145. Ludwig Schön: Vorkommen der Oelsäure und nicht der Hypogäasäure im Erdnussöl¹).

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]
(Eingegangen am 7. März.)

Die Gewinnung der festen bei 30 bis 33° schmelzenden Hypogäasäure C₁₆ H₃₀ O₂ aus dem Erdnussöl wollte mir nicht gelingen, weder nach dem Verfahren von Gössmann und Scheven²) aus dem in Aether löslichen Theile der Bleisalze des aus dem Oele abgeschiedenen Säuregemisches, noch nach Schröder³) durch fractionirte Krystallisation der Gesammtsäuremenge.

Hieran nahm ich Anlass zu einer eingehenden Prüfung des Erdnussöls auf die in ihm enthaltenen Glieder der Oelsäurereihe. Gössmann und Scheven glauben den Beweis geliefert zu haben, dass das Erdnussöl ausser Hypogäasäure keine andere Säure der Oelsäurereihe enthalte. Schröder dagegen spricht die Anwesenheit von Oelsäure neben Hypogäasäure aus, aber ohne dieselbe zu beweisen.

Zur Untersuchung diente mir ein aus afrikanischen, in den Hülsen bezogenen, Nüssen selbstbereitetes (s) und ein käufliches (k) Erdnussöl, welche beide in ihren Eigenschaften im Wesentlichen übereinstimmten, wie z. B. Dichte: s = 0.9111 bei 22°; k = 0.9130 bei 25°; Dichte der Säuren: s = 0.8436 bei 92.5°; k = 0.8468 bei 98.5°; Erstarrungspunkt: s = -2.5° ; k = -2.5° ; Erstarrungspunkt der der Säuren: s = 29° ; k = 28° . Beide Oele lieferten bei der gleicherweise mit ihnen vorgenommenen chemischen Behandlung genau die gleichen Ergebnisse.

Die nach den oben erwähnten Verfahren zuletzt in dem Alkohol bezw., nach Zersetzung der in Aether löslichen Bleisalze, im Aether bleibende Säure war flüssig, erstarrte erst in einer Kältemischung unterhalb 00 und das aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirte Baryumsalz derselben ergab bei der Analyse Baryum- und Kohlenstoffgehalte, welche dem ölsauren Baryum und nicht dem hypogäasauren entsprechen; ebenso wiesen die Analysen der aus ihm abgeschiedenen Säure auf Oelsäure.

Der hiernach sich ergebende Schluss, dass überhaupt gar keine Hypogäasäure im Erdnussöl enthalten sei, wurde bestätigt durch die Analyse des rohen nicht umkrystallisirten Baryumsalzes derjenigen Säuremenge des aus afrikanischen Erdnüssen selbst dargestellten Oeles,

¹⁾ Kurzer Auszug aus Ann. Chem. Pharm. 244, 253 bis 267.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 94, 230.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 22.

welche aus den in Aether löslichen Bleisalzen abgeschieden worden war. Dieses Baryumsalz, welches also nach allgemeiner Annahme die im Erdnussöl vorkommende Gesammtsäuremenge der Oelsäurereihe enthielt, hatte dieselbe Zusammensetzung wie das bei den früheren Versuchen mehrmals umkrystallisirte Salz, und ebenso verhielt es sich mit der daraus abgeschiedenen Säure. Es lag also ölsaures Baryum bezw. Oelsäure vor. Die freie Säure war braun gefärbt, erstarrte erst unter 0°, bei etwa — 5 bis — 7°, und schmolz dann bei 8.5°.

Auch vor dem Durchgang durch das Baryumsalz hatte die aus dem in Aether löslichen Theile der neutralen Bleisalze der Gesammtsäuremenge des Erdnussöls abgeschiedene Säuremenge die gleichen eben erwähnten Eigenschaften, lieferte ferner ein Calciumsalz, dessen Calciumgehalt der Formel Ca $(C_{18}H_{33}O_2)_2$ und ein Kupfersalz, dessen Kupfergehalt der Formel Cu $(C_{18}H_{33}O_2)_2$ entsprach, bei übereinstimmenden sonstigen Eigenschaften mit diesen bekannten ölsauren Salzen. Auch bisher von der Oelsäure noch nicht dargestellte Salze lieferten bei der Metallbestimmung Werthe, welche folgenden Formeln entsprachen: Li $(C_{18}H_{33}O_2)$ = ölsaures Lithium; Pb $(C_{18}H_{33}O_2)_2$, 2 PbO = dreifach basisches ölsaures Blei, erhalten als körniger in Aether ganz unlöslicher Niederschlag durch Fällung der überschüssiges Ammoniak enthaltenden Ammoniumsalzlösung mit Bleiacetat in der Kälte; Mn₂ $(C_{18}H_{33}O_2)_4$ = ölsaures Manganoxydul; Fe₂ $(C_{18}H_{33}O_2)_2$ = ölsaures Eisenoxydul; Al₂ $(C_{18}H_{33}O_2)_6$ = ölsaures Aluminium.

Zudem erwies sich schon der gesammte in Aether lösliche Theil der neutralen Bleisalze der Gesammtsäuremenge des Erdnussöls durch die Bleibestimmung (27.22 pCt.) als Pb (C₁₈H₃₃O₂)₂ ölsaures Blei (ber. 26.92 pCt.) und nicht als Pb (C₁₆H₂₉O₂)₂ hypogäasaures Blei (ber. 29.03 pCt.).

Nach alldem enthält das Erdnussöl — das käufliche sowohl wie das aus ungeschält bezogenen afrikanischen Erdnüssen selbstbereitete — keine Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$, sondern als einzige Säure der Oelsäurereihe nur die gewöhnliche Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, deren Vorkommen im Erdnnssöl bisher nicht nur nicht mit Sicherheit nachgewiesen, sondern sogar in Abrede gestellt worden war.