

Beiträge zur Kenntnis des Erdnußöls

von

Hans Meyer und Robert Beer.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Das fette Öl der Erdnuß (*Arachis hypogaea*) ist schon wiederholt recht eingehend untersucht worden; wenn wir trotzdem die Analyse dieses Öls vorgenommen haben, so hat dies seinen Grund darin, daß erstens die Angaben über die Zusammensetzung dieses wichtigen Naturproduktes widersprechende sind, und daß zweitens sich im Arachisöl eine Säure, die Lignocerinsäure, findet, die, wie in einer folgenden Mitteilung ausgeführt wird, unser besonderes Interesse erregt hat.

Unsere Untersuchung hat ergeben, daß, wie sich das auch sonst gezeigt hat, die Angaben der früheren Bearbeiter der Pflanzenfette sehr revisionsbedürftig sind. Die Trennung der einzelnen, einander chemisch so nahestehenden Fettsäuren, ist eben recht schwierig und mit Erfolg im allgemeinen nur dann durchführbar, wenn man über ein genügendes Quantum an Material und Geduld verfügt.

Ältere Angaben über die Zusammensetzung des Arachisöls.

Gössmann¹ fand im Arachisöl die Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ auf. Mit Scheven² glaubt er, auch eine ungesättigte Säure

¹ Ann., 89, 1 (1850).

² Ann., 94, 230 (1855).

$C_{16}H_{30}O_2$, Hypogäasäure, nachgewiesen zu haben. Caldwell¹ fand Palmitinsäure. Schroeder² bestätigt im wesentlichen die Angaben von Gössmann und Scheven. Dagegen konnten Schön,³ Bodenstein⁴ und Kreiling⁵ keine Hypogäasäure finden; nach ihnen ist von ungesättigten Säuren nur Ölsäure vorhanden.

Kreiling fand neben Arachinsäure auch noch eine gesättigte Säure mit 24 C-Atomen, die er mit der Lignocerinsäure identisch erklärt. Palmitinsäure ist dagegen nach diesem Forscher nicht vorhanden.

Hazura⁶ hält das Vorkommen von Hypogäasäure für wahrscheinlich. Mit Grüssner findet er neben Ölsäure noch Linolsäure, deren Menge Farnsteiner⁷ zu 6% bestimmt. Hehner und Mitchell⁸ behaupten, nach einer Methode, deren Unbrauchbarkeit wir erweisen konnten, 7% Stearinsäure isoliert zu haben.

Franz⁹ endlich hält die Anwesenheit von Palmitin-, Stearin- und Hypogäasäure neben Arachin-, Lignocerin-, Linol- und Ölsäure für wahrscheinlich.

Trennung und Untersuchung der Fettsäuren.

Aus der vorstehenden Zusammenstellung geht hervor, daß nur die Anwesenheit der Lignocerinsäure und Arachinsäure einerseits und der Ölsäure und Linolsäure andererseits als erwiesen gelten könne.

Mit dieser Angabe stimmen auch unsere Befunde überein und es sollen daher die dahingehenden Versuche, die auch methodisch nichts Neues bieten, nicht reproduziert werden.

Strittig ist dagegen die Frage, ob von den gesättigten Fettsäuren noch Stearin- und Palmitinsäure und ob außer den

¹ Ann., 101, 97 (1857).

² Ann., 143, 22 (1867). Siehe auch Tuson, Pharm. Journ. Trans., (3) 7, 322 (1875).

³ B., 21, 878 (1888). Ann., 244, 253 (1888).

⁴ B., 21, 880 (1888). Siehe auch Perrin, Monit. scient., 1901, 320.

⁵ Monatsh., 10, 242 (1889).

⁶ B., 27, 3397 (1894).

⁷ Z. f. Nahr. Gen., 2, 23 (1899).

⁸ Am. Soc., 19, 47 (1897). Analyst, 1896, 328.

⁹ Dissertation, München 1910.

genannten ungesättigten Fettsäuren noch Hypogäasäure im Arachisöl angetroffen werden könne.

