CHEMISCHE UMSCHAU

auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze
(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Zentral-Organ

für die Industrien der Speise- und der technischen Fette und Oele, der Mineralöle und Schmiermittel, des Stearins und Glycerins, der Kerzen, der Seifen, der Firnisse und Lacke.

Nachdruck der Originalartikel nur mit Genehmigung der Redaktion und mit vollständiger Quellenangabe gestattet

XXIII. Jahrgang.

Stuttgart, Februar 1916.

Heft 2.

Inhaltsverzeichnis von Heft 2.

Originalarbeiten: Ad. Grün und Jos. Janko: Zur Kenntnis der Oxyssäuren (Ueberführung der Erucasäure in Oxybehensäure). — M. Uferbäumer: Traubenkernöl. — **Berichte:** **A. Theorie.** W. Meigen: Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxiden. — C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur. — v. Kozicki und v. Pilat: Zur Kenntnis der Naphtensäuren. — D. Holde: Ueber Kohlenwasserstoffe in Fischleberölen. — **B. Analyse:** W. D. Kooper: Die Fettbestimmung in Kakao und Schokoladen nach der Extraktionsmethode. Ueber ein neues Zentrifugalverfahren zur Fettbestimmung in Kakao und Kakaoprodukten. — G. Mopurgo: Die technische Untersuchung der Oelisaaten. — Mandel und Neuberg: Nachweis kleiner Mengen von Glycerin. — H. T. Cranfield: Ueber die Beziehungen der Reichert-Meißl-, der Kirschner- und der Polenske-Zahl. — H. Wagner: Sterin-Digitonin-Fällung. — E. Norlin: Phytosterinacetalprobe. — A. Mazzaron: Empfindliche Methode zur Untersuchung von Oelen. — J. C. Brier: Holzöl. — N. Fabris: Bienenwachs. — M. Adams: Amerikanische Holzterpentinöle. — Ed. Graefe: Zur Unterscheidung von Natur- und Kunst-Asphalt. — Grün und Jungmann: Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in seifenhaltigen Waschmitteln. — **C. Technologie:** Allgemeines. — Fettgewinnung. — Margarine-Industrie. — Seifen-Industrie. — Mineralöl-Industrie. — Firnis- und Lack-Industrie. — **Bücherschau:** C. Stiepel: Seifen-Industrie-Kalender. — **Gesetze, Verordnungen u. dergl. Wirtschaftliche und vermischte Nachrichten.** — Berichtigung.

Zur Kenntnis der Oxyssäuren.

Ueberführung der Erucasäure in Oxybehensäure.

Von Ad. Grün und Jos. Janko.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium I der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig a/E)

Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Elaidinsäure und Isoölsäure die Schwefelsäureester von Oxy-stearinsäuren, aus welchen durch Hydrolyse die freien Hydroxylderivate der Stearinsäure entstehen. Ebenso gibt die Rizinolsäure als Produkt der Sulfurierung und nachfolgender Hydrolyse Dioxystearinsäure, bzw. ein Gemenge isomerer Dioxystearinsäuren. Diese Verbindungen sind ziemlich eingehend untersucht, da sie einerseits teils Zwischenprodukte, teils Bestandteile technischer Produkte sind und andererseits auch vom rein chemischen Standpunkte ein gewisses Interesse erwecken. (Die Tendenz der hochmolekularen Oxyfett-säuren zur intramolekularen Reaktion zwischen Hydroxyl- und Carboxylgruppe, abgetönt nach

der Länge der Kohlenstoffkette zwischen den beiden Substituenten, lässt Schlüsse auf die räumliche Anordnung der Kohlenstoffketten zu). — Es ist deshalb umso verwunderlicher, dass bisher noch nicht versucht wurde, auch andere ungesättigte Säuren wie Hypogäa- und Gaidin-, Eruca- und Brassidin-säure, usw., auf analoge Weise in die entsprechenden Oxyfett-säuren überzuführen und so neues Untersuchungsmaterial zu be-schaffen.

