

Zusammensetzung des Fettes.

1.4% Unverseifbares (P. Ae.), 94% Gesamtfettsäuren.

Die Gesamtfettsäuren setzen sich zusammen aus 29.3% Trichosansäure, 42.1% Linolsäure, 20.0% Ölsäure, 8.6% gesättigten Säuren.

Die Bestimmung der gesättigten Säuren nach Bertram ergab einen Gehalt von 7.1%. Die Übereinstimmung mit dem errechneten Wert ist befriedigend.

Für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

427. Hans Paul Kaufmann und Josef Baltes: Die Bestimmung der Hydrierjodzahl und ihre Anwendung bei der Analyse des Essängöls (Studien auf dem Fettgebiet, 45. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 15. November 1937.)

Bei der Untersuchung des Oiticicaöls bereitete die Bestimmung der Jodzahl infolge Enolisierung der darin enthaltenen Licansäure Schwierigkeiten¹⁾. Neben der Addition einhergehende Substitutionsreaktionen machten die Beobachtung eines eindeutigen Haltepunktes der Halogen-Einwirkung unmöglich. Auch bei anderen konjugiert-ungesättigten Fettsäuren versagen die üblichen Jodzahl-Methoden. Bei der Eläostearinsäure bzw. dem Holzöl konnte nur mit Hilfe einer besonderen Arbeitsweise — Verwendung einer Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Lichtabschluß²⁾ — ein Endpunkt der Addition erreicht werden, der aber nur der Absättigung von zwei der vorhandenen drei Doppelbindungen entsprach. Da auch diese Methode bei der Licansäure nicht zum Ziele führte, gibt es heute keine, auf Halogenaddition beruhende Methode, den Grad der Ungesättigtheit dieser Fettsäure oder der sie enthaltenden Öle zu ermitteln. Die Bestimmung der Dienzahl ist hier ein erheblicher Fortschritt. Sie erfaßt aber die konjugiert-ungesättigte Fettsäure allein, während man zur Erkennung aller ungesättigten Säuren nebeneinander eine Konstante braucht, die sämtliche vorhandenen Doppelbindungen anzeigt.

Hier eröffnet die Anlagerung von Wasserstoff unter Verwendung geeigneter Katalysatoren einen Ausweg. Diese Arbeitsweise ist in der Fettanalyse bereits bekannt³⁾. Infolge apparativer Schwierigkeiten und einer umständlichen Versuchsanordnung hat sie aber in der Praxis keine Verbreitung gefunden und ist nur zu wissenschaftlichen Zwecken ab und zu herangezogen worden. Dazu kommt, daß die bisherigen Apparate die Durchführung von nur jeweils einer Analyse gestatten. Wir haben nun, in An-

¹⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, B. **60**, 2679 [1936].

²⁾ H. P. Kaufmann u. Ch. Lutenberg, B. **62**, 396 [1929].

³⁾ s. z. B. A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Verlag Springer, Berlin 1925, Bd. I, S. 188 ff.

lehnung an bekannte Verfahren, besonders Mikro-Vorrichtungen⁴⁾, eine Apparatur zusammengestellt, die verhältnismäßig einfach zu handhaben ist und die serienmäßige Bestimmungen auch im Fabriklaboratorium gestattet. Als Test- und Untersuchungsmaterial dienen Fettsäuren und Fette, als Katalysatoren geeignete Träger-Katalysatoren. Daß letztere heute gebrauchsfertig im Handel zu haben sind, bedeutet eine wesentliche Erleichterung für die Einbürgerung der neuen Vorschrift.

