

Über die ungesättigten Fettsäuren des Chrysalidenöles.

VON

Wasaburo Kimura.

Chrysalidenöl wurde schon von Tsujimoto, Kawase u. a. untersucht, aber die Meinungen über die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren gehen auseinander. Tsujimoto¹⁾ hat durch Bromierung und Oxydierung der ungesättigten Fettsäuren nach Hazura Linolen- und Ölsäure nachgewiesen und die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren entsprach der Mischung der gleichen Mengen beider Säuren. Aber aus der gewonnenen Hexabromstearin- und Dioxystearinsäure betrachtet war es fraglich, ob sie wirklich nur aus so vielen Mengen Linolen- und Ölsäure bestehen. Er war daher geneigt zu vermuten, dass noch andere unbekannte Säure vorhanden sein könnte.

Später hat er²⁾ aus flüssigen Fettsäuren, die nach Bleisalz-Alkoholmethode abgetrennt wurden, durch Oxydation Dioxystearin-, Linusin-, Isolinusinsäure (174°) und eine andere Oxysäure, die nach der Elementaranalyse als ein Isomer der Sativinsäure betrachtet wird, isoliert. Die letzte Säure zeigte den Schmelzpunkt 154°, aber nach der Reinigung hat er daraus Säuren mit dem Schmelzpunkt von 164°, 174° usw. isoliert. Daraus hat er auf das Vorhandensein der Linolsäure und ihres Isomers ausser Linolen- und Ölsäure geschlossen. Weiter hat er³⁾ konstatiert, dass man durch Hydrierung der flüssigen Fettsäuren beinahe vollständig Stearinsäure erhält.

Kawase⁴⁾ hat aus flüssigen Fettsäuren, die nach der Bleisalz-Alkoholmethode getrennt wurden, durch Bromierung 38% Hexabromstearinsäure,

1) J. Soc. Chem. Ind. Japan, **8**, 365, (1905).

2) J. Coll. Eng. Tokyo Imp. Univ., Vol. IV., No. 3, (1908).

3) J. Soc. Chem. Ind. Japan, **17**, 1388, (1914).

4) J. Chem. Soc., Japan, **42**, 181, (1921).

11% ätherlösliches aber petrolätherunlösliches öliges Hexabromid (Bromgehalt 62.49%, N. Z. 67.93–77.85), 127% lösliches öliges Dibromid (Bromgehalt 36,22%) gewonnen und daraus geschlossen, dass die flüssigen Fettsäuren aus 80% iger Ölsäure und 20% iger Linolensäure bestehen und dass Linolensäure ganz gering sein muss, wenngleich sie vorhanden sein könnte. Aber die nach diesem Resultate berechnete Jodzahl der flüssigen Fettsäure beträgt 126 und dieser Wert ist etwa um 50 kleiner als der beobachtete Wert 176.

Kato¹⁾ hat aus flüssigen Fettsäuren der Tussahseidenpuppen durch Bromierung 45% Hexabromstearinsäure, 0.5% petrolätherunlösliches festes Bromid (Bromgehalt 61.95%) und öliges Dibromid (Bromgehalt 36.20%), und durch Oxydierung ausser Dioxystearinsäure und Linusinsäure Sativinsäure gewonnen. Daraus hat er geschlossen, dass die ungesättigten Fettsäuren beinahe aus 17% Linolensäure und 83% Ölsäure bestehen, und dass der Linolsäuregehalt ganz gering ist. Dieser Schluss gibt auch nach Berechnung die zu niedrige Jodzahl 121.

Im hiesigen Laboratorium²⁾ wurde auch die Zusammensetzung dieses Öles und dessen teilweise hydriertes Öles untersucht und das Vorhandensein der Linolsäure vermutet.

