

Chemische Umschau

auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze

(früher: Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie).

Bezugsbedingungen. Bezugspreis für das Jahr innerhalb Deutschland M. 120.— Einzelheft M. 4.50 Für Ausland besonderer Tarif. Lieferung nur gegen Voreinsendung des Betrages. In Fällen von höherer Gewalt, Streik, Aussperrung, Betriebsstörungen hat der Bezieher weder Anspruch auf Lieferung noch auf Rückvergütung des Bezugspreises.
Anzeigenpreis. Die 4 gespaltene Millimeterhöhe oder deren Raum freibleibend M. —.75 (von Strich zu Strich) für Ausland 200% Zuschlag. Steilengesuche 25% Ermäßigung. Bei Platzvorschrift 33 1/3 % Aufschlag. Bei Wiederholungen Rabatt lt. Tarif.
Briefadresse. Stuttgart, Postfach 40. Postscheckkonto Stuttgart, 27380 der Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., Stuttgart.
Alle die Schriftleitung betreffenden Mitteilungen an Dr. W. Fahrion, Feuerbach-Stuttgart. Nachdruck nur mit ausdrücklicher Genehmigung der Schriftleitung gestattet. — **Drahtanschrift:** Chemie.

XXIX. Jahrgang.

Stuttgart, 7. Februar 1922.

Heft 6.

Ueber die unverseifbaren Bestandteile (höheren Alkohole) der Haifisch- und Rochenleberöle. I.

Von Mitsumaru Tsujimoto und Yoshiyuki Toyama.

(Schluss.)

Diese Probe enthält 54.44 % Unvers. und ca. 39.2 % Squalen. Das Unverseifbare ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb und flüssig mit wenig ausgeschiedenen Kristallen.

Jodzahl 315.4

Vers.-Z. des Azetylprodukts 52.4

Das Unverseifbare wurde in Azeton gelöst und stark abgekühlt, aber es schied sich so wenig kristallisierte Substanz ab, daß wir das Vorkommen des Batylalkohols nicht nachweisen konnten. Dagegen ergab das Hydrierungsprodukt des Unverseifbaren, zweimal aus Alkohol umkristallisiert, eine kristallisierte Substanz von Schmp. 68°C. u. Butter-Refr. Z. (70°) 28.0. Der Schmelzpunkt der Mischprobe war 69°C. Auch hier entsteht also bei der Hydrierung Batylalkohol und das Unverseifbare enthält Selachylalkohol.

Es ist bemerkenswert, daß die stark squalenhaltigen Proben (3) und (4) ebenfalls Selachyl- und Batylalkoholen enthalten.

5. Rabukazame-Oel, Leberöl des Chlamydoselachus anguineus Garman.

Diese squalenhaltige Probe enthält 37.06 % Unvers. Das Unverseifbare ist bei gewöhnlicher Temperatur gelb und flüssig.

Jodzahl 185.7

Vers.-Z. des Azetylprodukts 135.7

Die Azetonlösung des Unverseifbaren schied bei starkem Abkühlen keine Kristalle aus. Das Hydrierungsprodukt war zwar kristallisiert, unterschied sich aber

vom Batylalkohol durch seinen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt und durch seine größere Löslichkeit in Alkohol.

6. Yamatoshibire-ei-Oel (Großzitterrochenleberöl), Leberöl des Narcacion tokionis (Tanaka).

Das Oel wurde aus der Leber eines weiblichen Großzitterrochens, Länge 1 m, Gewicht 14 kg, gewonnen. Das Gewicht der Leber war 3150 g und die Ausbeute an Oel betrug 2015 g oder ca. 64%.

Das Oel stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe Flüssigkeit dar und erstarrt bei der Kühlung durch Eis nicht.

Kennzahlen des Oels.

Sp. Gew. (15°/4° C)	0,9065	Brechungssexpon. (20°)	1,4723
Säurezahl	0,07	Unverseifbares	27,92 %
Vers.-Z.	141,6	Polybromidzahl	20,32 %

Jodzahl 105.0

Das Oel enthält kein Squalen.

