

lassen. Möglicherweise wird, wenn die allgemeinen Verhältnisse der chemischen Industrie sich bei uns ändern werden, auch diese Anschauung sich ändern. Eine wichtige Frage, in der die Meinungen geteilt sind, hat sich ergeben: Die Frage der Patentierung des Produktes. Das französische Gesetz gewährt dem Erfinder eines neuen Körpers ein absolutes Eigentumsrecht für 15 Jahre. Während dieser Zeit ist der Erfinder allein Herr seines Produktes, er allein bestimmt den Preis. Neue Verfahren können entdeckt werden, die eine billigere Herstellung ermöglichen und den Verbrauch steigern würden: solche Verfahren können nicht ausgenutzt werden. Viele meinen — ich gehöre zu ihnen —, daß dieses System ein mißbräuchliches Vorrecht zugunsten eines einzelnen schafft und der Gesamtheit schadet. Es bewirkt einen Stillstand, da der Patentinhaber kein Interesse daran hat, besseres zu fabrizeien, und da niemand ein Interesse daran hat, bessere Fabrikationsmethoden zu ersinnen, die nicht angewandt werden können. Man sieht darin vielleicht nicht mit Unrecht einen der Gründe für die Rückständigkeit unserer chemischen Industrie.

Die Frage der Vorprüfung der Patente gehört auch zu denen, welche die Aufmerksamkeit der Spezialfabrikanten erweckt hat. Das ist das in Deutschland ausgeübte System. Es scheint der Entwicklung der Industrie nicht geschadet zu haben, im Gegenteil. Das ist auch eins der Probleme der Erneuerung unserer Anstrengungen auf diesem Gebiete.

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Ich werde mit einer außerordentlich erhebenden Feststellung schließen. Einige 10 000 km von hier an den Ufern des Pacificischen Ozeans hat man soeben die Einweihung eines französischen Bauwerks, eine Nachahmung eines unserer Architekturkleinodien (des Palastes der Ehrenlegion) gefeiert. Die Tricolore flattert auf seiner Spitze: das ist das Haus Frankreichs auf der Ausstellung in São Franzisko.

Diese weit entfernte Ausstellung fand bei uns im Anfang wenig Gegenliebe. Der Krieg kam, und man hätte glauben sollen, daß die französische Beteiligung von Anfang an tot sein würde. Aber das hieße unser Land schlecht kennen. Beim Aufruf des französischen Ausstellungskomitees haben alle unsere Industriellen ihre Pflicht erkannt. Im vollen Kriege wurde der Palast Frankreichs erbaut. Die Regierung gab in verschwenderischer Weise unsere nationalen Sammlungen her. Auf seinen Galerien sind alle unsere Industrien vertreten. Die herrliche Einweihung hat soeben stattgefunden. Sie hat den Amerikanern und den Vertretern fremder Nationen Gelegenheit zu einer einmütigen Kundgebung warmer Sympathie und einer herzlichen Begeisterung geboten. Wir können auf dieses Resultat stolz sein. Es verkündet uns andere Siege.

[A. 148.]

Über Glyceride der Linolsäure.

Von Ad. GRÜN und H. SCHÖNFELD.

Die vorliegende Untersuchung bezweckte die Darstellung von bisher unbekannten gemischten linolsäurehaltigen Glyceriden, um Vergleichsmaterial für die entsprechenden, aus natürlichen Fetten und Ölen isolierten bzw. noch zu isolierenden Verbindungen zu schaffen. Es kann nämlich keinem Zweifel unterliegen, daß in den trocknenden Ölen und in gewissen linolsäurehaltigen Fetten die Linolsäure nicht nur in Form von Trilinolein vorkommt; es könnte eher zweifelhaft sein, ob sich dieses einfachste Linolsäureglycerid in den Fetten und Ölen findet. Jedenfalls weisen die Eigenschaften mancher trocknender Öle, vor allem des Leinöls selbst, auf das Vorkommen gemischter Glyceride hin, in welchen die Linolsäure mit gesättigten Säuren — Stearin- und Palmitinsäure — vielleicht auch mit ungesättigten Säuren, Ölsäure und Linolensäure usw. gepaart ist. Eine Identifizierung der aus den Naturprodukten isolierten Glyceride ist wohl nur durch den Vergleich mit synthetischen Glyceriden von bestimmter Konstitution möglich.