Negative Befunde haben nun freilich immer etwas Mißliches, zumal, wenn ein Naturprodukt, wie das Arachisöl, aus verschiedenen Varietäten einer Stammpflanze, die zudem in vier Erdteilen kultiviert wird, gewonnen wird. In solchen Fällen kann man natürlich das gelegentliche Vorkommen eines Nebenbestandteiles nicht mit Sicherheit ausschließen.

Da wir aber Arachisöl verschiedener Provenienz zu verschiedenen Zeiten und in großen Quantitäten verarbeitet haben, glauben wir uns berechtigt, auf Grund unserer Versuche sagen zu dürfen, daß unter den typischen Bestandteilen des Arachisöls von den oben genannten Säuren nur die Palmitinsäure getroffen wird, während weder Stearinsäure noch Hypogäasäure aufgefunden werden konnten.

Das Arachisöl enthält relativ wenig feste Säuren: zirka 15%. Es lag daher nahe, ein halbfestes Produkt, das sich in der Kälte von den flüssig bleibenden Anteilen abscheidet und das auch gelegentlich als »Arachisstearin« oder »Margarine d'arachide« in den Handel kommt, als Ausgangsmaterial zu verwenden. Es ist uns denn auch gelungen, uns in den Besitz von 20 kg dieses nicht leicht zugänglichen Materials zu setzen, aber unsere Hoffnung, daß wir dadurch größere Mengen der gesättigten Fettsäuren zur Verfügung haben würden, wurde enttäuscht. Es fand sich vielmehr, daß das Arachisstearin ziemlich genau ebensoviel der festen Säuren, und zwar in annähernd den gleichen relativen Mengen enthält wie das Arachisöl.

Das ist offenbar so zu erklären, daß das Erdnußöl im wesentlichen aus gemischten Glyceriden besteht, die als eine Komponente stets eine ungesättigte Säure, Ölsäure oder Linolsäure, enthalten.

Als unsere Arbeit schon abgeschlossen war, sind wir auf die Dissertation von Franz¹ gestoßen, der in betreff der Arachismargarine zu den gleichen Resultaten gelangt ist wie wir.

¹ München, 1910. Beiträge zum Nachweis und zur Kenntnis des Erdnußöles.

Da es nun aber immerhin möglich war, daß eine oder die andere der in geringerer Menge im Erdnußöl vorhandenen Säuren, sei es in der Margarine, sei es im eigentlichen Öl, angereichert wäre, haben wir mit diesen beiden Artikeln gearbeitet, ohne indes die geringste qualitative Verschiedenheit konstatieren zu können.

Zur rohen Trennung der höchstmolekularen Fettsäuren (Lignocerinsäure und Arachinsäure) von eventuell vorhandener Stearinsäure und Palmitinsäure und niedrigeren sowie ungesättigten Säuren haben wir, wie schon in früheren Fällen,¹ die Lithiumsalzmethode gewählt.

Die 4 *kg* »Stearin« oder Öl wurden mit 400 *g* Lithiumoxyd, 1200 *cm*³ Wasser und 40 *l* Alkohol in großen verzinneten Kesseln durch ein- bis zweistündiges Kochen verseift und die nach dem Erkalten krystallinisch abgeschiedenen Lithiumsalze abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und stark abgepreßt. Die Lithiumsalze wurden in Partien von 1 *kg* eine halbe Stunde lang mit überschüssiger rauchender Salzsäure gekocht, die erhaltenen Fettsäuren vereinigt und nochmals in gleicher Weise behandelt, dann mit siedendem Wasser salzsäurefrei gemacht, umgeschmolzen und in flüssiger Form in die fünffache Menge warmen Alkohols eingeührt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Säuren zeigten die Jodzahl 10·9, nach einmaligem Umkrystallisieren die Jodzahl 0 und den Schmelzpunkt 75°. Ihre Menge, aus je 4 *kg* Öl oder Stearin, betrug 100 *g*. Diese Säuren, die keine irgend nennenswerten Mengen an niederen Fettsäuren mehr enthalten konnten, wie sich das auch bei ihrer später ausgeführten Verarbeitung auf Lignocerinsäure ergab (siehe die folgende Mitteilung), wurden abgestellt und die aus den Filtraten in analoger Weise erhaltenen weiteren Säuremengen einer weiteren systematischen Fraktionierung mit Lithium- und Bariumacetat in alkoholischer Lösung unterzogen, wobei immer eine Abtrennung der Hauptmenge der ungesättigten Fettsäuren nach der Bleisalz-Benzolmethode eingeschaltet wurde.