Das Unverseifbare ist gelb und bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Konsistenz.

Jodzahl 72.4

Vers.-Z. des Azetylprodukts 260.0

Gemäß diesen Zahlen können wir annehmen, daß das Unverseifbare fast ausschließlich aus Batyl- und Selachylalkohol besteht.

Der aus der Azetonlösung des Unverseifbaren ausgeschiedene feste Anteil, noch viermal aus Alkohol umkristallisiert, lieferte eine kristallisierte Substanz vom Schmp. 68°C und Butterrefr.-Z. (70°) 27.5. Der Schmelzpunkt der Mischprobe blieb

bei 68°C. Die Substanz ist also identisch mit Batylalkohol.

Der durch Azeton vom Festen getrennte Anteil wurde hydriert und das hydrierte Produkt dreimal aus Alkohol umkristallisiert. Es resultierten schöne Blättchen vom Schmp. 69°C und Butterrefr.-Z. (70°) 28.0. Der Schmp. der Mischprobe blieb bei 69°C. Aus diesen Zahlen ist wiederum zu schließen, daß die hydrierte Substanz aus Batylalkohol besteht und folglich das Unverseifbare Selachylalkohol enthält.

7. Doran-ei-Oel, Leberöl des zum Genus *Dasyatis* gehörenden Rochens *Doran-ei*.

Diese Probe enthält 4.17 % Unverseifbares, aber kein Squalen. Das Unverseifbare stellt bei gewöhnlicher Temperatur einen gelbbraunen kristallisierten Körper dar, Schmelzp. 108–112°. Er wurde aus Alkohol dreimal umkristallisiert und wir gewannen eine große Menge Cholesterin vom Schmelzpunkt 147°C. Aus dem hohen Schmelzpunkt des gesamten Unverseifbaren können wir schließen, daß der Hauptbestandteil des Unverseifbaren Cholesterin ist.

8. Owstonginzame-Oel, Leberöl des *Chimaera owstoni* Tanaka.

Das Oel ist hellgelb und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, beim Eiskühlen trübt es sich.

Kennzahlen des Oels.

Sp. Gew. (15°/4°)	0.9054	Unverseifbares	35.49 %
Säurezahl	2.1	Smp. d. Fettsäuren	26.5 ° C
Vers.-Z.	195.3	Polybromidzahl	21.70 %
Jodzahl	108.8	Br.-Gehalt des Polybromides	70.24 %

Brechungs-exponent (20°) 1.4725

Das Unverseifbare ist weiß und bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Konsistenz.

Jodzahl 66.9

Vers. Z. des Azetylprodukts 273.0

Der aus der Azetonlösung ausgeschiedene feste Anteil, noch dreimal aus Alkohol umkristallisiert, lieferte eine in schönen Blättchen kristallisierte Substanz vom Schmp. 65°C und Butterrefr. Z. (70°) 27.5. Der Schmp. der Mischprobe ist 68°C.

Analyse.

0.1339 g Sbst. :	0.3582 g CO ₂ ,	0.1543 g H ₂ O
C ₂₀ H ₄₂ O ₃ Ber.	C 72.65,	H 12.82
C ₂₁ H ₄₄ O ₃ Ber.	C 73.18,	H 12.88
Gef.	C 72.96,	H 12.91

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die oben gewonnene Substanz aus Batylalkohol besteht.

Der durch Azeton vom Festen getrennte Anteil wurde hydriert, das hydrierte Produkt lieferte nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine in schönen Blättchen kristallisierte Substanz vom Schmp. 66°C und Butterrefr. Z. (70°) 27.9. Der Schmp. der Mischprobe ist 68°C.

Analyse.

0.1517 g Sbst. :	0.4046 g CO ₂ ,	0.1771 g H ₂ O
C ₂₀ H ₄₂ O ₃ Ber.	C 72.65,	H 12.82
C ₂₁ H ₄₄ O ₃ Ber.	C 73.18,	H 12.88
Gef.	C 72.74,	H 13.08

Es liegt somit wiederum Batylalkohol und im Unverseifbaren Selachylalkohol vor.