Längere Zeit nach Beendigung der vorliegenden Arbeit¹⁾ erschien eine Abhandlung von G. I. Z a r: „Synthetische Antigene zur Meiotagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten“, in der u. a. die Darstellung einiger gemischter Glyceride der Linol-, Ricinol- und Myristinsäure nach den Methoden, die der eine von uns mit einigen Mitarbeitern angegeben hat, beschrieben wird²⁾. Durch die sehr interessanten Resultate I z a r s gewinnen die gemischten Glyceride der Linolsäure erhöhte Bedeutung³⁾, so daß wir uns veranlaßt sehen, die Ergebnisse unserer fast 5 Jahre zurückliegenden Untersuchung doch noch zu veröffentlichen, in der Meinung, daß das hier niedergelegte Material vielleicht nutzbar werden kann.

Die Darstellung der Linolsäureglyceride bot anfänglich unerwartete Schwierigkeiten. Die Linolsäure ist eben bedeutend reaktiver als die gesättigten und die einfach-ungesättigten Fettsäuren. So konnten wir z. B. das Chlorid der Linolsäure nicht in genügender Reinheit erhalten und mußten auf die Verwendung desselben zur Synthese verzichten. Auch die Reaktion zwischen den Glycerinhalogenhydrinen und den Linolaten konnte nur beschränkte Verwendung finden, weil die Salze der Linolsäure meistens schlecht oder gar nicht krystallisieren und sich sehr leicht verändern. Nur das Kaliumlinolat konnten wir in relativ hohem Reinheitsgrade krystallisiert erhalten. Durch die Umsetzung dieses Salzes mit Glycerin- α , α -dichlorhydrin gelangten wir zum α , α -Dilinolein. Die analoge Umsetzung zwischen Kaliumlinolat und Glycerintribromhydrin zum Trilinolein verlief dagegen schlecht.

Die Mängel, welche diesen Reaktionen anhaften, veranlaßten uns die Darstellung von Linolsäureglyceriden auch noch auf einem anderen, indirekten Wege anzustreben.

Bekanntlich gelingt es leicht, die Tetrabromstearinsäure durch Abspaltung der 4 Bromatome in Linolsäure zu verwandeln. Wir versuchten nun, auf analoge Weise von dem Diglycerid der Tetrabromstearinsäure (Linolsäuretetrabromid) ausgehend, zum Dilinolein zu gelangen. Das symmetrische Diglycerid der Tetrabromstearinsäure, welches man als α , α -Di-Tetrabromstearin bezeichnen kann, erhielten wir durch Einwirkung des Kaliumsalzes der Tetrabromstearinsäure auf Glycerin- α , α -dichlorhydrin relativ glatt. Hingegen bot die Eliminierung des Broms aus diesem Diglycerid wieder manche Schwierigkeiten, denn die Entbromung mußte unter Vermeidung einer Verseifung bewerkstelligt werden. Die Reaktion ließ sich, nach vielen Fehlschlägen, mit Hilfe von Jodkaliu in Acetessigesterlösung verwirklichen.

Es gelang auch die umgekehrte Reaktion durchzuführen, d. h. das α , α -Dilinolein durch Behandlung mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung in das α , α -Di-Tetrabromstearin zurückzuverwandeln — allerdings in sehr geringer Ausbeute, da hierbei hauptsächlich ein isomeres flüssiges Diglycerid zu entstehen scheint.

Für die Synthese der gemischten Triglyceride stehen bekanntlich verschiedene Methoden zu Gebote. Eine sonst sehr brauchbare Methode, die Umsetzung zwischen Diacylochlorhydrinen und fettsauren Salzen, bewährte sich nicht. Bei der Einwirkung von Kaliumlinolat auf Distearochlorhydrin wurde ein sehr unreines Linoleodistearin erhalten, aus dem sich das beigemengte Ausgangsprodukt nicht restlos entfernen ließ. — Eine zweite längst bekannte Darstellungsart ist die Veresterung des freien Hydroxyls im Molekül des Diglycerids mittels Fettsäure. Der Versuch, die Distearine auf diese Weise in Linoleodistearine überzuführen, ergab jedoch ein ungünstiges Resultat. — Der eine von uns hat nun mit Schacht gezeigt, daß die Überführung der Diglyceride in gemischte Triglyceride viel glatter vor sich geht, wenn man statt der freien Säure deren Anhydrid verwendet⁴⁾. Wir stellten uns daher Linolsäureanhydrid her und ließen es auf die beiden Distearine und die Dipalmitine einwirken. Unter den unten angegebenen Bedingungen gelang es, die

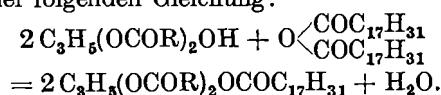
¹⁾ Die Untersuchung wurde im Wintersemester 1910/11 und im Sommersemester 1911 im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Siehe H. Schönfeld: „Über Glyceride der Linolsäure“. Inauguraldissertation, Zürich 1912.