Aus obigen Resultaten ist es klar, dass das Chrysalidenöl aus ungesättigten Fettsäuren von C₁₈ besteht und keine höheren ungesättigten Fettsäuren als Linolensäure enthält; aber es ist noch fraglich, ob es eine grosse Menge Linolsäure oder ihr Isomer enthält. Der Verfasser hat daher diese Frage wieder aufgenommen und aus dem Bromide öliges Bromid, das als das Bromid der Linolsäure betrachtet wird, und aus den Oxysäuren eine verhältnismässig grössere Menge Sativinsäureisomer vom Schmelzpunkt von 156 und 173° isoliert. So ist der Linolsäuregehalt im Chrysalidenöl nicht gering.

EXPERIMENTELLER THEIL.

Das Chrysalidenöl wurde aus den rohen Puppen nach dem Eindampfen 3–5 Minuten lang durch Pressung dargestellt und die Beimengungen

1) J. Agricult. Chem. Soc., Japan, **1**, 679, (1924).

2) J. Soc. Chem. Ind., Japan, **27**, 952, (1924).

wurden nach dem Stehenlassen abgetrennt und nur mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis schlechte Riechstoffe beinahe vollständig entfernt waren. Dann wurden der beim Stehen abgeschiedene Eiweissstoff und das Wasser abgetrennt, und zuletzt wurde das Öl durch getrocknetes Filterpapier abfiltriert. Das so gereinigte Öl war ganz schwach gelb gefärbt und hatte folgende Eigenschaften :

Physikalische Eigenschaften :

Sp. Gew.	Viskosität	Brechungsvermögen	Farbezahl*
$d_{40}^{20} = 0.9259$	$\eta^{20} = 46.05$	$N_D^{20} = 1.4707$	$F.Z.j. = 7.2$

*) Nach Fonrobert, Chem. Umsch., 33, 86, (1926).

Chemische Eigenschaften :

	Jodzahl (Wijs)	Hydrierungs- zahl	Verseifungs- zahl	Säurezahl	Esterzahl
Rohes Öl	132.63	—	190.83	10.49	180.34
Gereinigtes Öl	132.47	105.2	192.20	8.54	183.36

	Gesamte Fettsäuren ($J.Z. = 138.10$)	Unverseifbare Substanz	Oxysäuren
Gereinigtes Öl	96.05 %	2.08 %	0 %

I. Bromierung der ungesättigten Fettsäuren.

Die nach der Bleisalz-Alkoholmethode abgetrennten flüssigen Fettsäuren wurde in ihrer Ätherlösung bromiert. Alle Manipulationen und Berechnungen wurden ausgeführt, wie es hier üblich ist¹⁾. Verwendet wurden 50 g Öl. Das vom ätherunlöslichen Hexabromid abgetrennte ölige Bromid wurde mit 300 ccm Petroläther abgekocht (unter 60°), nach dem Abkühlen dekantiert und dreimal mit 30 ccm Petroläther ausgewaschen. So wurden vier Bromide abgetrennt.

1) J. Soc. Chem. Ind., Japan, 27, 952, (1924).

I. Ätherunlösliches Hexabromid. I'. Petrolätherunlösliches festes Bromid.

II. Ätherlösliches petrolätherunlösliches öliges Bromid.

III. Petrolätherlösliches Bromid.

Der Bromgehalt wurde nach Stepanow und Bacon¹⁾ bestimmt.

Öl verwendet in g	Feste Säuren		
	Ausbeute in g	Jodzahl	Ausbeute gegen Öl in %
49.68	10.99	10.47	19.64
49.86	11.97	9.05	21.55

Flüssige Säuren

Ausbeute g	Jodzahl	Ausbeute g. Öl %	Neutralisationszahl	Mittleres Molekulargewicht
35.44	176.43	73.91	199	282
35.04	175.47	72.70	—	—

Bromid I

Ausbeute g	Bromgehalt %
15.20	63.63
15.43	63.57

Bromid I'

Ausbeute g	Bromgehalt %
0.41	62.61
0.45	60.13

Bromid II

Ausbeute g	Bromgehalt %
10.67	53.89
10.83	54.48

Bromid III

Ausbeute g	Bromgehalt %
79.85	45.43

Der Bromgehalt des Bromid III ist höher als der des Dibromides. So zeigt es, dass es Hexa- oder Tetrabromid enthält.