In der Absicht, zur Ausfüllung dieser Lücken beizutragen, versuchten wir zunächst die Umwandlung der aus dem Rüböl relativ leicht zugänglichen Erucasäure auf dem Wege der Sulfurierung und Hydrolyse in eine Oxy-behensäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Erucasäure wurde bereits einmal von Shukoff und Schestakoff untersucht¹⁾. Sie erhielten jedoch als Reaktionsprodukt nicht Oxybehensäure $C_{22}H_{44}O_3$, sondern Behenolakton $C_{22}H_{42}O_2$. Shukoff und Schestakoff arbeiteten aber unter besonderen Reaktionsbedingungen, unter welchen aus Oelsäure Stearolakton gebildet wird. Es war daher zu erwarten, dass bei der Wahl anderer und zwar solcher Bedingungen, unter welchen man aus Oelsäure nicht Stearolakton sondern Oxystearinsäure erhält, auch aus Erucasäure statt Behenolakton eine Oxybehensäure gebildet würde. Diese Voraussetzung bestätigte sich.

Die für die Versuche nötige Erucasäure isolierten wir zuerst aus Rübölfettsäure nach alter Vätersitte durch Ueberführen in die Bleisalze, Extrahieren derselben mit Aether, Zerlegen des ungelösten Rückstandes und fraktionierte Krystallisation der freien Säuren. Wir fanden aber diese Methode bald unrationell und zogen daher vor, uns grössere Mengen von Erucasäure lieber durch Umwandlung des Rüböls in die Methylester der Fettsäuren und fraktionierte Destillation der Ester zu beschaffen.

Isolierung der Erucasäure aus dem Rüböl:

Das Rüböl wurde durch Alkoholyse (Methanolyse) direkt in die Methylester seiner Fettsäuren übergeführt. Je 1 kg Oel wurde mit 1 Liter 1,5% iger methylalkoholischer Salzsäure 2 Tage lang am Rückflusskühler gekocht, wobei der Kolbeninhalt durch das Sieden kräftig durchgemischt wurde. Nach dem Abkühlen bildeten sich zwei Schichten: die obere, alkoholische Schicht enthielt das gesamte Glycerin neben sehr geringen Mengen Ester, die untere Schicht bestand aus den Methylestern und wenig Alkohol. Die Ester zeigten nach dem Auswaschen der Mineralsäure und Trocknen über Natriumsulfat vollständige Neutralität. Die Verseifungszahl wurde zu 171,3 gefunden, entsprechend einem Molekulargewicht der Ester von 327,5 und einem mittleren Molekulargewicht der freien Säuren von 313,5.

5800 gr Ester wurden in Anteilen fraktioniert. Bei 25 mm Druck gingen bis 230° etwa 1900 gr über, hierauf bei 33 mm Druck von 230—240° ca. 400 gr; über 240° destillierte die Hauptfraktion von 3000 gr, während noch ein Destillationsrückstand von etwa 400 gr verblieb. Eine Probe der Hauptfraktion wurde verseift und die Fettsäure abge-

schieden. Die Säurezahl derselben war 165,0, in Uebereinstimmung mit der für Erucasäure berechneten Säurezahl von 165,7. (Auch der zähflüssige, stark verfärbte Destillationsrückstand zeigte die Säurezahl der Fettsäuren = 165,0; nachdem aber dieser Rückstand das Unverseifbare von 5800 gr Ester, also wenigstens 50—60 gr enthalten musste, konnte die Uebereinstimmung mit der Säurezahl der Erucasäure in diesem Falle nur zufällig sein. Der Destillationsrückstand enthält jedenfalls neben dem Unverseifbaren unveränderte Glyzeride und die Kondensationsprodukte der Eruca- und der Linolsäure, die sich im Verlaufe der Reaktion bilden).

Die Hauptfraktion wurde verseift, die Fettsäure abgeschieden und in Anteilen von je 100 gr umkrystallisiert. Als Lösungsmittel benützten wir ein Gemenge aus gleichen Teilen Alkohol und Aceton; wir lösten die Säure in einer gleichen Gewichtsmenge dieser Mischung und liessen in der Kälte bei 0 bis 5° krystallisieren. Es wurden im ganzen 1200 gr reinste, bei 34° schmelzende Erucasäure erhalten. —

Ueberführung der Erucasäure in Oxybehensäure:

Nach mehreren Vorversuchen zur Ermittlung der zweckmässigen Arbeitsbedingungen verfahren wir in folgender Weise:

100 gr Erucasäure wurden mit 30 gr Schwefelsäure (ungefähr die aequimolekulare Menge) verrührt, wobei die Temperatur nicht über 25 bis 30° stieg. Das Reaktionsgemisch blieb 14 Stunden bei 0 bis 5° stehen, wurde dann mit kaltem Wasser digeriert und nach weiterem 2-tägigen Stehen zur Vervollständigung der hydrolytischen Schwefelsäureabspaltung auf Wasser abgekocht. Nach dem Ablassen des ersten Sauerwassers wurde auf mehreren Wässern unter Zusatz geringer Mengen verdünnter Salzsäure weiter abgekocht, bis das Produkt absolut schwefelsäurefrei war. Es stellte eine dunkelbraune Masse von talgiger Konsistenz dar, die bei längerem Lagern noch mehr erhärtete. Die Analyse dieses Rohproduktes ergab:

0,2895 g Substanz verbrauchten 0,11447 g Jod,
2,9550 „ „ „ 0,3632 „ KOH:

Jodzahl: 39,5

Säurezahl: 122,9.

Bei einer Wiederholung des Versuches, bei welcher die Temperatur während des Stehens der Reaktionsmischung auf 15 bis 20° ge-

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1908, II, 1414.

halten wurde, erhielten wir ein Produkt, das bei der Analyse folgende Werte ergab:

0,2961 g Substanz verbrauchten 0,1115 g Jod,
4,7860 „ „ „ 0,6160 „ KOH:

Jodzahl: 37,7

Säurezahl: 128,7.

Bei weiteren Wiederholungen, bei welchen die Einwirkungszeiten auf 15 bis 18 Stunden verlängert wurden, ergaben sich die Werte: 0,6497 g Substanz verbrauchten 0,2244 g Jod

Jodzahl: 34,53

0,6638 g Substanz verbrauchten 0,2095 g Jod
Jodzahl: 31,57.

Wir liessen auf das Rohprodukt mit Jodzahl 39,5 abermals die aequimolekulare Menge Schwefelsäure 14 Stunden lang bei 15 bis 20° einwirken. Die Jodzahl sank nur auf 33,4. Auch bei direkter Einwirkung der doppelten molekularen Menge Schwefelsäure auf Erucasäure (cca. 60 g auf 100 g) erhielten wir nur Produkte, deren Jodzahlen nicht wesentlich geringer waren als die oben angeführten; z. B.:

0,3067 g Substanz verbrauchten 0,08714 g Jod,
2,6484 „ „ „ 0,2287 „ KOH;

Jodzahl: 28,4

Säurezahl: 86,4.

Aus den Jodzahlen ergibt sich, dass alle Rohprodukte trotz wechselnder Reaktionsbedingungen, an die 50 % unveränderte Erucasäure enthalten. Die Reaktion zwischen Erucasäure und Schwefelsäure kommt demnach bei Verwendung aequimolekularer Mengen zum Stillstand wenn die Hälfte der ungesättigten Säure in Oxybehensäure bzw. ihren Schwefelsäureester umgewandelt ist. Sie geht selbst bei Anwendung der doppelten Schwefelsäuremenge nicht viel weiter. Irgendwelche Zufälligkeit ist hier wohl ausgeschlossen; der Eintritt des Gleichgewichtszustandes zwischen Erucasäure und Oxybehensäure bzw. Oxybehenschwefelsäureester muss vielmehr tiefer begründet sein. Wahrscheinlich reagiert der Oxybehensäureschwefelsäureester mit der unveränderten Erucasäure unter Anlagerung und weiterhin unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung eines Esters der Oxysäure mit der ungesättigten Säure:

Für einen solchen Erucasäure-Oxybehensäureester berechnen sich die Konstanten:

Säurezahl: 82,8

Jodzahl: 37,5.

Die für die Säurezahlen der Rohprodukte gefundenen höheren Werte zeigen, dass die

Esterbildung zwischen Eruca- und Oxybehensäure bei Anwendung aequimolekularer Mengen von Erucasäure und Schwefelsäure nicht zu Ende geht. Die vorzügliche Uebereinstimmung der Jodzahlen aller Rohprodukte mit dem berechneten Wert lassen aber ihrerseits schliessen, dass doch irgendwelche Reaktion zwischen Oxybehensäure und unveränderter Erucasäure eintreten dürfte, vielleicht wie oben erwähnt eine blosser Anlagerung. Wendet man aber das doppelte der aequimolekularen Menge Schwefelsäure an, so geht die Veresterung, wie die in diesem Falle gefundene Säurezahl von 86,4 zeigt, praktisch zu Ende.

