der Scheidetrichter hierauf, um ein gutes Absetzen des Niederschlages zu erreichen, mehrere Stunden in Wasser von 50° gestellt. Da diese Behandlung erfolglos war, wurde das Gemisch mit Aether aufgenommen, durch eine weite Nutsche filtriert und der Niederschlag so lange mit Aether gewaschen, bis er fettfrei war. Das lufttrockene Digitonid wurde gepulvert und nochmals zur Entfernung der letzten Fettreste mit Aether ausgezogen. Hierauf wurde das Digitonid im geschlossenen Rohr im Autoklaven bei 125° acetyliert¹⁾ und das Acetat in der oben angegebenen Weise isoliert. Dasselbe war rein weiß. Die Menge betrug 0,0878 g, der Schmelzpunkt lag bei 125°. Nach dem Umkrystallisieren zwischen 127 und 128°.

Mitteilung aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.

Ueber die Trennung von Dioxy- und Tetroxystearinsäure.

Von Hermann Matthes und Ludwig Rath.

(Eingegangen den 6. XI. 1914.)

H a z u r a fand, daß bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verschiedene Oxysäuren entstehen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander trennen lassen. Hieraus leitet H a z u r a folgende allgemeine Regel ab.

„Die ungesättigten Fettsäuren addieren in ihren alkalischen Lösungen bei der Oxydation mit Lösungen von Kaliumpermanganat so viel Hydroxylgruppen, als sie freie Valenzen enthalten und bilden gesättigte Oxyfettsäuren, die dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül haben.“

Die unter Umständen entstandenen Dioxy-, Tetroxy- und Hexoxystearinsäuren trennte er zunächst durch die Wasserlöslichkeit der letztgenannten Säure, dann durch die verschiedene Löslichkeit

¹⁾ M a r c u s s o n acetyliert im Reagenzglas.

der Dioxy- und Tetroxystearinsäure in Aether. Für 20 g des Säuregemisches benötigt er 2 Liter Aether.

Bei dieser Arbeitsweise erhielt Hazura bei der Untersuchung des Sonnenblumenöles¹⁾ keine vollständige Trennung der beiden Säuren. Aus der Mutterlauge des ätherunlöslichen Anteils bekam er Fraktionen, die zwischen 133—150° schmolzen und deren Säurezahl zwischen den entsprechenden Zahlen für Dioxy- und Tetroxystearinsäure lagen. Er schloß daraus, daß ein Gemisch dieser Säuren vorliege. Ähnliche Erfahrungen machten Keimatsu²⁾, sowie Matthes und Holtz³⁾.

Bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Strophanthusöles erhielten wir aus 20 g Fettsäuren nach der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Hazura und nach Entfernung der nicht oxydierten Fettsäuren mit Petroleumbenzin, die wir im Soxhlet-Apparat mit sehr gutem Erfolg ausführten, 18,5 g eines Oxsäuregemisches. Bei der 24 stündigen Behandlung dieses Gemisches mit der 100fachen Menge Aethers nach Hazura gingen nur 5 g und bei nochmaliger Behandlung mit Aether nur noch 0,5 g in Lösung. Nach dem Ergebnis der Prüfung der flüssigen Fettsäuren des Strophanthusöles nach der Bromidmethode und nach dem unscharfen Schmelzpunkt von 135—160° konnte der Rückstand von 13 g unmöglich reine, von Dioxystearinsäure befreite Tetroxystearinsäure sein.

Die Methode von Hazura versagte also vollständig, und es gelang nicht eine Trennung des Oxyfettsäuregemisches in reine Dioxy- und Tetroxystearinsäure herbeizuführen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen führte die Extraktion des Oxyfettsäuregemisches im Soxhlet-Apparate mit Aether zum Ziele.

Durch die Extraktion des Oxyfettsäuregemisches im Soxhlet-Apparate gelang eine vollständige Trennung des Oxyfettsäuregemisches in Di- und Tetroxyfettsäure herbeizuführen.

Durch die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Strophanthusöles wurden 20% Tetroxy- und 80% Dioxystearinsäure gewonnen. Dies Ergebnis steht in vollem Einklang mit dem der Bromidmethode. Wahrscheinlich wird eine scharfe Trennung der beiden Oxyfettsäuren auch in anderen Fällen auf diese Weise gelingen. Insbesondere dürfte die Angabe von Keimatsu über die Zusammensetzung des

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1889, S. 193.

²⁾ Keimatsu, Chem.-Ztg. 35 (1911), S. 839.

³⁾ Matthes u. Holz, diese Ztschr. Bd. 251, S. 376.

Sojabohnenöles, die mit der von Matthes und Dahle angegebenen in Widerspruch steht, nachzuprüfen sein. Der eine von uns behält sich weitere Mitteilungen hierüber vor.

Die neue Trennungsmethode hat weiter den großen Vorzug, daß sie schnell und unter Verwendung viel geringerer Mengen Aether zum Ziele führt. Vielleicht wird es gelingen, manche der in der Literatur beschriebenen ungesättigten Fettsäuren, die auf Grund ihrer Oxydationsprodukte als besondere Fettsäuren charakterisiert sind, als Gemische von Oel- und Linolsäure zu erkennen.

Experimenteller Teil.

