationszahl 245,89, die Jodzahl 90,67 (berechnet f.  $C_{14}H_{26}O_2$ : Neutral-Zahl: 248,0; die Jodzahl: 112,2) und die Rhodanzahl 90,32. Obwohl die gefundene Neutral-Zahl dem theoretischen Wert nahe stand, wies die viel zu niedrige Jod- und Rhodanzahl auf die Gegenwart gesättigter Säuren hin. Auf eine weitere Trennung mußte leider verzichtet werden. Auf Grund der Neutral-Zahl und der vorherigen Abscheidung von Myristinsäure durfte wohl

angenommen werden, daß es sich bei der gesättigten Säure um Myristinsäure, auf Grund von Neutral-, Jod- und Rhodanzahl der ungesättigten Säure, daß es sich um eine Tetradecensäure handelte.

Fraktion B: Aus dieser Fraktion konnten über die Bleisalze 3,9 g feste Säuren isoliert werden. Der Schmelzpunkt dieser Säuren stieg nach dem Umkristallisieren von 52° C auf 53,4° C. Eine Mischprobe mit reiner Myristinsäure verflüssigte sich bei 53,5° C. Die Neutral-Zahl wurde zu 245,2 gefunden. Damit war das Vorkommen von Myristinsäure in dieser Fraktion erwiesen.

Die flüssigen Säuren hatten die Neutral-Zahl 224,5, die Jodzahl 84,14 (berechnet f.  $C_{16}H_{30}O_2$ : Neutral-Zahl 220,8; Jodzahl 99,86) und die Rhodanzahl 83,89. Diese einfach ungesättigten Säuren wurden mit den entsprechenden Säuren von Fraktion C und D vereinigt und weiter behandelt.

Fraktion C: Die aus dieser Fraktion zu Abscheidung gebrachten festen Säuren zeigten zunächst den Schmelzpunkt 47–49° C. Nach mehrfachem Umkristallisieren stieg er auf 53,2° C. Eine Mischprobe zeigte den Schmelzpunkt 53,4° C. Die Neutral-Zahl ergab sich zu 245,2. Auch in dieser Fraktion konnte somit die Beimengung an fester Säure als Myristinsäure erkannt werden.

Die flüssigen Säuren zeigten die Neutral-Zahl 221,1, die Jodzahl 92,31 und die Rhodanzahl 90,32. Sie wurden mit den flüssigen Säuren von Fraktion B und D vereint.

Fraktion D: Die festen Säuren verflüssigten sich in einem Intervall von 43–46° C. Sie wurden wiederholte Male umkristallisiert; dabei stieg der Schmelzpunkt stetig. Er lag zuletzt zwischen 49 und 50° C. Die Neutral-Zahl wurde zu 242,3 ermittelt. Es darf deshalb wohl angenommen werden, daß in diesem Falle eine Mischung von Myristin- und Palmitinsäure vorlag.

Die flüssigen Säuren waren durch die Verseifungszahl 218,1, die Jodzahl 93,28 und die Rhodanzahl 90,7 gekennzeichnet. Sie wurden mit den flüssigen Säuren der Fraktion B und C gemeinsam aufgearbeitet. Dieses Säuregemisch wurde nochmals nach der Bleisalz-Alkohol-Methode behandelt. Die nunmehr erhaltenen flüssigen Säuren waren durch die Verseifungszahl 219,8, die Jodzahl 92,7 (berechnet für  $C_{16}H_{30}O_2$ : Neutral-Zahl 220,86; Jodzahl 99,86) und die Rhodanzahl 92,6 bestimmt. Wie ein Vergleich der Kennzahlen lehrt, handelt es sich bei vorliegender Säure um eine Hexadecensäure, die kleine Beimengungen einer festen Säure enthält. Letztere konnte dem Gemisch nicht mehr entzogen werden. Zur weiteren Charakterisierung der Hexadecensäure wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Hazura herangezogen (22). Zu diesem Zwecke wurden 10 g Fett-

säure mit 12 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,27 verseift und die Seife in 700 ccm Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf  $+5^{\circ}\text{C}$  wurde unter steter Turbinierung 700 ccm einer  $1\frac{1}{2}\%$ igen Kaliumpermanganatlösung allmählich eingetragen. Nach 10 Minuten wurde der abgeschiedene Braunstein durch Zugabe von Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die abgeschiedenen Oxysäuren wurden durch Filtration von der wässrigen Lösung getrennt und nach dem Trocknen mit Petroläther behandelt. Die so von den nicht angegriffenen Säuren befreiten Oxysäuren zeigten den Schmelzpunkt von  $120\text{--}121^{\circ}\text{C}$ . Nach dem Kristallisieren aus  $96\%$ igem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf  $123\text{--}124^{\circ}\text{C}$ . Die Verseifungszahl ergab sich zu 194,3 (berechnet f.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$  : 194,6). Damit dürfte der Beweis für die Anwesenheit von Hexadecensäure oder Zoomarinsäure geliefert sein.