Ob sich neben diesen inneren Estern auch Laktone bilden, ist zweifelhaft.

Selbstverständlich mussten vor der Isolierung der Oxybehensäure aus dem Rohprodukt die inneren Ester erst aufgespalten werden. Das Rohprodukt wurde 6 Stunden lang mit einem 50 % igen Ueberschuss von starker alkoholischer Lauge gekocht, der Alkohol vertrieben, die trockene Seife fein gepulvert, in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Bei der Abscheidung der Säure aus der Seife muss die Temperatur möglichst niedrig gehalten werden, um neuerliche Anhydridbildung, die sich durch Erweichung der Masse anzeigt, zu vermeiden. Die abgeschiedene Säure krystallisierten wir aus Gemischen von Chloroform und Aether, Chloroform und Essigester und schliesslich aus der 6fachen Menge von reinem Chloroform. Bei den meisten Operationen war der Schmelzpunkt der Präparate nach der vierten oder fünften Krystallisation auf 89/90° gestiegen und blieb dann konstant. In den anderen Fällen kochten wir die chloroformische Lösung unter Zusatz von 20 % vom Substanzgewicht an Tierkohle einige Stunden und wiederholten diese Reinigung nötigenfalls einige Male.

Aus 600 g Erucasäure wurden etwa 200 g reine Oxybehensäure und 400 g Krystallisations-Rückstände erhalten. In der Meinung, dass die Rückstände durch den Gehalt an unverändert oder neu gebildeten Anhydriden nicht krystallisationsfähig seien, wurden sie noch mehrmals verseift, acidifiziert und umkrystallisiert. Wir erzielten aber dadurch keine wesentliche Steigerung der Ausbeute.

Oxybehensäure,

Die Analyse des reinen Reaktionsproduktes ergab:

0,9500 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 0,1493 gr KOH,
 1,6850 gr Substanz verbrauchten zur Verseifung 0,2677 gr KOH,
 1,0542 gr Substanz verbrauchten nach Acetylierung n. Normann zur Verseifung 0,3293 gr KOH;

für $C_{22}H_{44}O_3$	berechnet:	gefunden:
Säurezahl	157,3	157,2
Verseifungszahl	157,3	158,8
Hydroxylvers.-Zahl	314,6	312,4
reine Hydroxylzahl	157,3	153,6

Nach den Ergebnissen der Analyse unterliegt es keinem Zweifel, dass die untersuchte Substanz Oxybehensäure ist, die unter intermediärer Bildung ihres Schwefelsäureesters im Sinne der folgenden Gleichungen entstanden sein muss:

Was die Konstitution der Oxybehensäure anbelangt, so ist die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppe noch unbestimmt, es bestehen aber nur zwei Möglichkeiten, wie sich aus Folgendem ergibt: Die Konstitution der Erucasäure wird bekanntlich durch folgende Strukturformel ausgedrückt

Bei der Anlagerung der Schwefelsäure an die Doppelbindung der Erucasäure kann die OSO_3H -Gruppe an das dreizehnte oder an das vierzehnte Kohlenstoffatom treten, dementsprechend kann das alkoholische Hydroxyl in 13- oder 14-Stellung haften. Für die synthetisierte Oxybehensäure sind also nur zwei Formeln möglich:

Zwischen diesen beiden Formeln kann erst auf Grund einer noch zu erbringenden Konstitutionsbestimmung entschieden werden. Bis dahin ist es zweckmässig die etwas verkürzte Formel, welche den beiden Konstitutionsmöglichkeiten — aber auch nur diesen — entspricht, zu verwenden:

Die Oxybehensäure bildet weisse, glanzlose Kryställchen, die bei 89/90° schmelzen. ¹⁾ Sie unterscheidet sich im Aussehen absolut nicht von den Oxystearinsäuren. Auch in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse zeigt sie Aehnlichkeit mit denselben. In Petroläther

löst sich die Verbindung nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer, verhältnismässig am leichtesten noch in Chloroform.

