

Bezüglich des Hinweises Willstätters (S. 132) auf Brochet sei bemerkt, daß dieser sich irrt, wenn er, wie es den Anschein hat, glaubt, als erster die Hydrogenierung in flüssigem Zustand und ohne Druck durchgeführt zu haben. Es sei hier nur auf das D. R. P. 141029 vom Jahre 1902 hingewiesen, welches für diese Art der Hydrogenierung bahnbrechend geworden ist.

248. Ad Grün und Th. Wirth: θ , ι -Decylensäure, eine bisher unbekannte Säure aus der Butter.

Aus d. chem. Laborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aufig a. E.]¹⁾
(Eingegangen am 12. Mai 1922.)

Es ist eine merkwürdige, aber bisher kaum beachtete Tatsache, daß in den Fetten zwar sowohl gesättigte, als auch ungesättigte Säuren von höherem Molekulargewicht aufgefunden wurden, dagegen von Fettsäuren niedrigen Molekulargewichts bloß gesättigte, aber keine ungesättigten Verbindungen. So groß die Zahl der ungesättigten Säuren von der C_{16} - bis zur C_{22} -Reihe ist und so weit verbreitet dieselben sind, so hat man doch in keinem Fett eine Olefinsäure mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen sicher nachweisen können. Vereinzelt Angaben, daß Säuren $C_{11}H_{20}O_2$ im amerikanischen Lorbeeröl und im Cochenillefett, Säuren $C_{12}H_{22}O_2$, $C_{14}H_{28}O_2$ und $C_{15}H_{28}O_2$ im Hefefett und in einigen Ölen enthalten seien, bedürfen der Nachprüfung; jedenfalls wurde aber bisher keine ungesättigte Säure mit einer noch geringeren Anzahl Kohlenstoffatome, als diese fraglichen Säuren aufweisen, gefunden. Der einzige vermeintliche Ausnahmefall, das angebliche Vorkommen der Tiglinsäure im Crotonöl hat sich als ein Irrtum erwiesen; diese Säure ist kein Bestandteil des Crotonöls, sondern des Crotonharzes.

Wir hatten nun die vorgefaßte Meinung, daß wenigstens Fette der einen oder der anderen Gruppe niedrige ungesättigte Säuren enthalten müßten, und daß diese Säuren trotz ihrer voraussichtlich nur geringen Menge (sonst wären sie ja nicht so lange der Beobachtung entgangen) eine gewisse Rolle spielen könnten. Sind

¹⁾ Die Untersuchung wurde im Jahre 1913 begonnen und mit längeren Unterbrechungen bis 1916 weitergeführt. Seitdem wurden die Ergebnisse nur noch analytisch überprüft und ergänzt. Für die Ausführung zahlreicher Analysen möchte ich Hrn. Fritz Schwarz, der diese Arbeit nach dem Ausscheiden meines früheren Mitarbeiters, Hrn. Dr. Wirth, übernommen hat, auch an dieser Stelle bestens danken.
Grün.

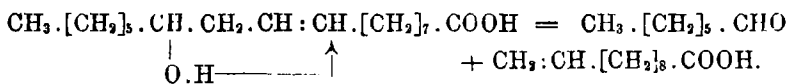
die gesättigten Säuren von niedrigem Molekulargewicht — etwa von der Buttersäure bis zur Caprinsäure — bzw. ihre Glyceride von Einfluß auf Geruch und Geschmack der Fette, so könnten es die entsprechenden ungesättigten Verbindungen in erhöhtem Maße sein. Es schien somit aussichtsreich, in Fetten von ausgeprägtem Geruch und Geschmack nach jenen Säuren zu suchen, vor allem natürlich im Butterfett, das ja auch aus anderen Gründen für eine Untersuchung dieser Art in erster Linie in Betracht kommt.