²⁾ Biochem. Z. **60**, 320—329 [1914].

³⁾ S. a. Blumenthal, Z. f. Immunitätsforschung u. experimentelle Therapie **24**, 42 [1915]; Chem. Zentralbl. **1915**, II, 855.

⁴⁾ Ber. **40**, 1778 [1907].

Reaktion in allen Fällen befriedigend durchzuführen. Die Synthese der gemischten Leinölsäureglyceride vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichung:



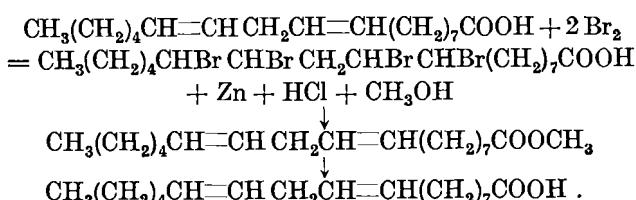
Die gemischten Triglyceride der Linolsäure unterscheiden sich von den bereits dargestellten Glyceriden gesättigter Fettsäuren und der Ölsäure durch die größere Löslichkeit in den verschiedenen Fettlösungsmitteln und, wie zu erwarten, durch tiefere Schmelzpunkte; (die durch den Linolsäuregehalt bedingten Eigenschaften der Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff usw. bedürfen keiner besonderen Erwähnung). In den Schmelzpunkten der synthetisierten Linolsäureglyceride zeigt sich eine gewisse Analogie mit den gemischten Glyceriden aus gesättigten Fettsäuren: die symmetrischen Verbindungen schmelzen höher als die asymmetrischen, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Symmetrisches Diglycerid	Asymmetrisches Diglycerid
Acetodistearin	56,5°	48°
Laurodistearin	68,5 und 53,5°	52,5 und 49,5°
Myristodistearin	65 und 58,5°	62 und 52°
Linoleodistearin	42 und 36°	34°
Linoleodipalmitin	28—29°	11,5—13°

Experimentelles:

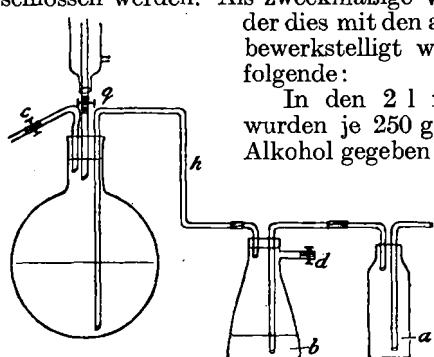
Darstellung der Linolsäure.

Die Linolsäure wurde nach dem von A. Rollétt angegebenen Verfahren⁵⁾ dargestellt. Der Arbeitsgang ist im wesentlichen der folgende: Mohnöl wird in der üblichen Weise verseift, aus der Lösung der fettsauren Salze werden die freien Säuren abgeschieden und in Ligroinlösung unter starker Kühlung mit Brom behandelt, wodurch die Linolsäure in das Linolsäuretetrabromid (9,10—12,13-Tetrabromstearinsäure) übergeführt wird; dieses Zwischenprodukt, durch Umkristallisieren aus Ligroin in reiner Form erhältlich, wird durch Reduktion mit Zink und methylalkoholischer Salzsäure in Linolsäuremethylester verwandelt, welcher schließlich durch Verseifen und Acidifizieren in freie Linolsäure übergeführt wird. Dabei spielen sich folgende chemische Reaktionen ab:



Beim Arbeiten mit Linolsäure und ihren ungesättigten Derivaten muß selbstverständlich die Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Einwirkung des Luftsauerstoffes berücksichtigt und dieser in allen Stadien sorgfältig ausgeschlossen werden. Als zweckmäßige Versuchsanordnung, bei der dies mit den allereinfachsten Mitteln bewerkstelligt wurde, erwies sich die folgende:

In den 2 l fassenden Rundkolben wurden je 250 g Mohnöl und 250 ccm Alkohol gegeben und durch das Heberrohr *h* Wasserstoffeingeleitet, der vorher in *a* durch Wasser und *b* durch Quecksilber passierte. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Einleiten wurden durch den Kühler 100 g Kaliumhydroxyd in 125 g Wasser gelöst, zugesetzt. Dann wurde im Dampfbade unter ständigem Einleiten von Wasserstoffgas erhitzt. Nach etwa 20 Minuten wurde der Dampf abgestellt und der Kolben durch Berieseln mit Wasser gekühlt. Sobald die Reaktion erlahmte, erhitzten wir noch $1\frac{1}{2}$ Stunden im



hydroxyd in 125 g Wasser gelöst, zugesetzt. Dann wurde im Dampfbade unter ständigem Einleiten von Wasserstoffgas erhitzt. Nach etwa 20 Minuten wurde der Dampf abgestellt und der Kolben durch Berieseln mit Wasser gekühlt. Sobald die Reaktion erlahmte, erhitzten wir noch $1\frac{1}{2}$ Stunden im

Dampf. Hierauf wurde die Rückflußkühlung durch Schließen des Quetschhahnes *q* abgestellt und bei *c* durch einen absteigenden Kühler der Alkohol abdestilliert. Wir ließen darauf die Reaktionsmasse in der Wasserstoffatmosphäre erkalten, öffneten bei *q*, ließen durch den Kühler einen kleinen Überschuss von kalter 10%iger Schwefelsäure einfließen und leiteten, um ein gutes Vermischen der Seifenlösung mit der Säure zu bewirken, gleichzeitig mit dem Wasserstoffgas auch Wasserdampf durch *d* ein.

Um zu verhindern, daß der Wasserstoffstrom durch den Wasserdampfdruck abgestellt werde, leiteten wir ersten unter geringem Überdruck ein, was durch Beschicken der Saugflasche mit Quecksilber bewerkstelligt wurde. Nachdem sich die Fettsäuren als klares Öl über der wässrigen Schicht abgeschieden hatten, stellten wir den Wasserdampf bei *d* ab, lösten die Verbindung des Heberrohres mit der Saugflasche *b* und drückten die wässrige Schicht mittels eines schwachen, bei *c* eintretenden Wasserdampfstromes durch das Heberrohr aus dem Gefäß.

Zu den Fettsäuren wurde nun luftfreies, heißes Wasser fließen gelassen, durch Wasserdampf gut durchgeführt und das Waschwasser nach Absitzen der Schichten wie oben entfernt. Die Operation wurde so oft wiederholt, bis das Waschwasser neutral reagierte.

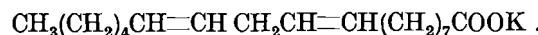
Die Fettsäuren wurden im Kolben mit Ligroin verdünnt, abgekühlt und darauf das Linolsäuretetrabromid durch allmähliches Zufüllenlassen der berechneten Menge Bromlösung ausgefällt. Nunmehr konnte der Kolbeninhalt natürlich ohne weiteres auf eine Nutsche geleert, das Linolsäuretetrabromid abgesaugt und aus niedrig siedendem Ligroin bis zum konstanten Schmelzpunkt (114°) umkristallisiert werden. Dagegen wurden die darauf folgenden Reaktionen: Reduktion des Tetrabromids zum Linolsäuremethylester (durch Kochen mit 5-n. methylalkoholischer Salzsäure), Verseifen und Acidifizieren wieder bei Luftabschluß, in der oben beschriebenen Weise in demselben Gefäß vorgenommen und so die Linolsäure praktisch rein erhalten:

0,1856 g Linolsäure verbrauchten 25,95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, 1,0545 g Linolsäure verbrauchten zur Neutralisation 7,7 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$:	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	181,07	177,64
Säurezahl	200,0	204,5

Durch Fraktionieren des Methylesters im Vakuum wurde keine Erhöhung des Reinheitsgrades erzielt. Die so dargestellte Linolsäure führten wir in das (noch nicht beschriebene) Kaliumsalz über.

Kaliumlinolat.



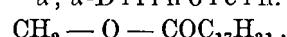
Je 10 g Linolsäure werden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von Phenolphthalein in der Kälte mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Darauf wird die Lösung bis zum Sieden erhitzt, mit einem Tropfen Linolsäure angesäuert und nun genau mit der Lauge neutralisiert. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade, unter Durchleiten eines langsamen Wasserstoffstromes, abdestilliert.