¹ Monatsh., 31, 1231 (1910); 33, 315 (1912).

Nachdem auf diese Weise noch sehr geringe Mengen von Lignocerinsäure und sehr viel Arachinsäure abgetrennt worden waren, wurden wiederholt Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 62 bis 64° lag und die durch weiteres Fraktionieren keine wesentlich höher schmelzenden Anteile mehr abzutrennen gestatteten.

Wir haben dabei mehrfach Partien erhalten, die in großen glänzenden Schuppen ausfielen, ein Verhalten, das nach der wiederholt geäußerten Meinung¹ früherer Beobachter das Anzeichen für das Vorliegen einheitlicher Fettsäuren sein soll.

Wir haben uns aber überzeugt und andere im gleichen Laboratorium ausgeführte Untersuchungen² haben das bestätigt, daß man aus dem Auftreten der allerdings sehr auffallenden Schuppenform der Fettsäurekrystalle durchaus keinen Schluß auf ihre Einheitlichkeit ziehen darf.

Eine derartige Fraktion, die bei 62° schmolz, lieferte z. B., mit gleichschmelzender Palmitinsäure vermischt den Mischungsschmelzpunkt 58 bis 59°, mit Stearinsäure gemischt, schmolz sie bei 63 bis 65°, mit Arachinsäure bei 64·5 bis 65°.

0·5325 g neutralisierten 20·15 cm³ Lithiumhydroxyd ($J = 0\cdot0888$).

Molekulargewicht 297·7.

Offenbar lag hier ein Gemenge von Säuren vor; Lignocerinsäure in irgend beträchtlicheren Mengen konnte an dieser Stelle der Aufarbeitung nicht mehr vorhanden sein, wohl aber Stearinsäure, Palmitinsäure und Arachinsäure entweder als binäres oder ternäres Gemisch.

Bringt man zu diesem Gemisch eine gleichschmelzende Mischung von Arachinsäure und Stearinsäure — eine solche Mischung läßt sich nach unseren Versuchen aus 45 Teilen der ersteren und 55 Teilen der zweiten Säure darstellen — oder von Arachinsäure und Palmitinsäure — aus 65 Teilen der ersteren und 35 Teilen der zweiten Säure —, so muß, falls das fragliche Gemisch alle drei Säuren enthält, oder falls es aus anderen Säuren besteht, als man eben in Anwendung bringt, nach allen Erfahrungen, die man mit diesen Fettsäuren gemacht hat, merkliche Schmelzpunktsdepression eintreten.

¹ Heintz, J. f. pr. Ch., 66, 10 (1855).

² Hans Meyer und Brod, M. 34 (1913). Zur Kenntnis der Montansäure.

Faktisch verursachte Zusatz gleicher Mengen des Arachinsäure-Stearinsäuregemisches Sinken des Schmelzpunktes um 2° , während das Arachinsäure-Palmitinsäuregemisch, in den verschiedensten Mengen zugesetzt, durchaus keine Änderung des Schmelzpunktes hervorrief.

Danach ist obige Fraktion als ein Gemisch von zirka 35 Teilen Palmitinsäure und 65 Teilen Arachinsäure anzusprechen. Das Äquivalentgewicht dieses Gemisches berechnet sich zu $292 \cdot 4$, während in genügender Übereinstimmung, $297 \cdot 7$ gefunden worden ist.