Wir haben — im Rahmen einer größeren Untersuchung — Butterfett einer Prüfung auf ungesättigte Säuren von niedrigem Molekulargewicht unterzogen und fanden unsere Vermutung bestätigt. Bis jetzt haben wir allerdings nur eine solche Säure isoliert, die wir als ϑ_{11} -Decylensäure charakterisierten, und auch diese nur in sehr geringen Mengen: Wir haben zwar insgesamt 550 kg Butter verarbeitet und einen großen Teil der Fettsäuren fraktioniert, für die Isolierung der Decylensäure aber nur die kritische Fraktion $Sdp_{16} = 100-140^{\circ}$ aufgearbeitet; diese gab kaum 40 g der reinen Säure, das wäre weniger als 0.01% des Butterfettes, wahrscheinlich enthalten aber die anderen Fraktionen wenn auch relativ weniger, so doch absolut mehr von der Säure und auch noch andere Säuren dieser Art, niedrige Homologe. Es ist übrigens anzunehmen, daß die Isolierung trotz aller Bemühungen recht unvollkommen war; nicht nur weil die einzelnen Verbindungen, nach welchen wir fahnden, nur in sehr geringen Mengen vorliegen — von den einzelnen Säuren dürften kaum mehr als je einige Hundertstel- oder höchstens Zehntelprocente im Fett enthalten sein — mehr noch, weil die so geringen Mengen aus einem Material herausgeholt werden müssen, von dem sie sich in ihrem chemischen Verhalten fast gar nicht unterscheiden. Die Isolierung einzelner Fettsäuren aus einem Säuregemisch ist selbst bei günstigeren Mischungsverhältnissen schwierig: Es gibt keine zuverlässige Methode zur Trennung der Homologen, es gab nicht einmal eine halbwegs brauchbare Methode zur Trennung von gesättigten und ungesättigten Säuren, und wir haben eine solche Methode erst gefunden, nachdem wir für zahllose Versuche nach den unzulänglichen Methoden, die bisher zur Verfügung standen, einen großen Teil unseres Materials vergeudet hatten. Im Gange der Isolierung erhielten wir endlich eine nach keiner bekannten Methode weiter trennbare Fettsäuren-Fraktion, die nach den Ergebnissen von Atomgruppen-Bestimmungen und Abbauprobieren ein ungefähr äquimolekulares Gemisch einer Decylensäure mit der entsprechenden gesättigten Säure, der Caprinsäure, sein mußte.

Die Isolierung der neuen Olefinsäure gelang schließlich auf folgendem Wege: Das Säuregemisch wurde in die Methyl ester übergeführt und diese bromiert, wobei der ungesättigte Ester ein Bromderivat gab, das — wie zu erwarten war — viel höher siedet als der unverändert bleibende Caprinsäure-ester, so daß es von diesem durch fraktionierte Destillation leicht und fast quantitativ getrennt werden konnte. Die Bromverbindung wurde dann durch Zink und alkoholische Salzsäure in den Ester der ungesättigten Säure zurückverwandelt¹⁾. Die Analyse bestätigte, daß eine Decylensäure vorliegt.

Um die Konstitution der Decylensäure zu bestimmen, wendeten wir die klassische Ozon-Methode von Harries an. Als Endprodukt der Ozonisierung und Spaltung der Ozonide konnten wir nur Azelainsäure und Ameisensäure feststellen, die Doppelbindung ist somit endständig und die Verbindung als *ϑ,ι*-Decylensäure anzusprechen: $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{[CH}_2\text{]}_7.\text{COOH}$, nach der offiziellen Nomenklatur Decen-(1)-säure-(10).

Die *ϑ,ι*-Decylensäure ist in doppelter Beziehung ein Novum. In keinem natürlichen Fett wurde bisher eine ungesättigte Säure von so geringem Molekulargewicht aufgefunden und in keinem eine Säure mit endständiger Doppelbindung. Das Ergebnis der Konstitutionsbestimmung schien uns denn auch so überraschend, daß wir uns die Frage vorlegten, ob die isolierte Decylensäure am Ende gar kein ursprünglicher Bestandteil des Butterfettes ist. Es ist nämlich zu bedenken, daß die einzige bisher bekannte Fettsäure vom Typus der *ϑ,ι*-Decylensäure, die *ι,κ*-Undecylensäure, auch nicht in Fetten vorkommt, dagegen aus der Ricinolsäure bzw. ihren Estern durch destruktive Destillation unter Abspaltung von Önanthol entsteht. Schematisch:



Nun erfolgte aber die Aufarbeitung des Butterfettes unter so schonenden Bedingungen — wir isolierten die Decylensäure nur aus Ester-Fractionen, die im Vakuum nicht über 180° erhitzt worden waren —, so daß kaum eine Zersetzung etwa vorhandener un-

¹⁾ Die Methode wurde zwar erst später durch den einen von uns und Janko auf die Trennung anderer Gemische von gesättigten und ungesättigten Säuren übertragen, diese Übertragung ist aber schon im Vorjahre veröffentlicht worden: Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettindustr. 41, 553, 572 (1921)

gesättigter Oxyssäuren nach Art der Önanthol-Undecylensäure-Spaltung der Ricinolsäure unterlaufen konnte.

Über die Funktion der ϑ , ι -Decylensäure im Butterfett können wir noch nicht abschließend urteilen. Daß sie oder eines ihrer Derivate den Geruch des Fettes nuanciert, ist nicht zu bezweifeln; es fragt sich aber noch, in welchem Maße. Vielleicht spielt die Verbindung auch beim Ranzigwerden eine gewisse Rolle; die endständige Lückenbildung ist aller Voraussicht nach reaktionsfähiger als die zentralen Lückenbildungen der höheren Olefinsäuren, wie Ölsäure u. a. m.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der ϑ , ι -Decylensäure.

Aus dem Butterfett können durch ein Extraktionsverfahren Anteile abgetrennt werden, in welchen die Fettsäuren von niedrigem Molekulargewicht — gesättigte wie ungesättigte — bzw. mehrsaurige Glyceride, die diese Säuren enthalten, angereichert sind. Diese Glycerid-Gemische werden in die Methylester umgewandelt, die Ester fraktioniert und die kritischen Fraktionen, wie in der Einleitung skizziert, aufgearbeitet. Das Anreicherungsverfahren ist aber nicht unbedingt nötig; es wurde auch nicht eigens für diesen Zweck ausgearbeitet, sondern für einen anderen Teil unserer Untersuchung des Butterfettes und soll deshalb erst im Zusammenhange mit diesem gelegentlich beschrieben werden; man kann die Decylensäure auch aus dem Estergemisch isolieren, das man durch Methanolyse des Butterfettes selbst erhält. Übrigens enthält auch Butterfett, dem durch das Anreicherungsverfahren bereits ein großer Teil der flüchtigen Säuren entzogen wurde, immer noch nennenswerte Mengen Decylensäure, die man auf dieselbe Weise wie aus dem nicht vorbehandelten Fett abscheiden kann.

Zur Trennung des Fettes von den übrigen Bestandteilen der Butter, werden je 10 kg derselben, zweckmäßig nach Zusatz einer kleinen Menge bei 40—50° siedendem Petroläther, durch ein Einstellen des Gefäßes in auf höchstens 50° erwärmtes Wasser aufgeschmolzen, nach halbstündigem Stehen das Fett von der wäßrigen Schicht und dem Casein abgehebert und filtriert. Das Butterfett wird direkt oder nach der oben erwähnten Vorbehandlung mit Methylalkohol umgeestert.

Methanolyse des Butterfettes: Wir verarbeiteten jeweilig größere Mengen, im ganzen rund 550 kg. Als Apparat diente ein etwa 300 l fassender Tontopf (Touril), in dessen verschiedene Stutzen ein verbleiter Torpedorührer, eine Bleischlange für Dampf und Kühlwasser, ein Rückflußkühler — bestehend aus einem weiten Vorkühler und daraufgesetztem Schlan-