Die letzten Spuren Alkohol werden im Vakuum bei 100 bis 110° verjagt. Es bleibt eine weiße krystallinische Substanz zurück, die sich in Alkohol sehr leicht, in Wasser schwieriger löst. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht gefunden werden, das Kaliumlinolat zersetzt sich oberhalb 200° unter Tiefbraunfärbung. Schon beim Stehen an der Luft färbte sich das Salz sehr rasch gelb.

0,1958 g Substanz verbrauchten 23,5 ccm n/10 H_üblicher Jodlösung, 0,5427 g Substanz gaben 0,1514 g K₂SO₄.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{K}$:	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	159,57	152,33
Kalium	12,3%	12,5%

α, α -Dilinolein.



Je 12 g Kaliumlinolat werden mit der berechneten Menge α , α -Dichlorhydrin (= 2,4 g) unter Durchleiten eines langsamem Wasserstoffstromes am Rückflußkühler in einem Metallbad unter häufigem Umschwenken auf 120—140° erhitzt. Das Kaliumlinolat schmilzt dabei allmählich und geht in Lösung. Das Reaktionsprodukt wird in niedrig siedendem Ligroin oder in Äther aufgenommen und die Lösung vom Chlorkalium und unverbrauchtem Kaliumlinolat filtriert. Das Filtrat zeigt eine geringe Trübung, verursacht durch das mitgerissene, fein verteilte Kaliumlinolat; es wird zweimal mit ein wenig kaltem Wasser geschüttelt, um das Dilinolein vom Dichlorhydrin und Kaliumlinolat zu befreien. Dieses Waschen muß sehr rasch vor sich gehen, da das Dilinolein gegen Wasser empfindlich zu sein scheint, und wenn die Lösung etwas länger damit in Berührung bleibt, schwach sauere Reaktion erhält.

Die ätherische Lösung wird nun mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet, nach 12 stündigem Stehen filtriert und der Äther abdestilliert. Das auf diesem Wege erhaltenen α , α -Dilinolein stellt ein helles Öl von neutraler Reaktion dar. Es ist bis auf kaum nachweisbare Spuren von halogenhaltiger Substanz rein.

0,2331 g Substanz verbrauchen 28,85 ccm $1/10$ -n. Hübelscher Jodlösung,

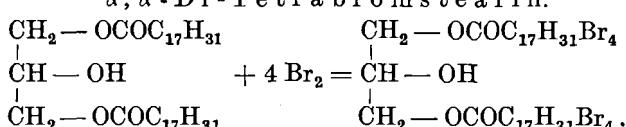
0,7552 g Substanz verbrauchen zur Neutralisation 4,85 ccm $1/2$ -n. KOH.

0,1948 g Substanz gaben 0,5434 g CO_2 und 0,1995 g H_2O .

$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_5$:	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	164,83	157,1
Verseifungszahl:	182,4	180,30
C	75,97%	76,07%
H.	11,04%	11,46%

Das Dilinolein sollte durch Überführung in das Octabromid charakterisiert werden:

Überführung des α , α -Dilinoleins in α , α -Di-Tetrabromstearin.



Zu 11 g α , α -Dilinolein, in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurde eine Lösung von 11,5 g Brom in Tetrachlorkohlenstoff unter Umrühren und starker Kühlung tropfenweise zufließen gelassen. Die Temperatur stieg während der ganzen Reaktionsdauer nicht über — 5°. Eine Bromwasserstoffentwicklung konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Auch sonst verlief die Bromierung anscheinend glatt, indem erst nach Zugabe des letzten Kubikzentimeters Bromlösung, die durch einen kleinen Bromüberschuß bedingte Färbung des Reaktionsgemisches auftrat.

Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs blieb ein mißfarbiges Produkt von halbfester Konsistenz zurück. Der feste Anteil desselben konnte durch Digerieren mit mäßig (ca. 50°) warmem Alkohol, in dem er sich löste, von der Hauptmenge, einem dicken, dunkelfarbigen Öl abgetrennt werden. Er wurde durch weiteres Digerieren und Umkrystallisieren von der flüssigen Beimengung vollständig befreit und erwies sich bei der Analyse als das gesuchte Di-Tetrabromstearin.

0,1725 g Substanz gaben 0,2051 g AgBr .

$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_5\text{Br}_8$: . . . Brom: Ber. 50,9 Gef. 50,5.