1) Ber., **39**, 4056, (1906); J. Amer. Chem. Soc., **31**, 49, (1909); Mazume u. Kino, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **26**, 1133, (1923).

Der Bromgehalt des Bromid II ist etwas höher als der des Linolensäuretetrabromides und spricht für die Beimengung einer kleinen Menge von Linolensäurehexabromid, aber er entspricht beinahe dem Linolensäuretetrabromid. Dass öliges Linolensäuretetrabromid vorkommt, ist von Reformatky,¹⁾ Bedford,²⁾ Rollet,³⁾ Takahashi⁴⁾ u. a. beobachtet worden, während Erdmann⁵⁾ und Rollet⁶⁾ auch an das Vorkommen von ungesättigtem Tetrabromid aus Linolensäure glauben.

Um zu prüfen, ob das oben genannte ölige Tetrabromid eine solche ungesättigte Verbindung oder Tetrabromid der gesättigten Dimärsäure ist, wurde das ölige Bromid nach Rollet⁷⁾ mit Zinkgrau und methylalkoholischer Salzsäure entbromiert und Jodzahl, Hydrierungszahl und Molekulargewicht des dabei gebildeten Methylesters der Fettsäure wurden bestimmt.

Jodzahl des öligen Tetrabromides.

Das ungesättigte Bromid der Linolensäure absorbiert nach Rollet noch Wijssche Lösung. Bei unserem Falle ist das aber nach 3 tägiger Einwirkung noch nicht der Fall, wie folgendes Beispiel zeigt.

Öliges Tetrabromid g	Reaktionsdauer Std.	Hypolg. cc	Jodzahl
0.2193	3	0.18(logf=0.20649)	1.32
0.1610	48	0.20(logf=0.18522)	1.90
0.1698	72	0.33(„)	2.31

Berechneter Wert	Molek. Formel	Bromgehalt %	Jodzahl	Wert beobachtet nach Rollet.
Linolensäuretetrabromid:	$C_{18}H_{32}O_2Br_4$ (F ₀)	53.33	0	—
Linolensäurehexabromid:	$C_{18}H_{30}O_2Br_6$ (F ₁)	53.47	42.46	29.7

- 1) J. Prakt. Chem., **41**, 529, (1890).
- 2) Dissertation, Halle, (1906).
- 3) Z. Physiol. Chem., **62**, 421; 410, (1909).
- 4) J. Chem. Soc., Tokyo, **40**, 232, (1919).
- 5) Z. Physiol. Chem., **74**, 180, (1911); Ber., **42**, 1328, (1909).
- 6) Z. Physiol. Chem., **62**, 410; 422, (1909); 404, (1910).

Hydrierungszahl¹⁾ des aus dem Bromid II regenerierten Methylesters.

Mit Löwschem Katalysator²⁾ wurde die Hydrierungszahl bestimmt.

Substanz	Eisessig	Platin- schwarz	Wirkungs- dauer	Absorbierter Wasserstoff in ccm (30°C, 756mm)	Hydrierungszahl	
					berechn.	beobacht.
0.3975 g	10 cc	0.4 g	2 : 45	64.7	132.61	131.8

Der von dem Lösungsmittel und Katalysator befreite gehärtete Methylester ist eine weisse feste Substanz mit Jodzahl 1.81. Jod- und Hydrierungszahl haben übereinstimmenden Wert beim Methylester ebenso wie beim Öl.

Dieser Versuch zeigt, dass das ölige Bromid gesättigt ist. Molekulargewicht wurde nach Rastscher Kampfermethode bestimmt.

	Substanz g	Kampfer g	Δ °G	Molekular- gewicht	Berechnet		"
					n=1	n=2	
Tetrabromid	0.00026	0.00243	7.0	611.4	100	1196	1.02
	0.00057	0.00463	7.5	656.6			1.09
Methylester	0.00029	0.00275	15.5	272.2	294	584	0.95
	0.00039	0.00287	19.5	278.1			

So ist das ölige Tetrabromid weder Dimär noch ungesättigtes Tetrabromid der Linolensäure.