genkühler, beide in Eiswasser — ferner Einfülltrichter und Thermometer montiert waren. Der Topf wurde mit gleichen Teilen Butterfett und abs. Methylalkohol beschickt, so viel methylalkoholische Salzsäure zugesetzt, daß der Chlorwasserstoff-Gehalt der Mischung etwa 1.5% betrug, und darauf unter kräftigem Rühren zum Sieden des Alkohols erhitzt, bis die Umesterung quantitativ vollzogen war (Fällen einer Probe mit Wasser, Prüfung der abgeschiedenen Ester auf Glyceride negativ). Nach dem Erkalten wurde unter Weiterrühren erst warmes, dann kaltes Wasser zugesetzt, bis die Ester vollständig ausgefällt waren, die dann abgehoben und durch Waschen mit Wasser von Methylalkohol, Glycerin und Chlorwasserstoff befreit wurden. Die Waschwässer — etwa 12 Ballon auf 5 Ballon Fett — enthalten die kleinen Menge niedriger Fettsäuren, die bei der Alkoholyse frei werden; ihre Aufarbeitung steht noch aus.

Fraktionierung: Rund 300 kg Methylester wurden unter Heizen mit indirektem überhitzten Dampf erst bei gewöhnlichem Druck destilliert, wobei bis 180° etwa 3.5 kg übergingen; hierauf wurde unter 15 mm Druck weiter erlitzt und rund 20 kg Destillat erhalten. Diese Menge gab bei der Rektifizierung unter 15 mm Druck bis 100°: 4200 g Ester-Gemisch mit der Jodzahl 1, von 100—140°: 5200 g Ester mit der Jodzahl 9.8. Wie die Jodzahl zeigte, mußte diese Fraktion nennenswerte Mengen ungesättigter Säuren enthalten und zwar, nach dem Siede-Interwall zu schließen, vorwiegend solche von niedrigem Molekulargewicht. Durch weiteres Fraktionieren konnten keine Anteile mit höheren Jodzahlen erhalten werden, so daß wir die direkte Abscheidung der ungesättigten Säuren versuchten.

Abtrennung der ungesättigten Säuren: In Ermangelung eines besseren Verfahrens bedienten wir uns zunächst der sogen. Bleisalz-Methode. Durch Verseifen der 5230 g Methylester erhielten wir annähernd 5000 g Fettsäuren, welche die Neutralisationszahl 302 (entsprechend dem durchschnittlichen Molekulargewicht 186 — Undecensäure —) und die Jodzahl 9.9 zeigten. Die Säuren wurden in Methylalkohol gelöst, mit methylalkoholischer Lauge (1480 g KOH) neutralisiert und die Lösung mit einem kleinen Überschuß (= 5200 g) Bleiacetat, gelöst in Methylalkohol, versetzt¹⁾. Die Lösung schied bei Zimmertemperatur nichts, beim zweitägigen Stehen in einer Kühlzelle reichliche Mengen von Krystallen (Bleisalze von gesättigten Säuren) aus. Die gelöst gebliebenen Salze wurden mit Wasser gefällt, an der Luft vorgetrocknet und in 20 l warmem Benzol aufgenommen. Die entwässerte Benzol-Lösung ließen wir über Nacht krystallisieren, filtrierten die ausgeschiedenen Bleisalze ab und konzentrierten die Lösung im Vakuum. Bei zehnmaliger Wiederholung wurden im ganzen 2300 g schwerlösliche Bleisalze gesammelt; die aus denselben abgeschiedenen Fettsäuren waren fest und zeigten nurmehr die Jodzahl 2.6. Aus den vereinigten Mutterlaugen wurden zunächst noch — durch 2-tägiges Stehenlassen der auf 20 l verdünnten Lösung bei 10° — 2400 g nurmehr schlecht krystallisierende, schmierige Mischfraktionen erhalten; deren Fettsäuren waren flüssig und zeigten die Jodzahl 12.6. Die Neutralisationszahlen der Fettsäuren aus beiden Bleisalz-Fractionen waren bemerkenswerter Weise fast gleich: 319 bzw. 323 (Caprinsäure).

¹⁾ Wir fanden das Arbeiten mit methylalkoholischen Lösungen praktischer als die üblichen Ausführungsformen. Später hat Twitchell (Journ. Ind. and Eng. Chemistry 13, 806 [1921]) die Verwendung von 95-proz Äthylalkohol vorgeschlagen.