Die Oxydation geschah nach Hazura wie folgt: 30 g der nach Bremer gewonnenen ungesättigten Fettsäuren aus Strophanthusöl mit der Jodzahl 117,0 wurden in 36 g Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,27 gelöst und mit 2 Liter ausgekochtem Wasser versetzt. Zu dieser Lösung wurden 2 Liter einer 1½%igen wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat in dünnem Strahl, unter Umrühren und Kühlen des Reaktionsgemisches hinzugefügt und die Mischung sich einige Zeit selbst überlassen. Zur Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels und des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds wurde so lange unter Umrühren eine wässrige Lösung von schwefliger Säure zugesetzt, bis das Gemisch schwach sauer reagierte und rein weiß war. Die in Flocken ausgeschiedenen Säuren konnten Dioxy- oder Tetroxystearinsäure sein. Die Säuren mit mehr Hydroxylgruppen sind in Wasser löslich.

Der auf einem Filter gesammelte, mit Wasser gut ausgewaschene und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag betrug 22,5 g. Das Filtrat wurde mit Lösung A bezeichnet und beiseite gestellt.

Nachdem der Niederschlag fein zerrieben war, gelang die Entfernung der nicht oxydierten Säuren durch mehrstündige Extraktion im Soxhlet-Apparate mit niedrig siedendem Petroleumbenzin. Weder Behandeln mit kaltem Aether, noch Erhitzen mit Petroleumbenzin am Rückflußkühler führten zum Ziel, während die Behandlung im Soxhlet-Apparat eine fast quantitative Lösung der nicht oxydierten Säuren herbeiführte. Daß beim Erhitzen mit Petroleumbenzin auch Oxyfettsäuren in Lösung gehen, ist kaum anzunehmen, da sie meistens darin unlöslich sind. Zudem ist durch die Bestimmung des Schmelzpunktes der gelösten Säuren jederzeit schnell ihr Charakter festzustellen. Im vorliegenden Falle gingen etwa 4 g

nicht oxydierte Fettsäuren, die salbenartige Konsistenz besaßen, in Lösung.

18,5 g des Säuregemisches wurden nach H a z u r a mit der 100 fachen Menge kalten Aethers während 24 Stunden ausgeschüttelt. Hierbei gingen nur 5 g und bei Wiederholung des Verfahrens nur noch 0,5 g in Lösung. Der Schmelzpunkt der gelösten Fraktionen lag bei 124°. Der bei 135–160° schmelzende Rückstand wurde zur Zerlegung im S o x h l e t -Apparat extrahiert. Um festzustellen, ob größere Mengen Tetroxystearinsäure hierbei in Lösung gingen, wurde nach Verlauf von je 2–3 Stunden die Extraktion unterbrochen, die gelöste Säure isoliert, und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Die Schmelzpunkte der auf diese Weise in Lösung gegangenen Fraktionen sind nachstehend angeführt:

Fraktion I	1,80 g,	Schmelzpunkt	124–125°
„ II	1,20 g,	„	125–126°
„ III	1,70 g,	„	126°
„ IV	1,50 g,	„	126°
„ V	1,20 g,	„	126°
„ VI	0,40 g,	„	125°
„ VII	0,06 g,	„	125–126°

Der Rückstand von 4 g schmolz bei 160°. Nach dem Umkrystallisieren wurden 3 g vom Schmelzpunkt 169–170° erhalten, ferner 0,6 g vom Schmelzpunkt 148–150°. Der Rest bildete eine braune schmierige Masse. Der Schmelzpunkt der zweiten Fraktion änderte sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht wesentlich.

Nun blieb noch die Fraktion 148–150°. Um auch bei ihr festzustellen, ob sie ein Gemisch von Di- und Tetroxystearinsäure war, wurde sie nochmals im S o x h l e t -Apparat mit Aether ausgezogen. Nach 12 Stunden ging nichts mehr in Lösung. Der Rückstand schmolz bei 165°, die gelöste Säure bei 127°.

Der Schmelzpunkt der Tetroxystearinsäure liegt bei 170°, der der Dioxystearinsäure bei 129°.

Durch das Extraktionsverfahren im S o x h l e t -Apparat gelang es also nachzuweisen, daß auch noch die Fraktion vom Schmelzpunkt 148–150° ein Gemisch von Dioxy- und Tetroxystearinsäure ist, und eine fast quantitative Trennung der beiden Oxy- und Tetroxystearinsäuren herbeizuführen.

Nach Vereinigung aller ätherlöslichen Fraktionen, die Dioxystearinsäure enthalten mußten, wurden nach dem Umkrystallisieren glänzende, weiße, schuppenförmige Krystalle gewonnen, die bei 129° schmolzen.

Analyse der Dioxystearinsäure.

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch Titration ermittelt. Berechnet 316, gefunden 318.

Verbrennung.

0,1795 g Substanz gaben 0,1793 g H_2O und 0,4494 g CO_2 .

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$: Gefunden:

C = 68,35	68,28%
H = 11,39	11,18%

Analyse der Tetroxystearinsäure.

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch Titration zu 346 gefunden, während es sich zu 348 berechnet.

Verbrennung.

0,1235 g Substanz gaben 0,1131 g H_2O und 0,2818 g CO_2 .

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$: Gefunden:

C = 62,07	62,29%
H = 10,34	10,25%

Prüfung auf Hexaoxystearinsäure.

Das Filtrat Lösung A der Fällung der Oxysäure wurde mit Kalilauge neutralisiert, auf ein Zwanzigstel seines Volumens eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Hierbei fielen braun gefärbte Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet wurden. Da die Hexaoxystearinsäure in Aether unlöslich ist, so wurde die Substanz, um sie von niederen Oxydationsprodukten zu befreien, im Soxhlet-Apparat extrahiert. Da hierbei der ganze Filterinhalt in kurzer Zeit in Lösung ging, war die Gegenwart von Hexaoxystearinsäure ausgeschlossen. Dies Ergebnis steht mit dem der Bromierungsmethode im Einklang.