100 cc Chloroform lösen bei Zimmertemperatur rund 3,00 gr

100 cc Aether lösen bei Zimmertemperatur rund 1,50 gr

100 cc Benzol lösen bei Zimmertemperatur rund 0,60 gr

100 cc Tetrachlorkohlenstoff lösen bei Zimmertemperatur rund 0,50 gr

Wie die analog konstituierten Oxystearinsäuren, zeigt auch die 13- oder 14-Oxybehensäure Tendenz zur intramolekularen Wasserabspaltung, die je nach den äusseren Bedingungen in verschiedenen Richtungen verläuft.

Wir untersuchten in dieser Beziehung das Verhalten der Substanz beim Sieden im Vakuum, beim blossen Erhitzen über den Schmelzpunkt aber unterhalb des Siedepunktes und schliesslich das Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure.

1) 30 gr Oxybehensäure wurden bei 7 mm Druck destilliert. Bei über 100° begannen Wasserdämpfe überzugehen, bei etwa 220° destillierte die Hauptmenge der Substanz über. Das Destillat zeigte schon vor der Reinigung die Säurezahl 165,8, die Jodzahl 69,3 und schmolz bei 30,3°, es war also unzweifelhaft Erucasäure entstanden.

1,0918 gr Substanz verbrauchten 0,18106 gr KOH
 0,5250 „ „ „ 0,3638 „ Jod;

Für $C_{22}H_{42}O_2$	berechnet:	gefunden:
Säurezahl	165,7	165,8
Jodzahl	74,9	69,3

Durch Umkrystallisieren aus Aceton wurde die kleine Beimengung von unveränderter Oxybehensäure, die das Destillat der niedrigen Jodzahl zufolge noch enthalten musste, entfernt; der Schmelzpunkt stieg auf 38° und blieb bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant. Die reinste Erucasäure schmilzt bei 34°, die aus Oxybehensäure destillierte Erucasäure muss daher noch eine Beimengung enthalten, die den Schmelzpunkt erhöht. Vermutlich entsteht bei der Destillation neben der normalen Erucasäure ein höher schmelzendes Isomeres — die Abspaltung von Wasser aus der Oxybehensäure kann ja nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen, so dass neben Erucasäure eine zweite ungesättigte Säure mit der Doppelbindung in 12—13 oder 14—15 Stellung gebildet wird. Die aus Jodbehensäure dargestellte Isoerucasäure, der

¹⁾ α -Oxybehensäure schmilzt bei 96—97°; Fileti, Gazzetta chim. ital. 27, II, 298.

eine von beiden Konstitutionen zukommen dürfte, schmilzt bei 54–56°. ¹⁾

Es scheint demnach, dass die Oxybehensäure in ihrem Verhalten beim Sieden ein vollkommenes Analogon der 10-Oxystearinsäure darstellt, die bekanntlich bei der Destillation in Oelsäure und Isoölsäure übergeht. Jedenfalls bildet sich aber beim Sieden der Oxybehensäure in weitaus überwiegender Menge normale Erucasäure.

2) Eine kleine Menge Oxybehensäure wurde solange erhitzt, bis die Gewichtsabnahme der für die Abspaltung von 1 Molekül Wasser berechneten Abnahme entsprach.

2,5685 gr Oxybehensäure verloren während des etwa 50 stündigen Erhitzens auf 130 bis 150° 0,1270 gr an Gewicht.

Mit der Abspaltung von 1 Molekül H_2O verbundene Gewichtsabnahme

berechnet: 5,02, gefunden: 4,95 %.

Das Produkt ist zähflüssig, löst sich leicht in Aether und wird durch Alkohol daraus gefällt. In Petroläther löst es sich bis auf ein wenig krystallinischen Rückstand, der anscheinend unveränderte Oxybehensäure ist. Der Rest krystallisiert nicht. Die mittelst Petroläther gereinigte Probe ergab bei der Analyse: 0,9394 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 30,1 mg KOH, darauf zur Verseifung 145,6 mg KOH;

0,2964 gr Substanz verbrauchten 9,14 mg Jod;
Säurezahl: 32,0
Verseifungszahl: 154,9
Jodzahl 3,1.