Die Mutterlauge, in der die Bleisalze der ungesättigten Säuren angereichert waren, wurde eingedampft und der Rückstand zur weiteren Anreicherung aus Äther krystallisiert. Hierauf zerlegten wir die aus ätherischer Lösung erhaltenen Bleisalze und fraktionierten die freien Säuren wiederholt im Vakuum. Dabei erhielten wir aus 1100 g insgesamt 340 g zwischen etwa 150° und 170° siedender Fraktionen mit den Jodzahlen 30—40 und Neutralisationszahlen um 300. Dieses Säure-Gemisch wurde noch mehrmals der Trennung über die Bleisalze mit anschließendem Fraktionieren der Säuren unterworfen. Nach 6 Wiederholungen fraktionierten wir aus den Fettsäuren der so erhaltenen leichter löslichen Bleisalze einen bei 155—165° siedenden Anteil (62 g) mit der Jodzahl 72,5 und der Neutralisationszahl 321, während die Säuren aus den am schwersten löslichen Bleisalzen nur die Jodzahl 21 aufwiesen. Aus Mischfraktionen mit Jodzahlen über 50 erhielten wir nach fünfmaliger Ausführung der Trennung noch 33 g Säure mit der Jodzahl 76 und der Neutralisationszahl 326; die Neutralisationszahl der Caprinsäure ist rund 326, die der Decylensäure 329 und ihre Jodzahl 149, die Kennzahlen der beiden Fraktionen lassen somit auf Gemische von fast gleichen Teilen beider Säuren schließen. Obwohl wir die Trennung mit übel angebrachter Beharrlichkeit noch häufig, verschiedentlich variiert, wiederholten, konnte keine weitere Anreicherung der ungesättigten Säure erzielt werden. Ebenso wenig gelang eine vollständige Abtrennung derselben durch fraktioniertes Lösen oder Umkrystallisieren der Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniums Salze aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Endlich versuchten wir die Trennung nach einem von den bekannten Methoden grundsätzlich verschiedenen Verfahren auszuführen, und erzielten damit sofort einen vollständigen Erfolg. Nachdem ein Vorversuch mit Undecylensäure glatt verlaufen war, arbeiteten wir folgendermaßen: Die durch die Bleisalz-Trennung erhaltenen Säuregemische mit hohen Jodzahlen wurden in die Methylester übergeführt. Das Methylester-Gemisch lösten wir in trockenem Chloroform, kühlten die Lösung durch Einstellen in Eis und ließen darauf unter Umschütteln die, aus der Jodzahl berechnete, äquimolekulare Menge Brom zutropfen; dann wurden noch einige Tröpfchen Brom zugegeben, bis die Bromfarbe bestehen blieb, nach einigem Stehen mit Bicarbonat-Lösung gewaschen, die Lösung getrocknet, das Chloroform im Vakuum vertrieben und der Rückstand fraktioniert. Unter 7 mm Druck ging die Hauptmenge der Ester gesättigter Säuren bis 160° über, von 160—185° destillierten geringe Mengen Mischfraktionen (Jodzahl nach der Entbromung = 90), während das reine Bromderivat scharf bei 185—186° übergang. Eine merkliche Bromwasserstoff-Abspaltung trat nicht ein. Die Substanz, ein farb- und geruchloses, neutrales Öl, erwies sich als der gesuchte Dibrom-caprinsäure-methylester, $C_9H_{17}Br_2 \cdot COOCH_3$.

0.2356 g Sbst.: 0.2665 g Ag Br.

$C_{11}H_{20}Br_2O_2$. Ber. Br 48.43. Gef. Br 48.13.