Entbromierung des öligen Bromides und Oxydierung der regenerierten Säure.

Nach Wick³⁾ ist bei der Bromierung in der Ätherlösung festes Hexabromid etwa zu 6% löslich, falls dabei gleichzeitig öliges Bromid gebildet ist. Kawase⁰⁾ hat auch bei der Bromierung der ungesättigten Fettsäure des Chrysalidenöls die Bildung einer geringen Menge von ätherlöslichem aber petrolätherunlöslichem öligem Hexabromide, beobachtet.

Der Verfasser hat das ätherlösliche Bromid II und III entbromiert

1) Ad. Grün, Analyse d. Fette u. Wachse, I. 188.

2) Ber. 23, 289, (1890); A. Skita, Über Kat. Reduktion org. Verb. 9.

3) Inaug. Dissert., München, 1922.

und aus den regenerierten Säuren durch Wiederbromierung die beigemengte Linolensäure als Hexabromid ausgefällt.

Jodzahl der regenerierten Fettsäuren.

	Bromgehalt %	Jodzahl Beobachtet		Jodzahl berechnet		
		Fettsäure	Methylester	$C_{18}H_{30}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$
Bromid II	53—54	193	182	273	181	90
Bromid III	45	140	136			

Wiederbromierung.

Zweite Wiederbromierung	Substanz g	Ausbeute des Hexabromides g	Bromgehalt desselben %	Ätherlösliches Bromid	
				Ausbeute g	Bromgehalt %
Gewonnene Säure II (aus d. Bromid II)	5.0497	1.5574	63.4	—	—
Gewonnene Säure III (aus d. Bromid III)	8.6771	1.2028	62.4	—	—
Dritte Wiederbromierung Gewonnene Säure II	2.4762	0.3609	—	4.9358	—
„ „ III	2.0665	0.1065	—	3.7007	43.72

Das aus dem wiedergewonnen Bromid II abgetrennte ölige Bromid wurde mit 50 ccm Petroläther abgekocht und nach dem Abkühlen dekantiert und weiter mit 10 ccm Petroläther noch einige Male wiederholt ausgewaschen. Der Bromgehalt des dabei gewonnenen petrolätherunlöslichen Bromides betrug 53.18%, während der Anteil des löslichen 50.27% war.

Der lösliche und unlösliche Anteil wurden zusammengemischt und nach der Entbromierung nach Hazura oxydiert.

Säure genommen in g	1.0030	1.0014
Gefällte Oxysäuren „ „	0.5690	0.5810

Die Ausbeute der rohen Oxysäuren betrug ungefähr 57% gegenüber der genommenen Säure. Sie wurden mit Äther ausgewaschen und mit salzsäurehaltigen kochendem Wasser ausgezogen. Dabei blieb eine geringe Menge Dihydroxysäure vom Schmelzpunkt 132° übrig, während der grösste

Teil ausgelöst wurde. Aus der Lösung schieden weisse Kristalle von Sativinsäure mit dem Schmelzpunkt 156–150° aus, die nach der Umkrystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt von 173° zeigten.

Durch diese Versuche wurde bestätigt, dass das petrolätherunlösliche Bromid gesättigt ist und kein Polymer enthält, durch Reinigung öliges Bromid vom Bromgehalt 53.18% erzielt und aus der daraus regenerierten Säure Sativinsäure isoliert wird. So kann man schliessen, dass das zuerst abgeschiedene Bromid II überhaupt aus Bromid von Linolsäure mit einer Beimengung von Linolen- und Ölsäurebromid besteht.

Der Hexabromidwert.

