

# UEBER DIE HOCHUNGESÄTTIGTEN SÄUREN DES SARDINENÖLS. I. MITTEILUNG: EINE NEUE SÄURE $C_{16}H_{26}O_2$ UND DIE HOCHUNGESÄT- TIGTEN $C_{18}$ -SÄUREN.

Von Yoshiyuki TOYAMA und Tomotaro TSUCHIYA.

Eingegangen am 14. März 1929. Ausgegeben am 28. April 1929.

Unter den japanischen Tranen nimmt das Sardinienöl die erste Stellung ein und die Jahresproduktion von Sardinienöl in Japan (ausschliesslich der Kolonie) liegt gegenwärtig in der Nähe von 11 Millionen kg. Das Sardinienöl stellt auch das beste Ausgangsmaterial für die Forschung der hochungesättigten Säuren dar, weil von den gewöhnlichen Tranen das Sardinienöl die höchste Menge dieser Säuren enthält.

Mit den hochungesättigten Säuren des Sardinienöls beschäftigte sich zuerst Fahrion.<sup>(1)</sup> Er glaubte im Sardinienöl eine Säure  $C_{18}H_{20}O_2$  gefunden zu haben, die er Jecorinsäure nannte. Obwohl er<sup>(2)</sup> später die Existenz der Jecorinsäure wieder behauptet hat, ist es aber kaum zu zweifeln, dass die von ihm untersuchte Säure nicht einheitlich, sondern ein Gemisch war. H. Bull<sup>(3)</sup> zeigte schon im Jahre 1899 die Anwesenheit von Säuren der Reihen  $C_nH_{2n-8}O_2$  und  $C_nH_{2n-10}O_2$  im Sardinienöl und in verschiedenen anderen Tranen. M. Tsujimoto<sup>(4)</sup> analysierte die ätherunlöslichen Bromide, die aus den Fettsäuren des japanischen Sardinienöls gewonnen waren, und fand, dass das Analysenresultat annähernd mit der Formel  $C_{18}H_{28}O_2Br_8$  übereinstimmt; somit gab er der zugehörigen Säure die Formel  $C_{18}H_{28}O_2$  und den Namen Clupanodonsäure. Es wurde aber später von R. Majima und T. Okada<sup>(5)</sup> festgestellt, dass die hochungesättigten Säuren, die durch Entbromung der ätherunlöslichen Bromide von Sardinienölfettsäuren erhalten werden, nicht einheitlich sind, sondern in der Hauptsache aus  $C_{20}$ - und  $C_{22}$ -Säuren der Reihen  $C_nH_{2n-8}O_2$  bzw.  $C_nH_{2n-10}O_2$  bestehen. Sie schlossen ferner, dass der Hauptbestandteil vor allem eine Säure  $C_{22}H_{34}O_2$  ist, während eine Säure  $C_{18}H_{28}O_2$  höchstens in kleinen Mengen vorkommt, wenn sie überhaupt vorkommt. Auch J. D. Riedel<sup>(6)</sup> äusserte, dass die durch Entbromung der Polybromide von Sardinienölfettsäuren dargestellten Säuren nicht einheitlich sind. Später arbeitete Tsujimoto<sup>(7)</sup> erneut über die hochungesättigten

(1) *Chem. Ztg.*, **17** (1893), 521.

(2) *Chem. Umschau*, **24** (1917), 4.

(3) *Chem. Ztg.*, **23** (1899), 966.

(4) *J. College of Eng. Tokyo Imp. Univ.*, **4** (1906), No. 1.

(5) *J. Tokyo Chem. Soc.*, **35** (1914), 13.

(6) *Chem. Zentralb.*, (1914), I, 1882.

(7) *Chem. Umschau*, **33** (1926), 285.