Den Dibrom-caprinsäureester lösten wir in absol. Methylalkohol, fügten das gleiche Volumen 5-n. methylalkoholische Salzsäure und viel granuliertes Zink zu und erhitzen 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Das hierauf ausgefällte, praktisch bromfreie Reaktionsprodukt enthält ein wenig freie Säure (Decylensäure) beigemischt, weil sich bei der Entbromung unter Verwendung von alkoholischer Salzsäure die Esterspaltung nicht ganz vermeiden läßt¹⁾. Das Säure-Ester-Gemisch wird durch kurzes Erhitzen mit 1-proz. methylalkoholischer Salzsäure in neutralen Ester übergeführt, dieser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Wir erhielten so aus der einen Mischfraktion 22 g reinen Decylensäure-methylester, aus der anderen 15 g.

Die Verbindung ist dünnflüssig, farblos und zeigt schwachen, aber typischen, angenehmen Geruch; unter 12 mm Druck siedet sie scharf bei 115—116°.

0.1885 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.1822 g H₂O. — 1.1379 g Sbst.: 347.6 mg KOH. — 0.1833 g Sbst.: 0.2459 g Jod.
 C₁₁H₂₀O₂ (184.16). Ber. C 71.62, H 10.94, Verseif.-Zahl 304.7, Jod-Zahl 137.8.
 Gef. » 71.65, » 10.82, » 305.4, » 134.2.

Die freie Decylensäure wird durch Verseifen des Esters mit Alkali, Ansäuern der Salzlösung, Ausäthern, Trocknen und Konzentrieren des Auszuges erhalten. Sie ist eine farblose, wenig viscosa Flüssigkeit, deren Geruch einige Verwandtschaft mit dem der rohen Caprinsäure und dem der Undecylensäure zeigt, aber feiner und intensiver ist. Die Säure löst sich selbstverständlich spielend in den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln, sowie in Ammoniak, Laugen und organischen Basen, mit welchen sie Salze bildet. Schmp. unter 0°, Sdp.₄ 142°. Der Siedepunkt ist somit von dem der Citronellsäure (Sdp.₃ 143.5°) praktisch nicht verschieden; die Isomeren gleichen sich auch in mancher anderen Beziehung. Daß aber nicht etwa Citronellsäure selbst vorliegt (von der ja so geringe Mengen, wie die bisher aus der Butter isolierten, aus dem Futter der Kühe in die Milch übergehen könnten), beweist das Ergebnis des oxydativen Abbaues. Übrigens stimmen die Eigenschaften der isolierten Säure mit denen der synthetisch

1) Man kann die Bromatome von benachbarten Kohlenstoffatomen auch durch Kochen der neutralen alkoholischen Lösung der Substanz mit Zink abspalten; es dauert dann aber meistens länger, und man erhält häufig Reaktionsprodukte mit niedrigeren Jodzahlen als bei der Entbromung in saurer Lösung; ob Kondensation, Athoxylierung oder irgend welche andere Nebenreaktion eintritt, ist nicht festgestellt.

dargestellten ϑ , ι -Decylensäure (s. die folgende Mitteilung) vollkommen überein.

1.2467 g Sbst.: 412.2 mg KOH. — 0.1596 g Sbst.: 0.2272 g Jod.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.20). Ber. Neutralisat.-Zahl 329.7, Jod-Zahl 149.2

Gef. » 330.8, » 142.4.

Beim längeren Lagern sinkt sowohl die Jodzahl als auch die Neutralisationszahl, und zwar sinken beide proportional, ungefähr im Verhältnis 1:2; dabei tritt allmählich ein Geruch nach Decalacton (s. die folgende Mitteilung) auf.

Konstitution der Decylensäure.

Schon vor Auffindung der Bromester-Methode, durch welche erst die Isolierung der reinen Säure gelang, wurden einige orientierende Vorversuche mit an Decylensäure reichen Säuregemischen ausgeführt: Nach vollständiger Hydrierung, sowohl der freien Säuren als auch der Ester, in ätherischer Lösung mit Palladiummohr als Katalysator, wurde im Reaktionsprodukt keine andere Säure mit 10 C-Atomen als normale Caprinsäure gefunden. Bei der Oxydation des als Endprodukt der Bleisalz-Trennung erhaltenen Decylensäure-Caprinsäure-Gemisches mit Permanganat und Chromsäure, sowie mit Ozon, erhielten wir nur Azelainsäure und Ameisensäure.