In der eben skizzierten Weise haben wir alle in Betracht kommenden Fettsäurefraktionen auf einen eventuellen Gehalt an Stearinsäure geprüft, immer mit negativem Erfolg, so daß wir behaupten dürfen, daß das Arachisöl diese Säure nicht zu ihren Bestandteilen zählt.

Auf die Versuche von Hehner und Mitchell, die 7% Stearinsäure aus diesem Öl isoliert zu haben glauben, kommen wir weiter unten zurück.

Nachweis der Palmitinsäure.

Von Fraktionen, in denen die Anwesenheit von Palmitinsäure angenommen werden konnte, wurden schließlich fünf erhalten, deren Schmelzpunkte bei 61 bis 62° , 60 bis 61° , $58 \cdot 5^\circ$, $56 \cdot 5^\circ$ und $55 \cdot 5$ bis $56 \cdot 5^\circ$ lagen. Aus dem Filtrate von Fraktion V wurden nach dem Wegkochen des Alkohols und Zersetzen eventuell gebildeter kleiner Mengen Ester mittels Salzsäure noch kleine Mengen vom Schmelzpunkt 51 bis $52 \cdot 5^\circ$ erhalten.

Den weiteren Gang der Fraktionierung der ersten vier dieser Fraktionen zeigt die nachfolgende Übersicht:

Fraktion I, 61 bis 62°	}	I, 1 ... 68° 2 ... 62 bis 63° 3 ... 62° 4 ... 60° 5 ... $60 \cdot 5$ bis $61 \cdot 5^\circ$
Fraktion II, 60 bis 61°	}	II, 1 ... 62 bis 64° 2 ... $60 \cdot 5$ bis $61 \cdot 5^\circ$ 3 ... 59° 4 ... 61 bis $61 \cdot 5^\circ$

Fraktion III, 58·5°	}	III, 1 ... 55 bis 56°
		2 ... 47 bis 51°
		3 ... 53 bis 54°
		4 ... 57°
		5 ... 58°
Fraktion IV, 56·5°	}	IV, 1 ... 53·5°
		2 ... 51·5 bis 52·5°
		3 ... 52 bis 53°

Der Gang der Schmelzkurvenkurve von Fraktion I und II weist deutlich auf das Vorliegen eines Gemisches von Arachinsäure und Palmitinsäure hin. Ungesättigte Fettsäuren waren nicht vorhanden, wie aus dem negativen Ausfall einer Jodzählbestimmung hervorging.

Bei der weiteren Fraktionierung dieser beiden ersten Fraktionen konnte denn auch noch Arachinsäure abgetrennt werden.

Die schuppig-krystallinische Fraktion *FI*,3 schmolz, mit der gleichen Menge Palmitinsäure gemischt, bei 55 bis 57°, *FI*,5 bei 60 bis 60·5°; *FIII*,4 bei 59 bis 60°, *FIII*,5 bei 60°. Diese letzte Fraktion wurde umkrystallisiert. Sie schmolz dann bei 59·5°, in Mischung mit reiner Palmitinsäure bei 61·5°.

0·4110 g neutralisierten 16·75 cm³ Lauge ($J = 0·09275$).

Molekulargewicht 264·4.

Mit dem ebenfalls bei 59·5 schmelzenden Gemische von 89·5% Palmitinsäure und 10·5% Arachinsäure erfolgte keine Schmelzpunktsdepression.

Das mittlere Molekulargewicht dieser Mischung beträgt 262·2.

Bei der weiteren Zerlegung wurden schließlich zahlreiche Fraktionen erhalten, aus denen sich keine Arachinsäure mehr abtrennen ließ, die aber Spuren von ungesättigten Säuren enthielten. Andeutungen für das Vorhandensein von niedriger-molekularen, gesättigten Fettsäuren ergaben sich nicht, es konnten solche auch nicht durch Wasserdampfdestillation erhalten werden.