Fraktion E: Die Bleisalzfallung lieferte neben einem kleinen Teil weißer Bleisalze eine bräunliche Gallerte, die auch durch das Umkristallisieren nicht vollends entfernt werden konnte. Die in Freiheit gesetzten Säuren erstarrten bei Zimmertemperatur zum Teil zu einer gelblich-weißen Kristallmasse. Offenbar war die Färbung wie auch die unvollständige Kristallisation auf die Gegenwart ungesättigter Säuren zurückzuführen. Der gesamte Kristallbrei wurde deshalb einer zweiten Bleisalzfallung unterworfen. Es konnte schließlich eine kleine Menge gelblich-weißer Säuren vom Schmelzpunkt  $55\text{--}56^{\circ}\text{C}$  erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt stetig. Die Neutralzahl wurde zu 222,6 ermittelt. Offensichtlich handelte es sich um ein Gemisch von Palmitin- und Myristinsäure.

Die flüssigen Säuren dieser Fraktion ergaben eine Verseifungszahl von 209,4 und eine Jodzahl von 105,2. Sie wurden weiter nach der von C. W. Moore (23) vorgeschlagenen und von Y. Toyama (24) abgeänderten Lithiumsalz-Aceton- und Alkohol-Methode aufgespalten. Zu diesem Zwecke wurden die flüssigen Säuren in der zehnfachen Menge Aceton gelöst, mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert und mit der berechneten Menge Lithiumacetat — gelöst in wenig Wasser — unter stetem Rühren versetzt. Es fielen bereits in der Wärme ein Teil Lithiumseifen aus; um die Fällung zu vervollständigen, wurde die Lösung langsam zum Erkalten gebracht und darauf eine Zeit bei  $15^{\circ}\text{C}$  temperiert. Nach dem Filtrieren wurden die Lithiumseifen mit reichlich Aceton gewaschen, getrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Äther zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Diese Methode erschien allein geeignet, um die Säuren der Ölsäurereihe von den mehrfach ungesättigten Säuren zu trennen.

Die erste Lithiumsalzfallung lieferte „festflüssige“ Säuren mit der Verseifungszahl 212,6 und der Jodzahl 94,04.

Die in Aceton löslichen Lithiumsalze dagegen lieferten „flüssig-flüssige“ Säuren mit der Verseifungszahl 206,9 und der Jodzahl 130,0. Sie wurden einer abermaligen Lithiumsalzfällung unterworfen und so nochmals in „fest-flüssige“ Säuren mit der Verseifungszahl 212,8 und der Jodzahl 100,2 und in „flüssig-flüssige“ mit der Verseifungszahl 193,4 und Jodzahl 176,8 getrennt. Diese „flüssig-flüssigen“ Säuren wurden mit den entsprechenden Säuren von Fraktion G vereint. Die „fest-flüssigen“ Säuren wurden mit den zunächst erhaltenen „fest-flüssigen“ Säuren zusammengegeben, einer weiteren Lithiumsalzfällung unterworfen, die Lithiumsalze aus 50% igem Alkohol umkristallisiert und aus den rein-weißen Lithiumsalzen die Säuren als hellgelbes Öl isoliert. Die Verseifungszahl ergab sich nunmehr zu 214,8 und die Jodzahl zu 90,61. Durch weitere Bleisalzfällung konnte dem Gemisch noch ein Teil fester Säuren entzogen werden. Die schließlich erhaltenen Säuren hatten die Verseifungszahl 219,4, die Jodzahl 91,75 und die Rhodanzahl 89,45. Diese Kennzahlen standen denen der Hexadecensäure nahe, wiesen aber durch die Differenz zwischen Jod- und Rhodanzahl auf die Gegenwart von geringen Mengen mehrfach ungesättigter Säuren hin. Betrachtlich waren die Beimengungen an gesättigten Säuren, die sich jedoch nicht mehr entfernen ließen. Von einer weiteren Reinigung mußte deshalb Abstand genommen werden; stattdessen wurde mit dem Gemisch die Permanganatoxydation durchgeführt. Es konnte hierbei eine Dioxypalmitinsäure von Schmelzpunkt 123—124° C isoliert werden. Die Verseifungszahl dieser Oxysäure wurde zu 194,2 ermittelt (berechnet für  $C_{16}H_{32}O_4$  : 194,6). Damit dürfte das Vorkommen von Hexadecensäure außer Zweifel stehen.

Fraktion F: Die Trennung nach Twitchell brachte eine rotbraune Gallerte zur Abscheidung, die sich beim Umkristallisieren klar löste, beim Abkühlen aber in demselben Zustande ausfiel. Da es sich hierbei offenbar um Bleisalze höher molekularer flüssiger Säuren handelte, wurden die Bleiseifen mit den freien Säuren gemeinsam aufgearbeitet. Feste Säuren traten somit in vorliegender Fraktion keine — wenigstens nicht in abscheidbarer Menge — auf.

Das Säuregemisch zeigte die Verseifungszahl 200,8 und die Jodzahl 108,9. Es wurde ebenfalls nach der Lithiumsalzmethode über verschiedene Stufen in „fest-flüssige“ und „flüssig-flüssige“ Säuren aufgespalten. Die „fest-flüssigen“ Säuren von der Verseifungszahl 200,9, der Jodzahl 92,79 und der Rhodanzahl 90,88 wurden mit den entsprechenden Säuren von Fraktion G, H und I vereinigt.