Die Bezeichnung der durch Anlagerung von Wasserstoff an Fette erhaltenen Konstanten wird in der Literatur bisher nicht einheitlich gehandhabt. Man liest von Hydrierzahl, Wasserstoffzahl usw. Nachdem es in der Eno-metrie der Fette üblich geworden ist, den Verbrauch der reagierenden Stoffe, z. B. Brom oder Rhodan, auf Jod zu beziehen, soll auch die bei der Hydrierung verbrauchte Menge Wasserstoff durch die äquivalente Menge Jod ausgedrückt werden. Die so erhaltene Kennzahl nennen wir, wie übrigens auch schon holländische Autoren⁵⁾, Hydrierjodzahl und kürzen sie mit HJZ ab⁶⁾. Sie gibt also an, wieviel Teile Wasserstoff, berechnet auf die äquivalente Menge Jod, von 100 Teilen eines Fettes gebunden werden.

Bestimmung der Hydrierjodzahl.

a) Das Prinzip der Methode beruht auf der volumetrischen Messung des bei der Hydrierung verbrauchten Wasserstoffs.

b) Die Apparatur (Abbild. 1) besteht aus dem Hydriergefäß (H), der Wasserstoffbürette (W) und dem Niveaugefäß (N). Das Hydriergefäß hat die Ausmaße $50 \times 25 \times 15$ mm und trägt, an einer oberen Querkante angeschmolzen, einen Ansatz, der in einem Normal-Außenschliff (S) endigt und mit einem seitlichen Ansatz zur Aufnahme des Röhrchens mit der zu hydrierenden Substanz versehen ist. Auf dem Schliff sitzt die Schliffhaube, die mit Hilfe zweier Capillaren, welche in einem bestimmten Winkel zueinander gebogen sind (s. Abbild.), über einen Dreiweghahn (Dw) mit der Außenluft, der Vakuumpumpe und der Wasserstoffbürette verbunden werden kann. Letztere hat einen Inhalt von 10 ccm. Sie besteht aus dem unteren, kugelförmigen Teil von 5 ccm Fassungsvermögen und der eigentlichen Meßbürette, die ebenfalls 5 ccm faßt und in $1/50$ ccm geteilt ist. Mit Hilfe eines Capillarschlauches verbindet man die Bürette mit dem Niveaugefäß, das mit einem aufgelegten Rand versehen ist. Das Aggregat wird mit Hilfe zweier Haken auf einem Schüttelbrett befestigt. Auf der Vorderseite des letzteren sind zur Erleichterung der Ablesung ein Spiegel und eine Klemmschraube (Q) angebracht, auf der Rückseite sitzt am oberen Teil eine Halteklemme für das Niveaugefäß, unten ein Bajonettstück, das auf das Gegenstück an der Exzenterstange der Schüttleinrichtung paßt. Die Schüttelvorrichtung ist der bei Warburg-Apparaturen üblichen nachgebildet, trägt aber noch einen nach vorn versetzten Bügel mit Halteklemmen, die zum Einhängen der Niveaugefäße dienen. An dem Abstellbrett ist ein bis zur Höhe des Dreiweghahnes reichender Halter angebracht, in dem der Druckschlauch für die Wasserstoffzuführung befestigt ist⁷⁾.

Vor der ersten Verwendung der Hydrierapparatur muß ihr Gesamtinhalt bestimmt werden. Zu diesem Zweck schneidet man die Verbindungs-Capillare in dem der Schliff-

⁴⁾ Aus Gründen der Raumersparnis verzichten wir auf die Wiedergabe der Literatur und verweisen auf die Zusammenstellung der Mikro-Verfahren bei F. Pregl: Die quantitative Mikroanalyse, 4. Auflage, Verlag Springer, Berlin 1935, S. 259 ff.

⁵⁾ H. J. Watermann, W. J. C. de Kok u. C. van Vlodrop, Chim. et Ind. **31**, 899 [1934].

⁶⁾ Über die Vereinheitlichung der fettchemischen Konstanten und ihre Abkürzung s. H. P. Kaufmann u. H. Fiedler, Fette und Seifen **44**, 399 [1937].

⁷⁾ Der beschriebene Apparat wird nach unseren Angaben von der Firma H. Bellmann, Münster i. W., Frauenstr. 37, hergestellt.