Schließlich wurden alle Fraktionen, die nach Filtration und Mischungsschmelzpunkt als nahezu reine Palmitinsäure anzu-sehen waren, vereinigt und noch mehrmals aus Alkohol um-

krystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt, der auf $62\cdot5^\circ$ gestiegen war, nicht mehr änderte. $0\cdot2204\text{ g}$ einer derartigen Probe zeigten auch genau das Neutralisierungsvermögen der Palmitinsäure. Verbraucht $9\cdot2\text{ cm}^3$ Lauge.

($J=0\cdot09305$.) Säurezahl: berechnet 219, gefunden 218;
Molekulargewicht: > 256·3, > 257·5.

Nachfolgend reproduzieren wir die Schmelzpunktdiagramme der Mischungen Arachinsäure-Stearinsäure und Arachinsäure-Palmitinsäure, die wir ausgeführt haben, um den Gang der Fraktionierung der Arachisfettsäuren kontrollieren zu können.

Tabelle I.

Schmelzpunkte von Arachinsäure-Stearinsäuregemischen.

Arachinsäure Prozent	Stearinsäure Prozent	Schmelzpunkt
100	0	75°
90·9	9·1	$73-73\cdot5^\circ$
83·4	16·6	$69\cdot5-70^\circ$
76·9	23·1	$67\cdot5-68\cdot5^\circ$
71·4	28·6	$66-67^\circ$
66·7	33·3	$64-64\cdot5^\circ$
62·5	37·5	$63-64^\circ$
58·7	41·3	$62-63^\circ$
55·5	44·5	$61\cdot5-62\cdot5^\circ$
50·0	50·0	$61\cdot5-62\cdot5^\circ$
45·0	55·0	$61-62^\circ$
40·0	60·0	$60\cdot5-61\cdot5^\circ$
33·3	66·7	$60\cdot5-62^\circ$
25·0	75·0	$62\cdot5-64^\circ$
20·0	80·0	$63\cdot5-64\cdot5^\circ$
16·6	83·4	$65-67^\circ$
14·2	85·8	$65\cdot5-67\cdot5^\circ$
12·5	87·5	$65\cdot5-67\cdot5^\circ$
10·5	89·5	$66-67^\circ$
4·8	95·2	$67\cdot5-68^\circ$
0	100	69°

Tabelle II.
Schmelzpunkte von Arachinsäure-Palmitinsäuregemischen.

Arachinsäure Prozent	Palmitinsäure Prozent	Schmelzpunkt
100	0	74°
90·9	9·1	72·5—73°
84·4	15·6	68—68·5°
76·9	23·1	66—67°
71·4	28·6	64—64·5°
66·7	33·3	62·5—63·5°
62·5	37·5	62—63°
58·7	41·3	60—61·5°
55·5	44·5	59—60·5°
52·6	47·4	58·5—60°
50·0	50·0	58—59·5°
33·3	66·7	55—57·5°
25·0	75·0	55—56·5°
20·0	80·0	55·5—57·5°
16·6	83·4	56·5—58°
14·2	85·8	57·0—58°
12·5	87·5	57·5—58·5°
10·5	89·5	58·5—59·5°
4·8	95·2	60·5—61°
0	100	62·5°

**Über die Methode von Hehner und Mitchell zur Bestimmung
von Stearinsäure in Fetten.**

Das Verfahren dieser beiden Forscher beruht auf dem seinerzeit von Casamajor zur Trennung von Rohrzucker und Invertzucker erfolgreich angewendeten Prinzip: Casamajor wäscht den rohen Zucker mit einer gesättigten Lösung von Rohrzucker in Methylalkohol. In diese Lösung kann nur Invertzucker, nicht aber Rohrzucker eingehen, so daß die Zuckerprobe auf diese Art vom Invertzucker befreit wird.

Denkt man sich nun, nach Hehner und Mitchell, eine Fettsäuremischung mit so viel eines Lösungsmittels behandelt,

daß alle Bestandteile des Fettsäuregemischs darin gelöst werden könnten, das Lösungsmittel aber vorher mit einem der Komponenten gesättigt, so wird alles in Lösung gehen, bis auf den einen Komponenten, der ja in seiner gesättigten Lösung unlöslich sein muß.