Die „flüssig-flüssigen“ Säuren waren rötlich-gelb gefärbt und hatten folgende Kennzahlen: Verseifungszahl 196,3; die Jodzahl: 181,3; Rhodanzahl: 100,9. Diese Kennzahlen deuteten

auf die Anwesenheit von einer zwei Doppelbindungen enthaltenden Säure der  $C_{18}$ -Reihe hin (berechnet für  $C_{18}H_{32}O_2$ : Verseifungszahl 200,2; Jodzahl 181,14). Unwahrscheinlich hoch lag die Rhodanzahl. Die Säuremenge wurde der Oxydation nach Hazura unterworfen. Es konnte so eine geringe Menge gelb gefärbter Oxysäure vom Schmelzpunkt 109—111° C erhalten werden. Durch weitere Reinigung konnte der Schmelzpunkt auf 122° C gesteigert werden. (Literatur für  $C_{18}H_{36}O_6$ : 173° C, 175° C oder 160° C). Die Verseifungszahl der Oxysäure wurde zu 186,0 festgestellt (berechnet f.  $C_{18}H_{36}O_6$ : 161,1). Die gefundenen Werte wichen also beträchtlich von den theoretisch zu erwartenden ab. Es handelte sich demnach keinesfalls um Sativinsäure, vielmehr deutete die Verseifungszahl und der Schmelzpunkt darauf hin, daß die vorliegende Substanz aus einer Mischung von Dioxyalmitin- und Dioxystearinsäure bestand. Die Anwesenheit von Linolsäure erschien demnach ausgeschlossen und die Übereinstimmung der Kennzahlen dieser Fraktion eine rein zufällige, durch die Gegenwart höher ungesättigter Säuren verursachte, zu sein.

Fraktion G: Die Bleisalz-fällung brachte keinerlei feste Säuren zur Abscheidung. Die Verseifungszahl des Fettsäuregemisches wurde zu 199,0 und die Jodzahl zu 120,8 festgestellt. Nach wiederholter Lithiumsalz-fällung und sinngemäßer Wiedervereinigung der einzelnen Fraktionen wurden schließlich „fest-flüssige“ Säuren isoliert. Die Kennzahlen hiervon waren: Verseifungszahl 198,5; Jodzahl 90,12; Rhodanzahl 89,78. Diese Säuren wurden mit den „fest-flüssigen“ Säuren von Fraktion F, H und I vereinigt.

Die „flüssig-flüssigen“ Säuren wiesen nachstehende Kennzahlen auf: Verseifungszahl 188,6; Jodzahl 186,2; Rhodanzahl 113,2. Nach der Permanganatoxydation konnten nur eine geringe Menge Oxysäuren abgetrennt werden, die sich beim Trocknen gelb färbten. Nach der Reinigung wurden daraus rein weiße Oxysäuren erhalten; der Schmelzpunkt konnte zuletzt bei 121° C und die Verseifungszahl zu 184,6 festgestellt werden. Daraus ging hervor, daß Linolsäure auch in diesem Gemisch nicht vertreten war.

Fraktion H: Das Säuregemisch zeigte die Verseifungszahl 186,0 und die Jodzahl 174,3. Es wurde in analoger Weise nach der Lithiumsalzmethode aufgespalten. Die so erhaltenen „fest-flüssigen“ Säuren hatten die Verseifungszahl: 197,6, die Jodzahl 91,52 und die Rhodanzahl 90,42. Sie wurden mit den entsprechenden Säuren von Fraktion F, G und I gemeinsam aufgearbeitet.

Die „flüssig-flüssigen“ Säuren von der Verseifungszahl 182,4 und der Jodzahl 281,2 wurden gemeinsam mit den „flüssig-flüssigen“ Säuren von Fraktion I und J weiter behandelt.

Fraktion I: Das Säuregemisch hatte die Verseifungszahl 195,5 und die Jodzahl 173,9. Es konnten daraus nach der Lithiumsalzmethode „fest-flüssige“ Säuren gewonnen werden, die die Verseifungszahl 197,2, die Jodzahl 92,81 und die Rhodanzahl 90,93 aufwiesen. Sie wurden mit den Säuren von Fraktion F, G und H gemeinsam aufgearbeitet. Zunächst wurde die Mischung einer abermaligen Lithiumsalzfällung unterworfen. Die nunmehr erhaltenen Säuren hatten folgende Kennzahlen: Verseifungszahl: 199,3, Jodzahl 90,1, Rhodanzahl 89,65. Ein Vergleich der Kennzahlen mit denen der Ölsäure zeigte weitgehende Übereinstimmung (berechnet f.  $C_{18}H_{34}O_2$ : Verseifungszahl 198,8; Jodzahl 89,98; Rhodanzahl 89,98). Zur weiteren Charakterisierung wurde jedoch auch hier die Oxydationsmethode herangezogen. Sie lieferte nach zweimaligem Umkristallisieren eine Dioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 132–133° C und der Verseifungszahl 177,8 (berechnet f.  $C_{18}H_{36}O_4$ : 177,4). Damit war das Vorkommen einer Octodecensäure, der gewöhnlichen Ölsäure, erwiesen.

Die in Aceton löslichen Lithiumseifen ergaben „flüssig-flüssige“ Säuren mit folgenden Kennzahlen: Verseifungszahl 181,3; Jodzahl 285,9 und Rhodanzahl 159,1. Sie wurden mit den hoch ungesättigten Säuren von Fraktion H und J vereint.