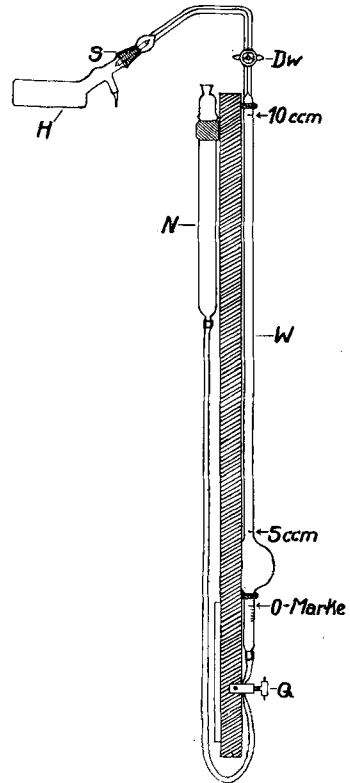
haube benachbarten Knick durch und füllt das Hydriergefäß mit aufgesetzter Schliffhaube und den übrigen Teil der Apparatur bis zur 10-ccm-Marke mit Quecksilber. Aus der Menge des Quecksilbers und dem bekannten Fassungsvermögen der Bürette läßt sich der Gehalt des Aggregates leicht ermitteln. Nun reinigt man die Apparatur mit Chromschwefelsäure und setzt die Schliffhaube im richtigen Winkel wieder an. Als Sperrflüssigkeit dient bei der Messung Quecksilber. Der gesamte Aufbau ist in Abbild. 2 wiedergegeben.

c) Die Reagenzien: Der Wasserstoff kann aus einer Stahlflasche (elektrolytisch hergestellter Wasserstoff) oder aus einem Kippschen Apparat entnommen werden, der mit reinen Reagenzien beschickt und völlig luftfrei gemacht ist. Er wird durch eine Spiralschwaschflasche mit alkalischer Plumbit-Lösung (3—4 g Bleichlorid „zur Analyse“ in 100 ccm 20-proz. Kalilauge), ein Rohr mit Calciumchlorid und ein weiteres mit Watte geleitet. Daran schließt sich ein T-Stück, dessen eine Ableitung mit einer Ölpumpe oder gutwirkenden Wasserstrahlpumpe verbunden ist und ein Zweigezahn.

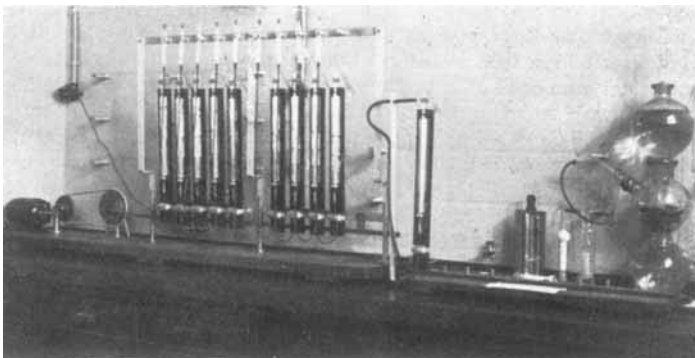
Als Lösungsmittel hat sich Eisessig (Schering-Kahlbaum „zur Analyse“) gut bewährt, obwohl er Fette verhältnismäßig schwer löst.

Als Katalysatoren wurden ausschließlich die Träger-Katalysatoren der Membranfilter-G. m. b. H. Göttingen benutzt, und zwar Platin auf Kieselgel. Hervorragend geeignet sind für diesen Zweck besonders die Katalysatoren Nr. 13, 13b und 17.

d) Ausführung der Bestimmung: Auf den Boden des Hydriergefäßes bringt man mit Hilfe eines Fülltrichters 10—20 mg eines der oben genannten Katalysatoren und läßt



Abbild. 1.