Fig. 1. Arachinsäure-Palmitinsäure.

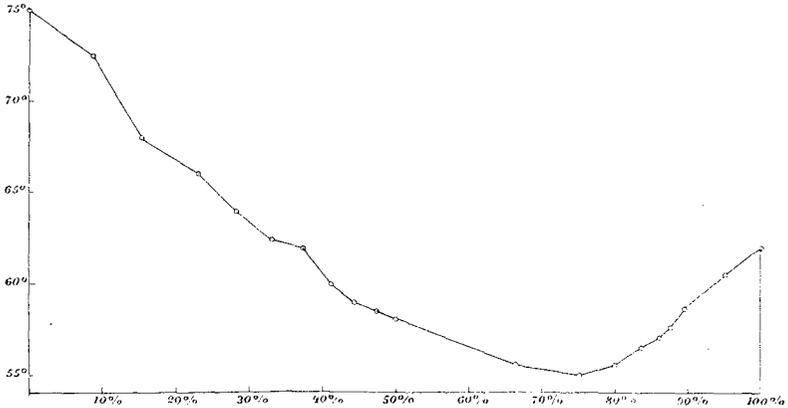
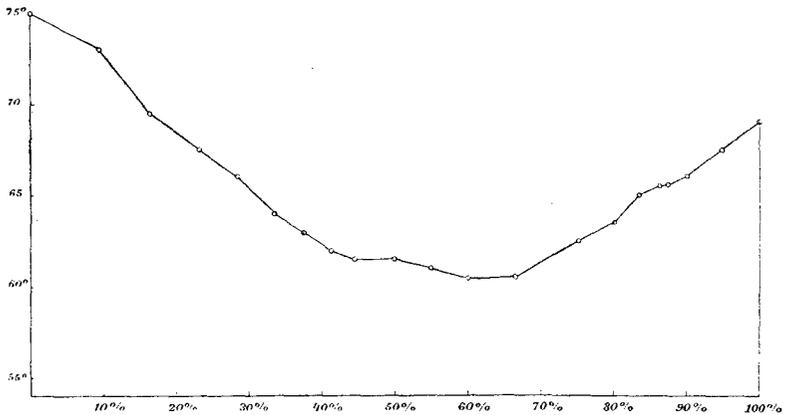


Fig. 2. Arachinsäure-Stearinsäure.



Zur Stearinsäurebestimmung wird dementsprechend folgendermaßen vorgegangen. 3 g reiner Stearinsäure werden in 1 l feuchten Methylalkohol gelöst und 12 Stunden lang auf 0° abgekühlt gehalten. Die so erhaltene, bei 0° gesättigte Stearinsäurelösung wird von viel ausgeschiedener Säure, ohne zu erwärmen, abfiltriert, wofür ein geeigneter Apparat angegeben wird.

Löst man in dieser Flüssigkeit irgendein Fettsäuregemisch auf, dessen Menge so bemessen ist, daß es in reinem Methylalkohol der gleichen Menge bei 0° löslich wäre, so fällt beim Abkühlen nur die im Fettsäuregemisch eventuell anwesende Stearinsäure aus.

Hehner und Mitchell haben dieses Verfahren an reiner und käuflicher Stearinsäure sowie an verschiedenen verseiften Fetten ausprobiert und auch gefunden, daß die Genauigkeit des Verfahrens durch die Gegenwart beträchtlicher Mengen von Palmitinsäure und niedrigeren Fettsäuren sowie von ungesättigten Säuren nicht beeinflußt wird.

Die beiden Forscher haben nun nach ihrer Methode auch das Arachisöl untersucht und darin 7% kristallisierter Stearinsäure vom Schmelzpunkte 67° erhalten zu haben vermeint.