Durch Verseifen mit alkoholischer Lauge, Lösen des Rückstandes in Wasser, Zersetzen mit verdünnter Säure in der Kälte, Ausschütteln mit ein wenig Chloroform und Verdünnen der getrockneten Chloroformlösung mit Petroläther erhält man eine beim Stehen zunehmende Fällung von festen, weissen Kryställchen, die bei 38° schmelzen, der Rückstand aus der Mutterlauge bei 82°; es hat sich also Oxybehensäure zurückgebildet.

Demnach wurde die Oxybehensäure beim andauernden Erwärmen weitgehend anhydriert; es bildete sich jedoch kein Lakton, sondern es entstanden offenbar Anhydride vom Typus der sogen. Estolide: $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})\text{CO}(\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{CO})_m\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{COOH}$, die durch Alkali wieder aufgespalten werden. Die Bildung solcher Estolide hat bereits der eine von uns gemeinschaftlich mit Wetterkamp an den Polyoxystearinsäuren beobachtet. ²⁾

¹⁾ Saytzev und Alexandrow, Journal für prakt. Chemie (2) 50. 65.

²⁾ Zeitschr. f. Farben-Industrie, Bd. 8. Heft 18 (1909).

3) Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Oxybehensäure liessen wir unter den gleichen Bedingungen vor sich gehen, welche Shukoff und Schestakoff (loc. cit.) zur Darstellung des sogen. Behenolaktens aus Erucasäure und Schwefelsäure anwendeten. Nachdem sich in beiden Fällen, aus Oxybehensäure ebenso wie aus Erucasäure, als primäres Reaktionsprodukt der Oxybehensäure-Schwefelsäureester bilden muss, konnte angenommen werden, dass bei sonstiger Gleichheit der Reaktionsbedingungen die Oxybehensäure über dieses Zwischenprodukt in das Behenolakton übergehen sollte.

20 gr Oxybehensäure wurden mit 8 gr konzentrierter Schwefelsäure verrührt und auf 80° erwärmt. Die Masse schmolz zusammen, verfärbte sich und entwickelte schwach Schwefeldioxyd. Nach 6 Stunden versetzten wir das Gemisch mit dem halben Volumen Wasser, trennten die Schwefelsäure von der Fettsäure, wuschen letztere wiederholt mit Salzwasser und dann bis zur schwach alkalischen Reaktion des Waschwassers mit Soda-Lösung. Die Masse wurde dann auf Ton getrocknet und mit Aether verrieben um die Extraktion vorzubereiten. Dabei ging aber ein Teil der beim Neutralisieren gebildeten Seife kolloidal in Lösung, es entstand eine Gallerte, aus der sich jedoch nach verdünnen mit Petroläther und längerem Stehen die Seife ziemlich vollständig ausschied. Sie wurde abfiltriert, die Lösung eingeeengt, der Rückstand noch einigemal in Petroläther gelöst, filtriert und konzentriert, bis das Gelöste aschenfrei war.

Nach Vertreiben des Lösungsmittels hinterblieb ein dickflüssiges, nicht krystallisierbares Oel. Die Analyse desselben ergab:

1,3948 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 0,1020 gr KOH, hierauf zur Verseifung 0,2138 gr KOH;
0,2174 gr Substanz verbrauchten 0,0704 gr Jod;
Säurezahl 73,1
Verseifungszahl 153,3
Jodzahl 32,5

Diese Analysenergebnisse zeigen eindeutig, dass die Oxybehensäure durch die wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure ungefähr zur Hälfte in eine ungesättigte Säure — Erucasäure oder Isoerucasäure — zurückverwandelt, zur andern Hälfte verestert wurde. Die Veresterung kann nur in der Weise erfolgen, dass die alkoholische Hydroxylgruppe der unverändert gebliebenen Oxybehensäure (bzw. die OSO_3H -Gruppe des Schwefelsäure-Esters) mit der Karboxylgruppe der neugebildeten ungesättigten Säure in Reaktion tritt:

Für einen solchen Ester berechnen sich die Konstanten:

Säurezahl	82,8
Verseifungszahl	161,5
Jodzahl	37,5,

die wenigstens in der Grössenordnung mit den gefundenen Werten übereinstimmen. (Eine vollständige Uebereinstimmung ist ja nicht möglich, weil bei der Reaktion eine, wenn auch geringfügige Oxydation eintritt und die Produkte derselben zum Teil in die Petrolätherlösung mit übergehen können).

Auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Erucasäure bleibt die Reaktion, wie wir oben gezeigt haben, bei der Bildung eines Erucasäure-Oxybehensäureesters, bzw. des Schwefelsäurederivates dieses Esters, stehen. Die Sulfurierung von Oxybehensäure gibt also

dasselbe Hauptprodukt wie die Sulfurierung von Erucasäure; die Tendenz zur Bildung der Estersäure ist sicher sehr beachtenswert.

Es ist auch gewiss bemerkenswert, dass wir weder bei der Umwandlung der Erucasäure, noch bei jener der Oxybehensäure Behenolakton, wenn auch nur als Nebenprodukt, fanden. Wir wollen den Darstellungs- und Existenzbedingungen dieser Verbindung gelegentlich eine besondere Untersuchung widmen.

Zur Charakterisierung der Oxybehensäure führten wir sie noch in einige Salze und Ester über.

Oxybehensaures Natrium,

mattweisses Krystallmehl, ziemlich schwer löslich. 100 cc Wasser lösen bei Zimmertemperatur rund 0,10 gr, 100 cc 98%iger Alkohol lösen bei Zimmertemperatur rund 0,50 gr. (Schluss folgt.)

Traubenkernöl.

Von M. Uflerbäumer.

Infolge des ständig steigenden Bedarfes an Fetten und Oelen sieht sich die deutsche Oelindustrie gezwungen, nach neuen oder bisher wenig beachteten Rohstoffen Umschau zu halten. So ist unter anderem auch auf die Traubenkerne, die Samen der Weinrebe (*vitis viniferae*) hingewiesen worden. Tatsächlich ist in diesem Jahre, wie Zeitungen berichten, in Oesterreich eine Beschlagnahme der Traubenkerne zum Zwecke der Oelgewinnung erfolgt und auch in Deutschland werden, einer privaten Mitteilung zufolge, von einer Kölner Fabrik die Kerne gesammelt. Die Gewinnung des Traubenkernöls ist übrigens schon ziemlich alt. Nach einem Bericht von Claude Lorrain an die Handelskammer in Nîmes bestand schon kurz vor 1800 in Albi eine Fabrik, die lediglich Weintrester zu Oel verarbeitete. Zu gleicher Zeit wurden auch in Deutschland, besonders in Württemberg, ähnliche Versuche gemacht; aber trotz der guten Anläufe, die die Industrie genommen hatte, hat sich das Traubenkernöl einen Platz auf dem Weltmarkte nicht errungen.

Wie gross die Oelausbeute sein könnte, entnehmen wir folgenden Zahlen¹⁾: Ein Fass

¹⁾ Heft „Technol. d. Fette u. Oele“ Bd. II, S. 541.

Wein von 600—700 l Inhalt entspricht einer Traubenkernmenge von 30 kg; diese liefert wiederum mindestens 4 kg Oel. Allein in den 4 französischen Departements Gard, l'Hérault, l'Aude und Pyrénées Orientales werden durchschnittlich im Jahre 28 Millionen Zentner Trauben gewonnen, also ungefähr 1 036 000 Zentner Kerne. Daraus berechnet Fr. Marre²⁾ bei einer mittleren Ausbeute von 15 % 155 000 Zentner rohes Oel im Werte von 11 655 000 frs. Eine andere Angabe macht Frank Rabak³⁾: In dem weinreichen Kalifornien werden jährlich 30 000—40 000 t Trauben gekeltert; diese liefern 3000—4000 t Kerne, von denen allerdings 20 % für das ihnen anhaftende Traubenfleisch in Abzug zu bringen sind. Wird nun der Oelgehalt mit 14,5 % berechnet, so können aus der angegebenen Menge Traubenkerne jährlich 348 bis 464 t Oel erzielt werden. Welch eine nicht zu unterschätzende Beihilfe auch zum Oelbedarf der Bundesländer die Gewinnung des Traubenkernöls darstellen würde, ergibt sich aus den in Meyers Konversations-Lexikon (1908) angegebenen Zahlen über die Wein-

²⁾ Sfs.-Ztg. 1912, S. 55.

³⁾ „ „ 1914, S. 994.