Abbild. 2.

aus einer Meßpipette mit lang ausgezogener Spitze genau 2 ccm Eisessig zu laufen, ohne daß die Wandungen des Ansatzstückes benetzt werden. In kleine, einseitig zugeschmolzene Glasröhrchen von 8 mm Länge und 2.5 mm Weite wägt man nun das Fett ein, wobei je nach dem vermuteten Sättigungsgrade folgende Mengen zu wählen sind:

25—20 mg	bei Stoffen	mit einer HJZ	von 250—300
30—25 mg	„	„	200—250
40—30 mg	„	„	150—200
30—20 mg	„	„	100—150
40—30 mg	„	„	unter 100.

Das Röhrchen mit der Substanz läßt man nun in den seitlichen Ansatz gleiten. Damit dies und auch das spätere Herausfallenlassen bei der Hydrierung reibungslos vonstatten geht, muß darauf geachtet werden, daß die Übergänge in diesem Teil des Gefäßes richtig geblasen sind. Sodann fettet man den unteren Teil des Schliffes mit Apiezonfett, Sorte N⁸⁾ ein, setzt das Gefäß in die Schliiffhaube, ohne daß die Substanz in das Lösungsmittel fällt, und befestigt es mit zwei Gummibändchen. Der Dreiwegehahn wird ebenfalls mit Apiezonfett eingefettet, ohne daß dieses in die Bohrungen dringt. Nun füllt man die Bürette und die Verbindungscapillare bis in die durchgehende Bohrung des Hahnes mit Quecksilber, worauf man durch Drehung des Hahnes die Verbindung der Außenluft mit dem Hydriergefäß herstellt. Die Bürette ist jetzt abgeschlossen. Das Niveaugefäß wird in die rückseitige Klammer gehängt. Auf den Ansatz des Hahnes schiebt man den Druckschlauch der Wasserstoffzuleitung und füllt nun das Hydriergefäß durch abwechselndes Evakuieren auf etwa 20 mm Hg und Einströmenlassen von Wasserstoff mit letzterem, durch Drehen des Zweiwegehahnes leicht zu bewerkstelligen. Hin und wieder schüttelt man dabei kräftig mit der Hand, um alle gelöste und adsorbierte Luft zu entfernen. Nach 6—7-maliger Wiederholung der beiden Operationen ist das Gefäß praktisch luftfrei. Durch Drehen des Dreiwegehahnes und langsames Senken des Niveaugefäßes füllt man nun die Bürette mit Wasserstoff, bei einer voraussichtlichen Hydrierjodzahl über 150 bis etwa 1 cm unter die 0-Marke, unter 150 1 cm unter die 5 ccm-Marke, wobei für einen Überdruck von etwa 20 mm Hg gesorgt wird. Dann stellt man die Verbindung zwischen Hydriergefäß und Bürette her, quetscht den Capillarschlauch mittels der Klemmschraube ab und entfernt den Druckschlauch. Die Apparatur ist jetzt gegen die Außenluft abgeschlossen. Man bringt sie auf die Schüttelvorrichtung, hängt das Niveaugefäß in eine Halteklammer des Bügels und sättigt durch Schütteln bei 20—30 mm Überdruck das Lösungsmittel und den Katalysator mit Wasserstoff. Dazu braucht man bei den Trägerkatalysatoren meist $\frac{1}{2}$ Stde. Nun stellt man den Meniskus der Sperrflüssigkeit genau auf die 0- bzw. 5 ccm-Marke ein, quetscht den Schlauch wieder ab und stellt Zimmertemperatur und Barometerstand fest. Mit Hilfe des Dreiwegehahnes führt man den Druckausgleich mit der Außenluft herbei und dreht das Hydriergefäß um 180°, wobei das Röhrchen mit dem Fett in das Lösungsmittel fällt. Darauf bringt man das Gefäß in die Ausgangslage zurück. Eine im Wägeröhrchen etwa vorhandene Gasblase wird durch leichtes Klopfen entfernt. Bei einem Überdruck von etwa 30 mm wird durch Einschalten des Motors kräftig geschüttelt (ungefähr eine Hin- und Her-Bewegung pro Sek.) bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Die verbrauchte Menge Wasserstoff läßt sich im Verlauf der nun einsetzenden Hydrierung leicht ablesen. Schrofne Temperaturwechsel sind während dieser Zeit zu vermeiden. Nach Beendigung des Versuches werden Temperatur und Barometerstand wieder ermittelt.