Man kann nun gegen die Methode von Hehner und Mitchell zwei Einwände erheben: Zunächst ist es nicht gleichgültig, ob man eine Fettsäure in reinem Methylalkohol oder in einer gesättigten methylalkoholischen Stearinsäurelösung zu lösen versucht; ob die Fettsäure im reinen Lösungsmittel leichter oder schwerer löslich sein wird, kann man nicht voraussagen; daß sie genau so löslich sein werde, ist nicht sehr wahrscheinlich. Wenn die Versuche von Hehner und Mitchell dies dennoch darzutun scheinen, so ist darauf hinzuweisen, daß die Zahl der kontrollierbaren Fälle nicht sehr groß ist und daß, im Gegensatz zu ihrer Erwartung, wie diese Forscher selbst angeben, beim Lösen der fast ausschließlich aus Palmitinsäure bestehenden Japanwachssäuren, die mit Stearinsäure versetzt worden waren, in der Stearinsäure-Methylalkohollösung nach dem Abkühlen die zugesetzte Stearinsäure vollständig oder fast vollständig in Lösung verblieb.

Wenn also beim Ausführen dieser Methode infolge von Löslichkeitsvermehrung in dem zu untersuchenden Material ein Gehalt von Stearinsäure verborgen bleiben kann, so kann auch andererseits — und das ist der Fall der Erdölsäuren — infolge von Löslichkeitsverminderung das Vorhandensein von Stearinsäure vorgetäuscht werden. Hehner und Mitchell haben zwar geprüft, ob die niedrigerenmolekularen Fettsäuren die Genauigkeit ihrer Methode beeinträchtigen, aber sie haben den wichtigen

Versuch, ob die höhermolekularen Säuren, Lignocerinsäure und Arachinsäure, nicht etwa in der Stearinsäurelösung schwerer löslich seien als im Methylalkohol, zu machen unterlassen und sich zudem mit der Konstatierung des annähernd auf Stearinsäure stimmenden Schmelzpunktes zur Identifizierung der letzteren begnügt.

Wir haben den Versuch von Hehner und Mitchell wiederholt. Die von uns erhaltene »Stearinsäure« schmolz bei 68°, mit wirklicher Stearinsäure vom Schmelzpunkt 69° gemischt, aber bei 62 bis 63°!

Durch Fraktionieren des Produktes konnten wir daraus Lignocerinsäure und Arachinsäure, aber durchaus keine Stearinsäure erhalten.

Sonach ist auch nach dieser Probe das Nichtvorhandensein von Stearinsäure im Arachisöl erwiesen.

Zur Hypogäasäurefrage.

Um zu entscheiden, ob diese Säure, die ihren Namen von der Erdnuß hat und die auf synthetischem Wege von Bodenstein¹ erhalten worden ist, sich in diesem Naturprodukte findet, kann man wohl nur den Weg gehen, die ungesättigten Säuren, nachdem man sie nach der Bleisalz-Benzolmethode isoliert hat, mittels Permanganats zu oxydieren und die so erhaltenen hydroxylierten Säuren voneinander zu trennen. Die Hypogäasäure muß dabei in Dioxypalmitinsäure vom Schmelzpunkt 118° übergehen, die sehr leicht identifiziert werden kann.

Die andere Methode der Charakterisierung von ungesättigten Säuren, Überführung in die gesättigten Bromfettsäuren, ist hier unbrauchbar, weil die flüssige Dibrompalmitinsäure, welche der Hypogäasäure entspricht, von der aus in großer Menge vorhandener Ölsäure entstehenden, ebenfalls flüssigen Dibromstearinsäure nicht getrennt werden kann.

Vollständig aussichtslos wäre endlich der Versuch, die keinesfalls in größerer Menge vorhandene Säure nach dem Verfahren der älteren Forscher durch Abpressen der Säuren in der Kälte als solche abscheiden zu wollen.

¹ B. 21, 880 (1888).