Fraktion J: Die Kennzahlen der Fraktion waren: Verseifungszahl 173,0; Jodzahl 280,4. Nach der Aufspaltung des Gemisches wurde eine kleine Substanzmenge (1,6 g) von hellgelber Farbe erhalten. Sie zeigte folgende Kennzahlen: Verseifungszahl 181,3; Jodzahl 86,1; Rhodanzahl 83,39 (berechnet für  $C_{20}H_{38}O_2$ : Neutral-Zahl 180,8; Jodzahl 81,81). Die Kennzahlen waren denen einer einfach ungesättigten Säure der  $C_{20}$ -Reihe nahe gelegen; die zu hohe Jod- und Rhodanzahl wiesen jedoch auf die Gegenwart höher ungesättigter Säuren hin. Die Oxydation der Substanz nach Hazura lieferte eine in kleinen Blättchen kristallisierende Oxysäure, deren Schmelzpunkt zunächst zu 114–115° C festgestellt wurde, nach weiterer Reinigung sich aber ständig erhöhte. Die Verseifungszahl der Oxysäure ergab sich zu 169,2 (berechnet f.  $C_{20}H_{40}O_4$ : 164,0). War somit die Übereinstimmung der Kennzahlen auch keine vollkommene, so darf aber doch wohl auf das Vorhandensein einer  $C_{20}H_{38}O_2$ -Säure geschlossen werden.

Die „flüssig-flüssigen“ Säuren dieser Fraktion wiesen nachstehende Kennzahlen auf: Verseifungszahl 171,4; Jodzahl 314,2; Rhodanzahl 151,6. Sie wurden vereint mit den „flüssig-flüssigen“ Säuren von Fraktion H und I einer abermaligen Lithiumsalzfällung unterworfen, wodurch ihnen nochmals ein kleiner Teil Lithiumseifen entzogen werden konnte. Die aufgearbeiteten hoch

ungesättigten Säuren wurden alsdann in ätherischer Lösung bromiert. Zu diesem Zwecke wurden die Säuren in der zwanzigfachen Menge absolutem Äther gelöst, auf  $-10^{\circ}$  C unterkühlt und allmählich unter stetem Rühren etwas mehr als die berechnete Menge Brom eingetragen. Die Lösung blieb daraufhin bei der gleichen Temperatur zwei Stunden sich selbst überlassen. Die abgeschiedenen Bromide wurden sodann schnell von der ätherischen Lösung getrennt und mit reichlichen Mengen gekühltem Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen stellten die Bromide (Ausbeute 142 %) eine schwach gelblich gefärbte körnige Masse dar. Ihr Bromgehalt wurde zu 64,59 % ermittelt.

	a	b
Substanz Einwage:	183,0 mg	167,5 mg
AgBr - Auswage:	283,5 „	255,0 „
Br - Gehalt in %:	64,42 %	64,77 %

Mittelwert: 64,59 %.

Die Bromide wurden zur Befreiung von etwa beigemengten Di-, Tetra- u. Hexabromiden viermal mit 500 ccm Benzol aufgekocht und die siedende Lösung im Dampftrichter über ein Faltenfilter dekantiert. Die vereinigten Filtrate hatten hierbei eine rötlich-braune Färbung angenommen; nach dem Erkalten derselben schied sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach der Filtration und dem Trocknen als ein rein weißes Pulver erhalten werden konnte. Die Ausbeute war sehr gering; sie betrug nur 1,2 g, bezw. 6,7 % der Gesamtbromide. Der Bromgehalt ergab sich im Mittel zu 67,19%.

	a	b
Substanz Einwage:	110,8 mg	167,8 mg
AgBr - Auswage:	175,0 „	264,2 „
Br - Gehalt in %:	67,38 %	66,99 %

Mittelwert: 67,19%.

Einen ausgesprochenen Schmelzpunkt zeigten diese Bromide ebensowenig, wie die mit Benzol nicht behandelten. Oberhalb  $210^{\circ}$  C begannen sich beide Substanzen dunkel zu färben, ohne aber bei weiterem Erhitzen überhaupt in einen Schmelzfluß überzugehen. Aus vorstehenden Resultaten ging hervor, daß es sich bei den vorliegenden Bromiden ausschließlich um Octo- und Decabromide handeln konnte. Berücksichtigte man die Verseifungszahl der freien Fettsäuren der Fraktion H und zog man weiterhin den Bromgehalt der untersuchten Bromide in Betracht, so schien es sich im vorliegenden Falle — wie es eine Gegenüberstellung der Kennzahlen erkennen ließ — um das Vorkommen einer vier Doppelbindungen enthaltenden Säure der  $C_{20}$ -Reihe zu handeln.

ber. f.  $C_{20}H_{32}O_2$  Neutral-Zahl: 184,2; Br-Gehalt: 67,76%  
 gef. f. „ „ : 182,4; „ : 67,19%



Der Versuch, aus der Benzollösung nach dem Abdestillieren des Benzols weitere Bromide zur Abscheidung zu bringen, mißlang; es blieb eine dunkelbraun bis schwarz gefärbte zähe Masse zurück, die offensichtlich aus nur zum Teil abgesättigten oder bereits zersetzten hoch molekularen Säuren bestand.