e) Berechnung: Die unter diesen Versuchsbedingungen verbrauchte Menge Wasserstoff wird auf Normalbedingungen reduziert und auf die äquivalente Menge Jod bezogen.

⁸⁾ Zu beziehen durch E. Leybolds Nachf., Köln.

Abkürzungen:

- V_A = Volumen des Wasserstoffs zu Beginn der Hydrierung
 - V_B = Volumen des Wasserstoffs zu Ende der Hydrierung
 - V_{A0} = V_A reduziert auf 0°, 760 mm
 - V_{B0} = V_B reduziert auf 0°, 760 mm
 - B_A = Barometerstand
 - t_A = Temperatur
 - B_B = Barometerstand
 - t_B = Temperatur
 - e = Einwaage.
- } zu Beginn der Hydrierung
- } zu Ende der Hydrierung

Rechnung:

$$V_{A0} = \frac{V_A \times B_A}{(1 + 0.00366 \times t_A) \times 760}$$

$$V_{B0} = \frac{V_B \times B_B}{(1 + 0.00366 \times t_B) \times 760}$$

$$HJZ = \frac{0.01132 \times (V_{A0} - V_{B0})}{e}$$

V_A wird aus dem Gesamtvolumen der Apparatur und der Lösungsmittelmenge ermittelt. V_B ergibt sich aus der Differenz zwischen V_A und den abgelesenen cm Wasserstoff. Das Volumen des Wägeröhrchens kann vernachlässigt werden. Bei gleichbleibenden Außenbedingungen kann natürlich die abgelesene Menge Wasserstoff direkt auf Normalbedingungen reduziert und bei der Berechnung der Hydrierjodzahl an Stelle von $V_{A0} - V_{B0}$ eingesetzt werden.

Beispiele der Anwendung der Methode.

Nach dieser Vorschrift bestimmten wir die Hydrierjodzahl einer Anzahl reiner Fettsäuren und Fette. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	HJZ		JZ (Kaufmann)	theor. HJZ
Linolensäure.....	268.3;	268.9	269.0	273.7
Linolsäure.....	180.2;	181.8	180.2	181.2
β -Licansäure.....	259.3;	258.7	—	260.6
Elaidinsäure.....	88.1;	87.9	87.6	89.9
Leinöl.....	160.2;	161.0	159.6	—
Leinöl.....	174.5;	173.8	173.6	—
Oiticicaöl.....	201.5;	202.4	—	—
	202.0			
Gesamtfettsäuren des Oiticicaöls.....	211.3;	211.2	—	—
	212.8			
Essangöl.....	176.2;	176.9	—	—
	175.4			

Die Dauer der Hydrierung, die natürlich mit Erhöhung der Menge des Katalysators geringer wird, betrug 1—2 Stdn., die Genauigkeit der Ergebnisse etwa 1%. Auch durch Benutzung eines aktiveren Katalysators ließ sich die Versuchsdauer auf etwa 30 Min. herabsetzen, wie orientierende Versuche mit Platin auf Bariumsulfat zeigten. Vor Empfehlung dieses Katalysators wollen wir aber noch umfangreichere Versuche anstellen.