Je 100 g der ungesättigten Säuren wurden sonach in überschüssiger Kalilauge gelöst, die Lösung auf 6 l Wasser verdünnt und in der Kälte (zirka 7 l) 2%ige Permanganatlösung so lange unter Rühren zufließen gelassen, bis die anfänglich momentan eintretende Entfärbung langsamer zu werden begann und die grüne Färbung der Flüssigkeit einer violetten Platz machte.

Es wurde noch eine Viertelstunde weitergerührt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und die zur Lösung des Braunsteins notwendige Menge festen gepulverten Bisulfits eingetragen.

Die zurückbleibenden rein weißen Oxsäuren wurden auf einer Nutsche gesammelt, getrocknet und mit kaltem Petroläther gewaschen, der, wie wir uns besonders überzeugt haben, nur Spuren unoxydierter, ungesättigter Säuren aufnahm.

Die durch das notwendige nochmalige Entwässern im Trockenschranke meist etwas grau oder bräunlich gefärbten Säuren wurden nun mit geglühtem Sand vermischt und im Extraktionsapparate nochmals mit Petroläther, und zwar in der Wärme extrahiert. Auch so konnten nur ganz geringe Mengen von ungesättigt gebliebenen Säuren abgeschieden werden.

Das zurückbleibende Gemisch mußte neben Dioxystearinsäure, dem Oxydationsprodukte der Ölsäure, und Sativinsäure, welche aus der Linolsäure hervorgegangen sein mußte, Dioxypalmitinsäure als die der Hypogäasäure entsprechende Hydroxyverbindung enthalten.

Die Trennung dieser drei Säuren macht keine Schwierigkeit, da die Sativinsäure in Äther unlöslich, die Dioxystearinsäure schwer löslich ist, während von der Dioxypalmitinsäure angegeben wird, daß sie von diesem Lösungsmittel schon in der Kälte leicht aufgenommen werde.

Das Säuregemisch wurde daher im Soxhletschen Apparate zunächst nur relativ kurze Zeit (2 Stunden) mit Äther extrahiert und sowohl das in der Kälte ausfallende als auch das nach dem Abdunsten des Äthers verbleibende Extraktionsgut untersucht.

Es zeigten dabei, und zwar sowohl beim Verarbeiten der oxydierten, ungesättigten Säuren aus Arachisstearin als auch aus Erdnußöl verschiedener Provenienz, selbst diese leichtestlöslichen Anteile des Säuregemisches bereits als Rohprodukt

meist den Schmelzpunkt 133 bis 134° der Dioxystearinsäure und erwiesen sich bei eingehender Untersuchung als nur aus dieser Säure bestehend. Auch die späteren Extraktionen lieferten ausschließlich das Oxydationsprodukt der Ölsäure, während der unlösliche Rückstand von der Extraktion Sativinsäure, und zwar α -Sativinsäure¹ war.

Die Menge an Ölsäure, welche sich im Erdnußöl findet, ist nach unseren Versuchen sehr viel größer als die der Linolsäure.

Aus einigen Ansätzen waren immerhin leichtestlösliche Anteile erhalten worden, aus denen Fraktionen von niedrigerem Schmelzpunkt (115 bis 124°) abgeschieden werden konnten. Ihre Menge war aber außerordentlich gering, aus hundert Grammen der Fettsäuren nur wenige Zentigramme, und ihre Titration führte stets zu Zahlenwerten, die auf das Vorliegen höhermolekularer Säuren, respektive auf das Vorhandensein der bei solchen Oxydationen stets mitentstehenden Spuren von Verunreinigungen sowie von Resten ungesättigt gebliebener Säuren, die den Schmelzpunkt der Dioxystearinsäure herabzudrücken geeignet sein mußten, deuteten. Mit Dioxystearinsäure gemischt, zeigte eine solche Probe, die den Schmelzpunkt 118 bis 119° der Dioxypalmitinsäure hatte, den Mischungsschmelzpunkt 129 bis 131°. Sonach müssen wir das Vorhandensein von Hypogäasäure im Arachisöl negieren.

¹ Monatsh., 33, 323 (1912).