Der Hexabromidwert, der den Prozentsatz des unter bestimmten Bedingungen bei der Bromierung der Fettsäuren gebildeten ätherunlöslichen Hexabromid gegen das Öl bezeichnet, wird als der Massstab des Linolensäuregehalts angesehen. Aber die gesamte Linolensäure wird nicht durch einmalige Bromierung als festes Bromid ausgefällt. Der Verfasser hat daher aus dem vom festen Bromid abgetrennten öligen Bromid durch Wiederholung der Entbromierung und Bromierung die gesamte feste Hexabromidmenge, die aus ungesättigten Säuren des Chrysalidenöls abgetrennt wird, bestimmt. Die Abtrennung der flüssigen Fettsäuren wurde nach Twitchell¹⁾ und die Bromierung von 10 % iger wasserfreier Ätherlösung bei –20° ausgeführt und das abgeschiedene Bromid nach 4 Stunden abfiltriert.

Öl genommen in g	Feste Fettsäuren		Flüssige Fettsäuren	
	Ausbeute %	Jodzahl	Ausbeute %	Jodzahl
10.1675	23.78	0.18	71.30	173.00

	Säure genommen in g	Ausbeute d. Hexabromides in g	% gegen flüssigen Fettsäuren	Ausbeute d. löslichen Bromd. in g	Bromgehalt desselben %
I. Bromierung	7.1000	3.2945	46.5	12.4440	47.17
II. „	4.4560	0.5095	9.50	4.7442	45.32
III. „	3.7387	0.1057	2.12	6.3792	44.76

1) J. Ind. Eng. Chem., 13, 806, (1921).

Gesamte Hexabromidmenge: 58.1% d. h. 21.32% als Linolensäure.

Der von Hexabromid befreite Rückstand ist durchsichtig rotbraun gefärbt, ist ätherlöslich und enthält keine feste Substanz. Bei der Wiederbromierung nach der Entbromierung kommt nur eine ganz schwache Trübung zum Vorschein. Aus dem Bromgehalt erkennt man, dass die Veränderung nach der nicht bromierbaren Oxydierung und Polymerisierung bei obiger Behandlung schwach ist. So beträgt die gesamte Ausbeute des festen Hexabromid gegen ungesättigte Fettsäuren etwa 60%. Da könnten noch etwaige Verluste vorhanden sein, aber man kann doch annehmen, dass der Linolensäuregehalt zwischen 20–25% liegt. Auf grund der Annahme, dass der Linolensäuregehalt 21.3% ist, wird die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren aus deren Jodzahl als 21.3% Linolensäure, 48.9% Linolsäure und 29.8% Ölsäure berechnet.

II. Die Oxydierung flüssiger Fettsäuren und die Trennung der Oxyfettsäuren.

Lapworth und Mottram¹⁾ haben die Hazurasche Methode modifiziert, indem sie in Gegenwart des Alkalis im Überschuss Alkaliseife flüssiger Fettsäuren mit sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung kurze Zeit oxydierten, und haben eine schöne Ausbeute von Oxyssäuren erzielt. Der Verfasser hat nach dieser verbesserten Methode mit der aus berechneten Menge von Kaliumpermanganat flüssige Fettsäuren des Chrysalidenöles oxydiert wie folgt und die ungefähre Menge der gebildeten Sativinsäure bestimmt.

$$\text{Kaliumpermanganatmenge } K = J.Z. \times \frac{KMnO_4}{J} \times \frac{S}{100} \times f,$$

wo S die Menge von Fettsäuren in g bezeichnet.

$$\text{Alkalimenge } A = N.Z. \times \frac{S}{100} + K \times \frac{56}{158} + C,$$

C die Konzentration der Lauge d. h. 3.3 g pro l .

Die Probe wurde unter Erwärmung in 1% iger Kalilauge gelöst und auf 5/ verdünnt. Dann wurden Eisstückchen zugesetzt und unter 5°

1) J. Chem. Soc., **127**, 1628, (1925).

abgekühlt. Darauf wurde die auf 5° abgekühlte 1% ige Permanganatlösung auf einmal gegossen, nach 5 Minuten schwefliges Säuregas zugeleitet, um zu entfärben, dann 150 ccm konzentrierte Salzsäure zugesetzt und auf dem Buchnerschen Filter abfiltriert. Der Niederschlag der Oxysäuren wurde mit Wasser und Petroläther ausgewaschen und nach dem Trocken im Vakuum wiederum mit Petroläther ausgezogen.