Die in Benzol gänzlich unlöslichen Bromide hatten trotz der Benzolbehandlung die gelbliche Färbung beibehalten; dagegen hatte sich ihr Bromgehalt bedeutend erhöht.

	a	b
Substanz Einwage:	286,0 mg	361,0 mg
AgBr - Auswage:	471,0 "	588,5 "
Br - Gehalt in %:	70,06 %	69,37 %

Mittelwert: 69,72 %.

Ein Vergleich des Bromgehalts und der Neutralzahlen ließ auf das Vorhandensein einer fünf Doppelbindungen enthaltenden Säure der  $C_{22}$ -Reihe schließen.

ber. f.  $C_{22}H_{34}O_2$  Neutral-Zahl: 169,9; Br-Gehalt: 70,76%  
 gef. f. " " : 171,4; " : 69,72%

Das Filtrat der ätherischen Lösung wurde mittels Natriumthiosulfat vom überschüssigen Brom befreit, gewaschen, getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Es blieb hierbei ein gelblich gefärbtes Öl zurück, das mit einer flockigen Ausscheidung durchsetzt war. Sie wurde durch Filtration abgetrennt und nach dem Waschen und Trocknen der Substanz der Schmelzpunkt bestimmt. Die Substanz begann sich bereits über  $180^\circ C$  dunkel zu färben, ohne aber bei weiterer Temperatursteigerung zu schmelzen. Es dürfte somit wohl angenommen werden, daß es sich hierbei ebenfalls um Octo- bzw. Decabromide handelte. Das verbleibende Öl war bereits in der Kälte leicht in Benzol, wie auch in Petroläther löslich. Eine Abscheidung von festen Substanzen war aus beiden Lösungsmitteln leider nicht möglich. Damit war der Beweis für das völlige Fehlen von Tetra- und Hexabromiden erbracht.

#### Isolierung der hoch ungesättigten Säuren aus dem Tran.

Da durch das längere Erhitzen auf höhere Temperaturen für die hoch ungesättigten Säuren bereits Gefahr einer Veränderung bestand, wurden nach einer fraktionierten Blei- und Lithiumsalzfällung diese Säuren direkt gewonnen und aus ihnen die Bromide hergestellt. Aus 300 g Tran konnten nach der Entfernung des Unverseifbaren 44 g freie Säuren isoliert werden, was einem Prozentgehalt von 15,65 der gesamten Säuremenge betragen würde. Dieses rötlich gefärbte Säuregemisch wies folgende Kennzahlen auf: Verseifungszahl 175,8; Jodzahl 277,0.

20 g dieser Säuren wurden in ätherischer Lösung bromiert. Sie lieferten 20,8 g Polybromide von fast weißer Farbe. Oberhalb 220° C begannen sich diese Bromide dunkel zu färben, ohne aber in einen Schmelzfluß überzugehen.

	a	b
Substanz Einwage:	203,6 mg	178,7 mg
AgBr - Auswage:	338,5 „	294,7 „
Br - Gehalt in %:	70,73 %	70,17 %

Mittelwert: 70,45 %.

Die Gesamtmasse der Bromide wurde mit zwei Liter siedendem Benzol ausgelaugt und durch Filtration in zwei, in Benzol lösliche und unlösliche Anteile gespalten. Aus den erkalteten Filtraten konnten nur 870 mg rein weiße Bromide erhalten werden, deren Bromgehalt im Mittel zu 68,01 % festgestellt wurde.

	a	b
Substanz Einwage:	149,2 mg	218,4 mg
AgBr - Auswage:	239,3 „	347,9
Br - Gehalt in %:	68,25 %	67,76 %

Mittelwert: 68,01 %.

Dieser Bromgehalt lag dem einer  $C_{20}H_{32}O_2$ -Säure sehr nahe.

Br-Gehalt f.  $C_{20}H_{32}O_2$  berechnet: 67,76%

„ „ gefunden: 68,01%

Da durch Bromierung der aus der Destillation herrührenden hoch ungesättigten Säuren ein gleiches Ergebnis erhalten wurde, dürfte wohl mit Sicherheit auf das Vorkommen dieser Säuren geschlossen werden.

Der in Benzol unlösliche Anteil der Bromide wies folgenden Bromgehalt auf:

	a	b
Substanz Einwage:	202,4 mg	231,2 mg
AgBr - Auswage:	335,5 „	382,3 „
Br - Gehalt in %:	70,52 %	70,17 %

Mittelwert: 70,34 %.

Der Bromgehalt der unlöslichen Bromide hatte sich somit kaum geändert; eine Tatsache, die für die Einheitlichkeit und Reinheit der Substanz sprach. Der Bromgehalt entsprach wiederum dem einer fünf Doppelbindungen enthaltenden Säure der  $C_{22}$ -Reihe.

Br-Gehalt f.  $C_{22}H_{34}O_2$  berechnet: 70,76%

„ „ gefunden: 70,34%

Die Gegenwart dieser Säure stand nach den übereinstimmenden Befunden fest. Um sie auch im freien Zustande zu erhalten, wurde die Entbromung durchgeführt. 10 g Bromfettsäuren wurden mit 100 ccm Eisessig übergossen und unter Zusatz von 20 g Zinkstaub sechs Stunden unter Luftausschluß erhitzt. Die so entbromten Fettsäuren wurden durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, im Vakuum vom Eisessig befreit, mit verdünnter Salz-

säure zersetzt und in Petroläther aufgenommen. Es konnten 2,2 g Fettsäuren von dunkelroter Farbe isoliert werden. Sie zeigten die Verseifungszahl 171,7 und die Jodzahl 360,4. Eine Gegenüberstellung der Kennzahlen mit den von der Theorie verlangten (berechnet f.  $C_{22}H_{34}O_2$ , Verseifungszahl 169,9; Jodzahl 384,32), wies nicht unbeträchtliche Abweichungen auf. Insbesondere die zu niedrige Jodzahl war auffallend; dennoch dürfte dadurch das Vorkommen dieser Säure nicht in Frage gestellt sein.