Es ist bemerkenswert, daß die Vers. Zahlen der Azetylprodukte des Owstonginzame-Oels und des nachfolgend beschriebenen Mitsukuriginzame-Oels ausgezeichnet übereinstimmen mit denjenigen der Azylester des Batylalkohols und Selachylalkohols.

9. Mitsukuriginzame-Oel, Leberöl des *Chimaera mitsukurii* Dean.

Diese Probe enthält 20.53 % Unvers., aber kein Squalen. Das Unverseifbare ist gelbbraun und bei gewöhnlicher Temperatur von butterartiger Konsistenz.

Jodzahl 75.2

Vers. Z. des Azetylprodukts 269.0

Der aus der Azetonlösung ausgeschiedene feste Anteil, noch viermal aus Alkohol umkristallisiert, lieferte eine in schönen Blättchen kristallisierte Substanz vom Schmp. 68°C und Butterrefr. Z. (70°) 28.0. Der Schmp. der Mischprobe war 69°C. Aus diesen Zahlen sieht man, daß diese Substanz Batylalkohol ist.

Der durch Azeton vom Festen getrennte Anteil wurde hydriert, das hydrierte Produkt lieferte nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol eine in schönen Blättchen kristallisierte Substanz vom Schmp. 68°C und Butterrefr. Z. (70°) 28.1. Der Schmp. der Mischprobe war 69°C. Also wieder Batyl- bzw. Selachylalkohol.

III. Zusammenfassung.

1. Wir haben das Unverseifbare des Kagurazame-Oels untersucht und als Hauptbestandteile zwei neue Alkohole isoliert. Gemäß der Untersuchung dieser Alkohole schreiben wir dem einen, dem festen Anteil des Unverseifbaren, die Zusammensetzung C₂₀H₄₂O₃ und dem an-

deren, dem flüssigen Hauptbestandteil des Unverseifbaren die Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_3$ zu.

2. Wir haben ferner festgestellt, daß diese beiden Alkohole allgemeine Bestandteile der verschiedenen Arten der Haifisch- und Rochenleber-Oele sind, und wir nennen den gesättigten Alkohol Batylalkohol und den ungesättigten Alkohol Selachylalkohol.

3. Die Hauptbestandteile des Unverseifbaren des Higezunoame-, Ondenname-, Yamatoshibire-ei-, Owstonginzame-, und Mitsukuriginzameöls sind Batyl- und Selachylalkohol.

10. September 1921.

4. Das stark squalenhaltige Unverseifbare des Kimbeizame- und Yonaichizame-Oels enthält ebenfalls die beiden obigen Alkohole.

5. Der Hauptbestandteil des Rabukazame-Oels ist vielleicht ein anderer Alkohol.

6. Der Hauptbestandteil des Unverseifbaren des Doran-ei-Oels ist Cholesterin.

Wir hoffen in kurzem Weiteres über die Eigenschaften des Batyl- und Selachylalkohols und über ihr Vorkommen in anderen Haifisch- und Rochenleberölen veröffentlichen zu können.

Kaiserl. Anstalt für Chem. Technologie zu Tokio.

BERICHTE.

C. Technologie.

3. Harze.

Deutsche Harznutzung. Gegenüber der Chem. Fabrik Stumsdorf (vgl. diese Z. H. 2 S. 15) bemerkt der Verband Sächsischer Lackfabrikanten, daß sowohl die Lack- als die Seifenindustrie das Kolophonum der Deutschen Harzgesellschaft lediglich wegen seiner geringen Qualität abgelehnt haben. Wenn deutsches Harz und Terpentinöl gleichwertig und zum gleichen Preise geliefert werden wie vom Ausland, so werden sie sofort vorgezogen werden. Aber es sei abzulehnen eine unwirtschaftliche Sache künstlich am Leben zu erhalten.