Die Verbindung bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 71° schmilzt; der Schmelzpunkt stimmt mit dem eines auf anderem Wege (siehe unten) erhaltenen Präparates von Ditetrabromstearin überein. Die Substanz war demnach rein, aber die Ausbeute sehr gering, kaum 10% der Theorie; das Hauptprodukt der Reaktion bildete das oben erwähnte dickflüssige Öl, das leider nicht in reinem Zustand erhalten — bzw. nicht in seine Bestandteile zerlegt werden konnte. Es war neutral, vollkommen gesättigt, konnte auch kaum Bromsubstitutionsprodukte enthalten, da bei der Einwirkung des Broms auf das Dilinolein kein Bromwasserstoffaustritt erfolgte — es sei denn, daß etwa entbundener Bromwasserstoff sofort addiert wurde. Vielleicht lag ein

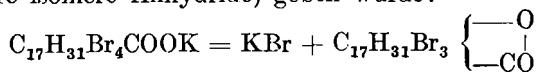
isomeres Ditetrabromstearin vor oder ein Gemenge von Stereoisomeren.

Die schlechten Ausbeuten bei der Synthese des Dilinoleins aus Dichlorhydrin und Kaliumlinolat veranlaßte uns, die Darstellung dieser Verbindung auf einem anderen Wege zu versuchen. Dabei lag es nahe, statt von der so leicht veränderlichen Linolsäure selbst, von ihrem Tetrabromid — d. h. von dessen Kaliumsalz — auszugehen. Wir wollten diese Verbindung durch Einwirkung von α , α -Dichlorhydrin in Ditetrabromstearin überführen und dieses durch Entbromung in das Dilinolein verwandeln.

Reaktionsfolge:

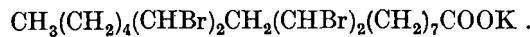
- a) $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{COOH} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{COOK}$
- b) $2\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{COOK} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{Cl}_2$
= $2\text{KCl} + \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4)_2$
- c) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{31}\text{Br}_4)_2 - 8\text{Br}$
= $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{31})_2$.

Es schien allerdings a priori leicht möglich, wenn nicht sogar wahrscheinlich, daß das tetrabromstearinsaure Kalium unter den Reaktionsbedingungen statt in der gewünschten Richtung, intramolekular unter Abspaltung von Bromkalium reagieren und ein Tribromoxystearinsäureanhydrid (oder mehrere isomere Anhydride) geben würde:



Immerhin mußte das Experiment entscheiden; wir bereiteten uns für diesen Zweck das Kaliumsalz des Linolsäuretetrabromids und aus diesem das entsprechende Di-glycerid auf folgende Weise:

9, 10—12, 13 - Tetrabromstearinsaures Kalium.



10 g Linolsäuretetrabromid werden in Alkohol-Äther gelöst und mit einem kleinen Überschuß von halbnormalem alkoholischer Kalilauge behandelt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Salz ist ein weißes krystallinisches Pulver, schmilzt bei 171°, löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

0,1256 g Substanz gaben 0,1470 g AgBr
0,4984 g Substanz gaben 0,0694 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Br}_4\text{O}_2\text{K}$:	Berechnet	Gefunden
Br	50,18%	49,80%
K	6,14	6,25.

(Schluß folgt.)

Zur Ölhärtung in Gegenwart von Nickelborat.

Von H. SCHÖNFELD, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 4/1. 1916.)

In einer Abhandlung über die „Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemengen durch katalytische Absorption“ (Angew. Chemie 28, I, 365 [1915]) wurde von Prof. Dr. E. Bössard und Dr. E. Fischli die Ansicht ausgesprochen, daß die katalytische Wirkung von Nickelborat, NiB_2O_4 , bei der Hydrogenisation von Ölen erst nach erfolgter Zersetzung des Nickelsalzes zustande komme.

Der mir inzwischen durch Herrn Dr. Fischli freundlichst zugesandten Dissertation entnehme ich folgendes. Die Feststellung über die Zersetzung des Nickelborates bei der Fetthärtung stützt sich auf folgenden Versuch: 100 g Öl saure wurden unter Zusatz von 3 g Nickelborat-Katalysator unter Durchleiten von Wasserstoff während 3 Stunden auf 250° erhitzt. Die Jodzahl sank nur auf 75. Der Katalysator enthielt nach erfolgter Härtung 25,4% metallisches Nickel und 74,6% NiO . Borsäure konnte im Katalysator nicht mehr nachgewiesen werden. Der Ni-Gehalt der Ölsäure betrug 0,03%.

Zu diesem Versuch möchte ich folgendes bemerken. Daß Nickelborat durch freie Fettsäuren angegriffen wird, war