### Destillation der hoch ungesättigten Methylester.

Trotz der Gefahr der Polymerisation hoch ungesättigter Methylester, wurde versucht, durch Vakuumdestillation einen Einblick in das Gemisch der Fettsäuren zu gewinnen. Die Destillation selbst wurde im Fraktionierkolben nach E. Klenk (20) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Fraktion	Druck m/mHg	Temperatur i. Außenbad ° C	Ausbeute g	Vers.-Zahl	Jodzahl
1	4	—203	6,723	184,3	182,1
2	4	203—208	3,170	165,0	208,9
3	4	208—215	3,440	156,4	286,4
4	4	215—230	6,438	150,6	343,6

Einwage: 21,0 g      Auswage: 19,771 g      Verlust: 5,86%

Das Estergemisch stellte vor der Destillation ein rotbraunes Öl dar; die übergehenden Ester waren zunächst farblos; nahmen dann aber bald eine hellgelbe Farbe an. Die Destillate selbst bildeten leicht bewegliche Flüssigkeiten; nach dem Erkalten und längerem Stehen begannen sich jedoch in den Destillaten 2, 3 u. 4 nadelförmige Kristalle abzuscheiden.

Auf Grund der Kennzahlen war bei Destillat 1 mit der Gegenwart von Linolsäure oder einer Isomeren zu rechnen. Das Destillat wurde deshalb verseift und der Oxydation nach Hazura unterworfen. Bei der Aufarbeitung der oxydierten Seifenlösung konnte jedoch keine Tetraoxysäure isoliert werden, vielmehr schied sich beim Ansäuern der Seifenlösung eine rein weiße Oxyssäure aus, die als Dioxystearinsäure identifiziert werden konnte. Durch den damit erbrachten Beweis für die Anwesenheit von Ölsäuren, dürfte auch die geringe Ausbeute an Polybromiden zu erklären sein. Gleichzeitig wurde aber auch hier das Fehlen einer zwei Doppelbindungen enthaltenden Säure festgestellt.

In der Annahme, daß die Kristallbildung in den übrigen drei Fraktionen auf eine Abscheidung von Oxyssäuren zurückzuführen wäre, wurden die einzelnen Fraktionen in Petroläther aufgenommen. Es zeigte sich jedoch an der bereits in kaltem Petroläther

leichten Löslichkeit der Kristalle, daß es sich keinesfalls um Oxy-säuren handeln konnte. Die Wahrscheinlichkeit sprach nunmehr dafür, daß noch nicht vollends entfernte Reste des Unverseifbaren zugegen waren. Daraufhin wurden die einzelnen Fraktionen verseift, die Seifenlösung wiederholte Male mit Äther ausgezogen und von den in Freiheit gesetzten Säuren erneut die Kennzahlen bestimmt.

Fraktion 2 ergab nunmehr eine Verseifungszahl von 182,3 und eine Jodzahl von 246,3. Beide Kennzahlen entsprachen fast den von der Theorie geforderten Werten für eine drei Doppelbindungen enthaltende Säure der  $C_{20}$ -Reihe (berechnet f.  $C_{20}H_{34}O_2$ : Verseifungszahl 183,2; Jodzahl 248,6). Da aber bei der Oxydation keine Hexaoxysäure und auch sonst bei der Bromierung niemals ein Hexabromid erhalten werden konnte, blieb das Vorkommen dieser Säure dennoch unwahrscheinlich.

Fraktion 3 erwies sich durch die Verseifungszahl 180,6 als eine zur  $C_{20}$ -Reihe gehörige Säure. Die Jodzahl dieser Fraktion zu 321,4 festgestellt, ließ erwarten, daß eine Säure mit vier Doppelbindungen vorlag (berechnet f.  $C_{20}H_{32}O_2$ : Verseifungszahl 184,43; Jodzahl 333,75). Die geringen Abweichungen der Kennzahlen von den theoretisch verlangten Werten, dürfte auf kleine Beimengungen der Säuren der  $C_{18}$ - und  $C_{22}$ -Reihe hinweisen, oder gar durch zu langes Erhitzen hervorgerufene Polymerisation zurückzuführen sein. Jedoch dürfte die Anwesenheit der  $C_{20}H_{32}O_2$ -Säure als sicher gelten; dies um so mehr, da sie unabhängig hiervon über die Bromide erkannt werden konnte.