Von großem Einfluß auf die Hydrierung ist das Lösungsmittel. Wir konnten feststellen, daß die Hydrierung am schnellsten in Eisessig verläuft, obwohl dieses Lösungsmittel nicht allen Wünschen entspricht. Fette mit hohem Gehalt an gesättigten Bestandteilen sind nämlich darin schwer löslich, auch scheiden sich die bei fortschreitender Hydrierung entstehenden gesättigten Glyceride bzw. Fettsäuren aus. Trotzdem geht in der Regel die

Reaktion quantitativ zu Ende, ihre Geschwindigkeit würde aber größer sein, wenn während des gesamten Versuches eine homogene Lösung vorläge. Andere Lösungsmittel, wie Dekalin, Methylcyclohexan — niedrig siedende Lösungsmittel wie Alkohol, Chloroform u. a. scheiden von vornherein wegen ihres hohen Dampfdruckes aus —, erfüllen zwar die letztgenannte Bedingung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber hier trotzdem sehr viel kleiner als in Eisessig. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im Gange.

Besonders sorgfältig muß auf die Abwesenheit von Katalysatorgiften geachtet werden. Als solche sind auch die in ungereinigten Fetten vielfach vorhandenen Schleimstoffe und andere Bestandteile des Unverseifbaren anzusehen. Man reinigt deshalb derartige Fette vor der Bestimmung mit Hilfe von Bleicherde.

Die vorstehend beschriebene Apparatur bietet ein vortreffliches Mittel, den Verlauf der Wasserstoff-Anlagerung zu verfolgen. Dies ist insbesondere bei dem Studium der selektiven Hydrierung, über die der eine von uns im Rahmen seiner Untersuchungen über Fetthärtung später berichten wird, von großem Vorteil. Bei der halogenometrischen Analyse muß bei verschieden langer Versuchsdauer eine entsprechende Anzahl von Versuchen angesetzt werden. Hier genügen Einzelablesungen des gleichen Versuches, um Hydrierkurven aufzustellen. Damit ist zurzeit Hr. Verspohl beschäftigt. Letzterer hat weiter die Aufgabe, die selektive Wasserstoff-Anlagerung derart auszubauen, daß sich eine Hydrier-Rhodanzahl ermitteln läßt. Somit soll mit Hilfe von Wasserstoff verwirklicht werden, was der eine von uns seit Jahren mit Halogenen und Rhodan durchführt, nämlich die quantitativ verfolgte selektive und partielle Absättigung von Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren. Damit ließe sich in einfacher Weise ein Gemenge der letzteren analysieren. Über die rein analytische Seite hinaus hat aber das Studium der selektiven Absättigung mit Hilfe von Wasserstoff für die Fetthärtung ein außerordentliches, praktisches Interesse. Die heute noch im Härtungsbetrieb empirisch, meist durch Verwendung abgeschwächter Katalysatoren, verwirklichte Herstellung von „Weichfetten“, die frei von höher ungesättigten Fettsäuren sind, verlangt dringend nach einer experimentell gestützten, exakten Grundlage.

Die Zusammensetzung des Essangöls.

Auf die Analyse des Oiticicaöls mit Hilfe der Hydrierjodzahl mußten wir vorläufig verzichten, da aus dem Handel bezogene Proben bereits kleine Mengen polymerisierter Anteile enthielten. Wenn es sich auch nur um wenige Prozente handelte, wird doch die Analyse in unkontrollierbarer Weise gestört. Wir hoffen, mit frischem, aus den Früchten selbst extrahiertem Öl zu einem späteren Zeitpunkt arbeiten zu können. Nachstehend berichten wir über ein Fett, das in seinen Eigenschaften dem chinesischen und japanischen Holzöl sehr ähnlich ist, über das Essangöl. Es kommt in den Samen einer Euphorbiacee, *Ricinodendron africanum*, vor. Dieser Baum wächst hauptsächlich in Westafrika, von Senegambien bis Angola, ist auch durch den Kontinent bis nach Deutsch-Ostafrika verbreitet. Infolge dieser weiten Verbreitung tragen seine Früchte, wie wir einer freundlichen Mitteilung des Hamburgischen Staatsinstituts für angewandte Botanik entnehmen, verschiedene Bezeichnungen: Bonmet (Senegambien), Nsa-Sana (Süd-Nigerien), Njansang, Ojok (Kamerun), Engessang, Essang (Gabun), Sanga-Sanga,