	Substanz g	%	KMnO ₄ g	KOH g	Gesamtes Volumen l	Wirkungs- Temp. °C	Dauer in Minuten	Ausbeute		Ausbeute nach d. Extraktion %
								g	%	
1.	5	75	8.6	9	5	5-9	5	3.25	60.5	59.1
	"	"	"	"	"	6-8		2.80		
2.	"	50	5.7	8	"	5-10	"	2.98	60.8	42.8
	"	"	"	"	"	"		3.10		
3.	5	95	10.9	12	"	6-12	"	2.75	57.5	52.5
	"	"	"	"	"	2-6		3.00		

Setzt man $f=75\%$ in obiger Formel und berechnet die Permanganatmenge, so ist die Ausbeute der Oxysäuren günstig, während, wenn man die Menge von Permanganat nach der Annahme $f=50\%$ berechnet, die Menge ungenügend ist und die gebildeten Oxysäuren gelb gefärbt sind. Der Petrolätherauszug ist bedeutend.

Trennung der rohen Linusinsäure.

Das Filtrat wurde auf übliche Weise mit Kalilauge neutralisiert, auf 400 ccm verdampft, abgeschiedene anorganische Salze wurden abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat und Auswaschwasser wurden zusammengemischt und auf 100 ccm verdampft.

Die bei dem Ansäuern mit Schwefelsäure gefällte rohe Linusinsäure wurde abfiltriert, Ihre Ausbeute betrug 2.6 g. So wurden aus 10 g flüssigen Fettsäuren 2.6 g Linusinsäure und 6.1 g Dioxysäure- und Sativinsäuregemisch erzielt. Die rohe Linusinsäure besteht, wie bekannt, aus Linusinsäure und Isolinusinsäure. Ihre Trennung wurde vernachlässigt.

Die Oxydierung der gesamten Fettsäuren.

Zwecks der Vereinfachung wurden die gesamten Fettsäuren oxydiert.

1 g Öl wurde mit 0.5 ccm Alkohol und 3.2 ccm 50%iger Kalilauge auf dem Wasserbade verseift, mit Wasser verdünnt, und nach der Abkühlung wurde die Seifenlösung wie oben oxydiert. Die aus der sauren Lösung gefällten Oxysäuren und gesättigten Säuregemische betragen 80% gegenüber dem Öl.

Öl genommen g	$KMnO_4$ g	KOH g	Gesamtes Volumen l	Oxydie- rungs- dauer Min.	Entfär- bungsdauer Min.	Temp. °C	Ausb. g	Mittel
1.0010	1.3	1.6	1	5	2	5	0.81	Ca. 80 %
1.0000	1.3	„	„	„	„	„	0.80	

30 g der so hergestellten Oxysäuren und gesättigten Säuregemische wurden mit Petroläther ausgezogen und der Sativinsäure- und Dihydroxystearinsäurerückstand betragen 19.7 g, d.h. ca. 72% gegen flüssige Fettsäuren.

Trennung der Sativin- und Dihydroxystearinsäure.

Aus dem Gemisch wurde mit kochendem salzsaurem Wasser Sativinsäure fraktioniert ausgezogen und die bei Abkühlung ausgeschiedenen Kristalle in 16 Fraktionen abgeteilt. Die Fraktionen wurden in 4 Portionen zusammengemischt.

Portionsnummer	I	II	III	IV
Fraktionsnummer	1-2	3-10	11-15	Rückstand
Ausbeute in g	1.5	2.4	0.5	ca. 10
Schmelzpunkt in °C	160-196	150-165	169-173	—

Der Rückstand IV ist Dioxystearinsäure und hat noch Sativinsäure beigemischt. Bei der Wiederholung der Krystallisation aus Alkohol bzw. 50%iger Essigsäure wurde der Schmelzpunkt bei 132° konstant.