Fraktion 4 zeigte die Verseifungszahl 165,7 und die Jodzahl 363,9. Beide Kennzahlen waren für eine fünf Doppelbindungen enthaltende Säure der  $C_{22}$ -Reihe etwas zu niedrig gelegen; diese Tatsache dürfte wohl nur durch Polymerisation, die durch das längere Erhitzen bei der Destillation hervorgerufen wurde, zu erklären sein. Keineswegs erschien jedoch der Schluß berechtigt, daß die zu kleine Verseifungszahl auf die Gegenwart höher molekularer Säuren hinweise; dies um so weniger, als über die Bromidmethode keine Anhaltspunkte für das Vorkommen derartiger Säuren gegeben worden waren. Die Anwesenheit der  $C_{22}H_{34}O_2$ -Säure, der Clupanodonsäure selbst, dürfte als sicher gelten, da sie auch über die Bromidmethode ihre Bestätigung gefunden hatte.

---

## Zusammenfassung.

1) Es wurden neben den bekannten Kennzahlen des Trans erstmalig die Rhodan- und Dienzahl bestimmt. Aus der großen Differenz von Rhodan- und Jodzahl war zu ersehen, daß die stark ungesättigten Säuren nur in beschränktem Maße Rhodan anlagerten und die Anlagerung in hohem Grade vom Rhodanüberschuß abhängig war. Die Dienzahl ergab äußerst niedrige Werte, die in Anbetracht der Umständlichkeit der Methodik nicht einmal als zuverlässig gelten konnten. Nach diesen Befunden erschien das Vorkommen von Eleostearinsäure selbst und sofern sich sämtliche Säuren mit konjugierten Doppelbindungen dem Maleinsäureanhydrid gegenüber analog verhalten, auch überhaupt das Vorkommen von Säuren mit konjugierten Doppelbindungen ausgeschlossen.

2) Die Zusammensetzung des Trans bestand aus: 93,75 % Fettsäuren, 4,64 % Glycerin und 1,58 % Unverseifbarem.

3) Die Fettsäuren gehörten der  $C_{14}$ - bis  $C_{22}$ -Reihe an. Für das Vorkommen niederer und höherer Glieder konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden.

4) Eine Aufspaltung der festen und flüssigen Säuren gelang zwar am zweckmäßigsten nach der Bleisalz-Alkohol-Methode von Twitchell (16), ergab aber keine quantitative Trennung, da offensichtlich die Löslichkeit der Bleisalze der niedrig molekularen festen und der hoch molekularen flüssigen Säuren nicht genügend differenziert war. Der Anteil der festen Säuren wurde deshalb nach der zuverlässigsten Bertram'schen Methode bestimmt und zu rund 25 % gefunden. Die restlichen 75%, die den flüssigen Säuren zukamen, zerfielen ihrerseits in annähernd 50 bis 55 % einfach ungesättigte und in 10—15% hoch ungesättigte Säuren. Für die Trennung dieser Säuren erwiesen sich die Lithiumsalz-Aceton- und die Lithiumsalz-Alkoholmethode von C. W. Moore (23) in der abgeänderten Form von Y. Toyama (24) als besonders glücklich. Bei genügend Ausgangssubstanz gestattete sie — wenn auch unter großen Substanzverlusten — durch fraktionierte Fällung eine vollkommene Trennung beider Anteile. Die Aufspaltung der Substanz nach der Kohlenstoffreihe erfolgte am günstigsten durch fraktionierte Vakuumdestillation der Methyl ester im indifferenten Gasstrom.

5) Von den gesättigten Säuren konnten nur die Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure rein dargestellt werden. Palmitin- und Myristinsäure traten hierbei als Hauptkomponenten auf; Stearinsäure bildete nur einen kleinen Anteil. Höhere Homologen schienen nur in Spuren vorzukommen. Dieser Befund deckte sich mit den Untersuchungen des Finn-, des Grau- und Buckelwaltrans von Y. Toyama. Er stand aber nicht im Einklang mit den Ergebnissen, wie sie der gleiche Verfasser beim Spitzkopf-Finnfischöl feststellte und wie sie I. A. B. Svendson (3) angab.

6) Von den Säuren der Ölsäurereihe konnten Tetra-, Hexa-, Octo- und Eikosensäure erkannt werden. Den Hauptanteil bildeten Öl- und Zoomarinsäure, während Tetra und Eikosensäure nur in geringen Mengen auftraten. Niedere und höhere Glieder dieser Homologenreihe waren nicht nachweisbar. Das Vorkommen von Zoomarin- und Ölsäure im Waltran fand seine Bestätigung durch die Befunde von Y. Toyama (7), I. A. B. Svendson (3) und C. H. Milligan, C. A. Knuth und A. S. Richardson (6). Tetradecensäure dagegen wurde zuerst von Tsujimoto (5) im Tran entdeckt. Y. Toyama konnte später ihre Anwesenheit im Grauwaltran feststellen, während er die Daseinsmöglichkeit in anderen Tranen offen ließ. Ebenfalls war es Y. Toyama möglich, eine Eikosensäure und darüber hinaus auch zum Teil eine der Eruksäure Isomere Dokosensäuren nachzuweisen, die in diesem Tran nicht vorhanden war.