Issanguila, Mongongome, Bofeka (Kongo), Munguella (Angola). Die Samen haben eine rundliche Form und wiegen 1.5—2.5 g. Ihr Kern ist von einer harten Schale umschlossen, die etwa 70% des Gesamtgewichtes ausmacht. Das Öl dieser Kerne ist bereits öfters⁹⁾, in letzter Zeit durch A. Steger und J. van Loon¹⁰⁾, untersucht worden. Die letztgenannten Forscher geben als Hauptbestandteil α -Eläostearinsäure neben Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure und gesättigten Säuren an. Der Nachweis der Linolensäure als Hexabrom-stearinsäure gelang ihnen nicht, sie schlossen aber auf ihre Gegenwart auf Grund der „wahren Jodzahl“¹¹⁾, der Rhodanzahl und der Jodzahl nach Kaufmann. Wir haben gegen die Anwendung der letztgenannten Methode bei Essangöl Bedenken. Die Addition von Brom bleibt nicht mit der Absättigung von zwei Doppelbindungen der Eläostearinsäure stehen, sondern schreitet mit der Dauer des Versuches fort, ohne daß eine vollständige Absättigung erreicht wird. Weit besser ist die Bestimmung der „Teiljodzahl“ (TJZ) dieses Fettes mit Hilfe der Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Lichtabschluß¹²⁾, weil dabei tatsächlich nur zwei Doppelbindungen der Eläostearinsäure, die übrigen Fettsäuren aber vollständig abgesättigt werden. Nach Steger und van Loon¹³⁾ zeigt weiterhin die Addition von Rhodan erst nach 48 Stdn. einen Haltepunkt, eine Beobachtung, die wir bisher an anderen nativen Fetten nicht machen konnten. Auch beim Holzöl, das eine dem Essangöl ähnliche Zusammensetzung besitzt, ist die Anlagerung von Rhodan nach der üblichen Zeit (24 Stdn.) beendet.

Nach Schaffung der Dienzahl-Methode erschien es ratsam, das Essangöl einem weiteren Studium zu unterziehen. Es ist bisher diemetrisch noch nicht geprüft worden. Auch beabsichtigten wir, die vorher beschriebene Bestimmungsmethode der Hydrierjodzahl am Essangöl zu erproben.

Bei den von uns untersuchten Essangfrüchten handelte es sich laut Untersuchung des Hamburgischen Staatsinstituts für angewandte Botanik um Samen von *Ricinodendron africanum* (= *R. Heudelotii* Pierre), die frisch, wahrscheinlich auch keimfähig waren.

Fettbestimmungen durch Petroläther-Extraktion einzelner Samen ergaben folgende Werte:

Gewicht der Samen mit Schale	2.3265	2.2322	2.3008	1.7848	1.4179
% Fett	15.4	16.65	17.25	18.5	15.7
Gewichte der Samen ohne Schale.....		0.6587	0.6200		0.7026
% Fett		43.5	49.8		40.3

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß Gewicht und Fettgehalt der einzelnen Früchte ziemlichen Schwankungen unterliegen.

Zur Gewinnung einer größeren Menge Fett wurden 1.5 kg ungeschälter, zerkleinerter Samen mit Petroläther extrahiert. Nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels blieben 250 g eines goldgelben Öles zurück. Der mittlere Fettgehalt der ungeschälten Samen beträgt demnach 16.7%.

⁹⁾ M. Krause, *Tropenpflanzer* **13**, 283 [1909]; *Chem.-Ztg.* **37**, 1254 [1913]; A. Hébert, *Bull. Soc. chim. France* [4] **9**, 662 [1911]; Pieraerts, *Ann. Musée colonial Marseille* **25**, 27 ff. [1917].

¹⁰⁾ *Rec. Trav. chim. Pay-Bas* **54**, 988—994 [1935].