Damit stimmt das Ergebnis der Spaltung des reinen Decylensäure-methylesters mittels Ozons überein. In die Chloroform-Lösung von je 10 g Ester wurde unter Kühlung mit Eis mehrere Stunden lang ozonisierter Sauerstoff (aus einem 10000 Volt-Apparat mit 5 Elementen) mit einer Geschwindigkeit von 0.5—1 l in der Minute eingeleitet. Das Chloroform wurde im Vakuum bei 20—30° abgetrieben, der dickflüssige Rückstand über Nacht unter Eiswasser stehen gelassen, dann wurde vorsichtig angewärmt, unter Rückflußkühlung gekocht, nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt und der ätherischen Lösung die sauren Bestandteile mittelst Bicarbonats entzogen. Die aus der wäßrigen Bicarbonat-Lösung abgeschiedenen freien Säuren zerlegten wir mittels Äthers in einen leicht- und einen schwerer löslichen Teil. Dieser schmolz schon nach einmaliger Krystallisation aus Wasser bei 105—106°; durch Umkrystallisieren aus Äther, dann aus wäßrigem Alkohol wurden schön ausgebildete, weiße Blättchen erhalten, die bei 105.9° schmolzen. Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt, sowie der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Azelainsäure aus Ölsäure (Schmp. 106—106.5°) und das Ergebnis der Analyse zeigen, daß Azelainsäure vorliegt.

0.1977 g Sbst.: 0.4200 g CO₂, 0.1520 g H₂O. — 1.1378 g Sbst.: 679.2 mg KOH.
 C₉H₁₆O₄ (188.17). Ber. C 57.42, H 8.57, Verseif.-Zahl 596.3.
 Gef. » 57.56, » 8.60, » 596.9.

Der in Äther leichter lösliche Teil der Säuren bestand nach seiner Beschaffenheit, den Reaktionen mit fuchsin-schwefliger Säure, mit Fehlingscher Lösung, dem Alkaliverbrauch, dem Verhalten beim Erhitzen im Vakuum — wahrscheinlich vorwiegend aus einem Gemisch von Azelinaldehydsäure mit weniger Azelainsäure; nachdem wir den Fehler begingen, diese Fraktion durch Vakuum-Destillation zerlegen zu wollen, wobei die Aldehydsäure zersetzt wird, konnten wir leider nicht mehr versuchen, sie nach dem Vorbild von Harries und Türk¹⁾ zu isolieren. In den vereinigten Mutterlaugen konnten wir nur Ameisensäure — durch die üblichen Reaktionen wie mit Silbernitrat, Sublimat usw. — nachweisen.

Sowohl die ungenügende Aufarbeitung der Zwischenprodukte, als auch die ungenügende Ausbeute an Azelainsäure — rund 20% — ließen eine Wiederholung der Aufspaltung mit Ozon wünschenswert erscheinen, die aber wegen Materialmangel nicht durchgeführt werden konnte. Eine Art Kontrolle bietet jedoch das Ergebnis der unter ganz gleichen Bedingungen durchgeführten Ozonisierung von Undecylensäure. Wir erhielten dabei nämlich ein ganz analoges Resultat: Ameisensäure und Sebacinsäure, diese auch nur in einer Ausbeute von 20% des angewendeten Materials.

Wie schon erwähnt wurde, ist die vorliegende Arbeit nur ein Bruchteil einer größer angelegten, systematischen Untersuchung über das Vorkommen der Olefinsäuren von niedrigem Molekulargewicht in den natürlichen Fetten. Bisher wurde zwar nur eine solche Verbindung isoliert und identifiziert, dafür aber auch durch die Ausarbeitung einer allgemein anwendbaren Methode zur Trennung der Säuren die Hauptschwierigkeit beseitigt. Wir glauben deshalb annehmen zu dürfen, daß der weitere Ausbau des nunmehr erschlossenen Gebietes von jetzt an rascher fortschreiten wird.

Außig, im Mai 1922.

¹⁾ B. 39, 3735 [1906].