7) Zwei und drei Doppelbindungen enthaltende Säuren, Säuren der Linol- und Linolensäurereihe konnten nicht gefunden werden. Im Gegensatz hierzu glaubt Y. Toyama sowohl in der  $C_{18}$ -, wie auch in der  $C_{20}$ -Reihe Säuren mit zwei und drei Doppelbindungen annehmen zu dürfen. Neuere Untersuchungen aber von T. G. Green und T. P. Hilditch (9), die die ungesättigten Säuren der  $C_{18}$ -Reihe einer eingehenderen Prüfung und Konstitutionsermittlung unterzogen, ließ diese Annahme jedoch wenig wahrscheinlich erscheinen. Genannte Forscher konnten feststellen, daß diese Säuren fast ausschließlich aus Ölsäure und geringer Menge isomerer Säuren bestanden. Linolsäure trat nur in Spuren auf und Linolensäure fehlte völlig.

8) Die hoch ungesättigten Säuren traten ausschließlich in der  $C_{20}$ - und  $C_{22}$ -Reihe auf. Es konnten eine vier Doppelbindungen enthaltende Säure der  $C_{20}$ -Reihe und eine fünf Doppelbindungen enthaltende Säure der  $C_{22}$ -Reihe festgestellt werden. Doch sei die Möglichkeit des Vorkommens verwandter Säuren, wie sie Y. Toyama nach Tveraaen für wahrscheinlich hält, mit Rücksicht auf die schwere Trennbarkeit derartiger Gemische offen gelassen, wengleich auch keinerlei Anhaltspunkte für das Vorkommen solcher Säuren vorhanden waren.

## Literatur.

- 1) Lewkowitsch: Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 6. Aufl. Bd. 2, S. 470.
- 2) Bull: Vgl. Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten, 5. Aufl. S. 919.
- 3) I. A. B. Svendsen: Tidskrift f. Kemi Farm. org. Terapi, 1919, 13, 285.
- 4) Fahrion: Chem. Umschau d. Rev. Fett.-Harz-Ind. 24, 4.—7. Januar.
- 5) Tsujimoto: Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 33—36. 1923.
- 6) C. H. Miligan, C. A. Knuth, A. S. Richardson: Journ. Americ. Chem. Soc. 46, 157—66.
- 7) Yoshiyuki Toyama: Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 221—227 u. 238—249.  
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 293—299, 1926.  
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 19—25, 1926.
- 8) E. F. Armstrong u. P. F. Hilditch: Journ. Soc. Chem. Ind. 44, T. 180—189.
- 9) T. G. Green u. T. P. Hilditch: J. Soc. chem. Ind., Chem. u. Ind. 55, Trans. 4—8, 1936.
- 10) Tveraaen: Hvalrådets Skrifter Nr. 11, 5 [1935].
- 11) H. P. Kaufmann: Einheitliche Untersuchungsmethoden f. d. Fett- u. Wachsindustrie, Teil 1 S. 93.
- 12) Hanus: Einheitliche Untersuchungsmethoden f. d. Fett- u. Wachsindustrie, Teil 1 S. 92.
- 13) H. P. Kaufmann: Einheitliche Untersuchungsmethoden f. d. Fett- u. Wachsindustrie, Teil 1 S. 94.
- 14) H. P. Kaufmann: Fette und Seifen, Heft 6—7, S. 93, 1936.
- 15) A. Grün: Analyse der Fette u. Wachse 1 (Berlin 1925).
- 16) Twitchel: Journ. Ind. engin. Chem. 13, 806, 1921.

- 17) K. Amberger u. E. Wheeler-Hill: Zeitschrift f. Unters. d. Lebensmittel 54, 431, 1927.
  - 18) Grün u. Janko: Zeitschrift d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41, 553—555 u. 572—574.  
Zeitschrift f. angew. Chem. 37, 930, 1924.
  - 19) S. H. Bertram: Zeitschrift Dtsch. Öl- u. Fettind. 45, S. 733, 1925.  
Diss. Delft 1928.
  - 20) E. Klenk: S. H. Hoppe-Seylers Zeitschrift f. Physiologische Chemie Bd. 242, Heft 5 u. 6, S. 250.
  - 21) Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethode 7. Aufl. Bd. 3, S. 591.
  - 22) K. H. Bauer: Mon. a. d. Geb. d. Fettchemie. Die Trocknenden Öle. Bd. 11, S. 168.
  - 23) C. W. Moore: Journ. Soc. chem. Ind. 1919, 38, 322 T.
  - 24) Y. Toyama: Chemische Umschau, Heft 25, S. 293, 1926.
- 





## Lebenslauf.

Am 20. September 1909 wurde ich, Kurt Giese, als Sohn des Gutsbesitzers Otto Giese und seiner Frau Olga geb. Goerz, zu Slupp, Kreis Graudenz, geboren.

Ich besuchte zunächst die Oberrealschule und später das Deutsche Privat-Gymnasium zu Graudenz, an dem ich im Jahre 1929 meine Reifeprüfung ablegte.

Einer Neigung folgend, nahm ich im Wintersemester 1929 das Chemiestudium in Danzig auf, das ich nach glattem Verlauf im Sommersemester 1934 mit der Diplomprüfung abschließen durfte. Von dieser Zeit bis zum Wintersemester 1935 war ich praktisch tätig. Im Wintersemester 1935 kehrte ich an die Hochschule in Danzig an das Institut für Nahrungsmittelchemie zurück und begann mit vorliegender Doktorarbeit.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 1938.

Es ist mir ein inneres Bedürfnis, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G l i m m, für sein großes Wohlwollen, das er mir stets entgegenbrachte und für seine großherzige Unterstützung, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

38812

Politechniki Gdańskiej