Kolloidales Harz. Im Briefkasten der Z. D. Oel- u. Fettind. wird folgende Analyse angegeben: H_2O 61,7 %. Asche 5,9 %, davon 0,2 % SiO_2 . Aetherlös. Harzsäure 26 %, alkohollös. 4,3 %. Gesamtalkali, als Na_2CO_3 ber. 4,9 %. Der Einsender vermutet, daß es sich nicht um eigentliches kolloidales Harz, sondern um eine Harzsäurelösung aus minderwertigem Scharr- oder Extraktionsharz handelte. Vgl. diese Z. 1921, 10, 58.

4. Mineralöle.

Erdölerzeugung 1920. Die Weltproduktion betrug 689 Millionen Faß (+ 23,6 %), diejenige Usamerikas 443,4 Millionen Faß (+ 17,4 %). Die amerikanischen Raffinerien verarbeiteten 405,1 Millionen Faß (+ 15,1 %), neue Ölbrunnen wurden 33 675 (+ 15,8 %) fertiggestellt (Petr.)

Persien. Die Rohölerzeugung, welche 1910 erst 7,2 Millionen Faß betrug, wird für 1921 auf 25 Millionen Faß geschätzt. Die Standard Oil Co. erwarb mit Genehmigung des persischen Parlaments Erdölkonzessionen in Nordpersien. Darauf behauptete die Anglo-Persian Oil Co., eine Tochtergesellschaft von ihr, die North Persian Ltd. habe die betreffenden Konzessionen schon 2 Jahre früher von einem georgischen Konzessionsinhaber erworben. Diese Vereinbarung wurde aber von der persischen Regierung nicht anerkannt, wie sie

auch den Vertrag mit der Anglo-Persian Oil Co. nicht als zu Recht bestehend betrachtet (Petr.)

Britisch-Indien. Die Rohölerzeugung in Birma und Assam stieg von 5700 t in 1897 auf 891 000 t in 1916, seit dem ist sie um ein Geringes zurückgegangen (Petr.)

Kapillaritätseigenschaften der Mineralöle (D. Holde, Chem.-Ztg. S. 3). L. Ublilohde hat schon vor 10 Jahren auf die Beziehung der Oberflächenspannung und des Randwinkels der Öle zu deren Eindringungsvermögen in die engen Räume zwischen den aneinander gleitenden Flächen der Maschinen hingewiesen. Verf. hat alsdann den Wert für die Oberflächenspannung der Öle gegen Luft durch Tropfengewichtsbestimmung ermittelt (vgl. diese Z. 1920, 229). Er liegt bei den Mineralschmierölen zwischen 3,00 und 3,14, bei den fetten Ölen zwischen 3,18 und 3,32 bzw. 3,51. Die frühere Bevorzugung der fetten Öle als Schmieröle läßt sich somit durch den Wert nicht begründen, es ist noch der Randwinkel heranzuziehen (vgl. v. Dallwitz-Wegener, diese Z. 1921, 216, 250). Dagegen läßt sich vielleicht der Wert zur Unterscheidung der Mineralöle und Teeröle verwenden, bei welchen letzteren er ebenfalls höher liegt. Bei den fetten Ölen ist noch der Einfluß der freien Fettsäuren auf den Wert zu untersuchen (vgl. Wells u. Southcombe, diese Z. 1920, 53, 175), sowie die Frage, warum Zylinderöle bei hohen Temperaturen durch Zusatz einer geringen Menge fetten Öls verbessert werden.

Preisbewegung der Mineralschmieröle. Seit Oktober 1921 (vgl. diese Z. 1921 S. 263) haben sich die Preise weiter in folgender Weise erhöht (M. für 100 kg netto einschl. Holzfaß, ohne Zuschläge für Zoll, Transport, Lagerung, Gewinn)

	Spindelöl- Raff. Visk 5-6 (20°)	Maschinenöl- Raff. Visk 6-7 (50°)	Schiffdampf- Zylinderöl Flamm. 240-250°	Heizdampf- Zylinderöl Flamm. 280-315°
Oktober 1921	650	900	650	875
November 1921	1250	1750	1450	1900
Dezember 1921	2300	2250	1900	2700
Januar 1922	2300	2250	1900	2700