I (Fraktion 1 und 2) ist die mit Linusinsäure beigemischte Sativinsäure. Sie wurde mit warmem Alkohol ausgezogen und als Rückstand Linusinsäure vom Schmelzpunkt 203° isoliert. Der lösliche Anteil wurde zu II hinzugegan.

II und III (Fraktion 3-15) sind das Gemisch des Isomeres der Sativin-

säure. Seine gesamte Menge betrug 4.0 g. Um daraus Isomeren abzutrennen, wurde fraktionierte Krystallisation aus dem kochenden salzsauren Wasser unternommen.

Nr. d. Kristalle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11 (Rückstand)
Schmelzpt. °C	170-180	157-175	148-153	153-155	152-153	152-154	153-156	152-157	153-166	158-165	172-174

Die Kristalle 1 und 2 wurden zusammengemischt und nach der Befreiung von einer beigemengten ganz kleinen Menge von Linusinsäure durch Behandlung mit 50% iger Essigsäure den Kristallen 3-7 hinzugetan. Die Kristalle 8-10 wurden zusammengemischt und aus 50%iger Essigsäure umkrystallisiert. Die dabei ausgeschiedenen Kristalle werden mit Kristallen 11 zusammengemischt. Bei der Wiederholung der Umkrystallisation wurde der Schmelzpunkt bei 173° konstant. Mit diesem Filtrat wurden Kristalle 3-7 umkrystallisiert und Kristalle vom Schmelzpunkt von 153° erzielt. Bei der Wiederholung der Umkrystallisation aus Alkohol bzw. 50%iger Essigsäure wurde der Schmelzpunkt bei 156° konstant. So wurden folgende Oxysäuren isoliert.

	Molekularformel	Schmelzpt. °C	Neutralisationszahl	
			berechnet	beobachtet
Dioxyterrinensäure	$C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$	132	177.40	177.28
α -Sativinsäure	$C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$	156	161.57	160.29
β -Sativinsäure	„	173	„	159.8
Linusinsäure	$C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$	203	147.55	144.3

Nach Nicolet¹⁾ werden aus der aus Tetrabromstearinsäure vom Schmelzpunkt 114° regenerierten Linolsäure bei der Oxydierung mit alkalischer Permanganatlösung nur zwei Oxysäuren von β -Sativinsäure (170°) und α -Sativinsäure erzielt mit einer Ausbeute von ca 54%, während die bei ber

1) J. Am. Chem. Soc., 44, 144, (1922).

Oxydierung mit Hypochlorit erzielbaren Oxysäuren nur zwei Arten von γ -Säure und δ -Säure sind. Das Gemisch dieser Säuren soll verschiedene Schmelzpunkte zeigen und nach ihm muss Sativinsäure vom Schmelzpunkt von 152 – 168° α -Sativinsäure von verschiedener Reinheit sein.

Der Verfasser hat aus Chrysalidenöl zwei Tetrahydroxysäuren vom Schmelzpunkt von 156 und 173° erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG.

1. Das petrolätherunlösliche ölige Bromid der ungesättigten Fettsäuren des Chrysalidenöls ist hauptsächlich Linolsäuretetrabromid und hat eine geringe Beimischung von öligen Bromiden der Linolen- und Ölsäure.

2. Die Ausbeute der Hexabromstearinsäure aus den ungesättigten Fettsäuren des Chrysalidenöles betrug nicht mehr als 60% der ungesättigten Fettsäuren.

3. Bei der Oxydierung der ungesättigten Fettsäuren mit alkalischer Permanganatlösung wurden ausser Linusinsäure (204°), Isolinusinsäure (174°) und Dioxystearinsäure (132°) ziemlich erhebliche Mengen der zwei Sativinsäuren vom Schmelzpunkt 156 und 173° erhalten.

4. Es wurde festgestellt, dass Linolsäuregehalt in flüssigen Fettsäuren des Chrysalidenöles entgegen früheren Untersuchungen nicht gering ist, während es mit den früheren übereinstimmt, dass sie aus Öl-, Linol- und Linolensäure bestehen.