¹¹⁾ A. Steger u. J. van Loon, *Farben-Ztg.* **35**, 1767 [1930]; *Chem. Umschau* *Fette, Öle, Wachse, Harze* **37**, 175, 229, 269 [1930].

¹²⁾ I. c.

¹³⁾ I. c.

Nachweis der ungesättigten Fettsäuren.

40 g der unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen isolierten Gesamtfettsäuren wurden in 150 ccm Petroläther gelöst und abgekühlt. Dabei schieden sich farblose Krystalle ab, die, aus Aceton umkrystallisiert, den Schmp. 48° der α -Eläostearinsäure zeigten. Aus der Lösung dieser Säure mit Petroläther krystallisierte nach Zusatz eines Körnchens Jod und Bestrahlung mit UV-Licht die β -Säure vom Schmp. 72°, die auch beim Bestrahlen der restlichen Lösung der Gesamtfettsäuren erhalten wurde. Danach enthält das Essängöl α -Eläostearinsäure. Um die letzten Reste dieser Säure aus den Gesamtfettsäuren zu entfernen, löste man nach Abdampfen des Petroläthers in 50 ccm Benzol, versetzte mit 10 g Maleinsäure-anhydrid und erhitzte im geschlossenen Rohr 20 Stdn. auf 100°. Nach Entfernung des überschüssigen Maleinsäure-anhydrids mit heißem Wasser wurde das Benzol abgedampft und der Rückstand in Petroläther aufgenommen. Darin ist das Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und Eläostearinsäure praktisch unlöslich. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels lösten wir einen Teil des Rückstandes in Äther und bromierten unter den Bedingungen der Hexabromidzahl-Bestimmung. Das Ausfallen eines Niederschlages konnte dabei nicht beobachtet werden. Linolensäure ist also nicht oder nur in ganz geringen Mengen in dem Fett enthalten. Die ätherische Lösung wurde darauf nach Auswaschen des überschüssigen Broms eingedampft und mit viel Petroläther versetzt. Dabei fielen farblose Krystalle der Tetrabrom-stearinsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 114° schmolzen (Mischschmp. mit reiner Säure 113.5 bis 114°). Essängöl enthält also Linolsäure. Ölsäure konnte durch Elaidinierung des Fettsäure-Gemisches, das frei von der Eläostearinsäure war, als Elaidinsäure nachgewiesen werden.

Somit unterschied sich das von uns untersuchte Fett von dem Material der obengenannten holländischen Forscher durch die Abwesenheit von Linolensäure.

Kennzahlen des Fettes: VZ 193.1, HJZ 176.2, TJZ 137.1, RhZ 80.1, DZ 41.2; sämtliche Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Bestimmungen. Die Rhodan-Anlagerung war nach 24 Stdn. beendet.

Unter Benutzung der in der nachstehenden Mitteilung angegebenen Gleichungen errechnet sich aus diesen Kennzahlen die Zusammensetzung des Essängöls wie folgt:

	a) Ber. aus TJZ, RhZ, DZ, Uv.		b) Ber. aus HJZ, RhZ, DZ, Uv.
% Eläostearinsäure	45.1	% Eläostearinsäure	45.1
% Linolsäure	17.4	% Linolsäure	15.1
% Ölsäure	25.7	% Ölsäure	28.0
% gesättigte Säuren	6.4	% gesättigte Säuren	6.4
% Unverseifbares (Petroläther)	0.9	% Unverseifbares (Petroläther)	0.9
% Glycerinrest	4.5	% Glycerinrest	4.5

Die zur Kontrolle durchgeführte Bestimmung der gesättigten Säuren nach Bertram ergab 8.8%. Aus der unter a) angegebenen Zusammensetzung wurde die Hydrierjodzahl des Essängöls zu 177.8 berechnet. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden gefundenen Werte ist somit befriedigend.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen, der Membranfilter-G. m. b. H., Göttingen, für die Überlassung von Katalysatoren zu Dank verpflichtet.