Säuren des Sardinenöls und es gelang ihm erstmals den Hauptbestandteil—die Säure  $C_{22}H_{34}O_2$ —zu isolieren. Er halte auch das Vorkommen der Säuren  $C_{20}H_{32}O_2$ ,  $C_{20}H_{30}O_2$  und  $C_{18}H_{28}O_2$  in mehr oder weniger Mengen für wahrscheinlich. Durch diese Bestätigung trug er jetzt den Namen Clupanodonsäure auf die Säure  $C_{22}H_{34}O_2$ , weil die früher von ihm unter diesem Namen behandelte Säure hauptsächlich aus  $C_{22}H_{34}O_2$  besteht. Die Säure  $C_{18}H_{28}O_2$ , für die zuerst der Name Clupanodonsäure eingeführt worden war, wollte er inzwischen als namenlos vorbehalten, bis diese tatsächlich isoliert und näher untersucht wird. Er<sup>(1)</sup> untersuchte neuerdings die Spaltungsprodukte der Clupanodonsäure  $C_{22}H_{34}O_2$  mit Ozon. G. D. Beal und J. B. Brown<sup>(2)</sup> glaubte im Sardinenöl und in anderen Fischölen das Vorkommen von hochungesättigten Säuren der Formeln  $C_{16}H_{26}O_2$ ,  $C_{18}H_{28}O_2$ ,  $C_{20}H_{32}O_2$ ,  $C_{20}H_{30}O_2$ ,  $C_{22}H_{34}O_2$  und  $C_{22}H_{32}O_2$  nachgewiesen zu haben. A. Eibner und Ed. Semmelbauer<sup>(3)</sup> untersuchte die Eigenschaften der hochungesättigten Säuren, die durch Entbromung der Polybromide von Sardinenölfettsäuren dargestellt waren; es ist aber wohl nicht gerecht, dass diese Forscher die durch Entbromung erhaltenen Säuren als Clupanodonsäure beschrieben, weil diese ausser der Clupanodonsäure auch einige andere Säuren in mehr oder weniger Mengen enthalten.

Die obigen Literaturangaben sind die bisher veröffentlichten wichtigen Arbeiten über die hochungesättigten Säuren des Sardinenöls. Es soll hier noch einige Angaben über die hochungesättigten Säuren der anderen Trane angeführt werden. Nach den Untersuchungen von Beal und seinen Mitarbeitern<sup>(4)</sup> enthalten die hochungesättigten Säuren von Menhadenöl, Dorschleberöl, Herringsöl, Lachsöl und Sardinenöl im wesentlichen dieselben Verbindungen. Auch unsere früheren Forschungen<sup>(5)</sup> ergaben, dass die hochungesättigten Säuren von verschiedenen Waltranen, Dorschleberöl, Leberölen von Elasmobranch, und Spermöl im wesentlichen aus dieselben Verbindungen bestehen. Indessen sind andere Bestandteile als die Clupanodonsäure bisher noch nicht isoliert worden und ihre Identifizierung ist noch ungenügend begründet.

Wir haben nun die vorliegende Untersuchung unternommen mit der Absicht, die hochungesättigten Säuren des Sardinenöls in ihre einzelnen Bestandteile zu zerlegen und die letzteren vereinzelt nachzuweisen.<sup>(6)</sup>

(1) Dieses Bulletin, **3** (1928), 299.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 1289.

(3) *Chem. Umschau*, **31** (1924), 196.

(4) Loc. cit., auch Beal u. R. R. McGregor, *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 3150.

(5) *Chem. Umschau*, **31** (1924), 221, 238; **33** (1926), 293; **34** (1927), 19, 305, 342; **35** (1928), 21; auch *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **28** (1926), 95, 104; **29** (1927), 531, 538, 642; **30** (1928), 63, 116, 207, 519.

(6) Unter der Bezeichnung „hochungesättigte Säuren“ versteht man gewöhnlich die Säuren, welche noch stärker ungesättigt sind als die Säuren der Linolensäurereihe; in dieser Mitteilung sind aber der Bequemlichkeit halber die Säuren der Linolensäurereihe darin eingeschlossen.

Zunächst beschäftigten wir uns mit der Isolierung der ätherunlösliche Bromide ergebenden  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Säuren. Bei diesem Versuch konnten wir eine neue  $C_{16}$ -Säure von der Formel  $C_{16}H_{26}O_2$  isolieren. Von den  $C_{18}$ -Säuren konnten wir die Säure  $C_{18}H_{28}O_2$  sicherlich nachweisen, obwohl sie nicht in reinem Zustand isoliert wurde. Die Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  ist bereits von Beal und Brown<sup>(1)</sup> als ein Bestandteil von Tranfettsäuren angenommen worden; sie haben aber nur daraus auf das Vorkommen dieser Säure geschlossen, dass beim Fraktionieren der Methylester der hochungesättigten Säuren von Menhadenöl eine Fraktion gewonnen wurde, deren Mol.-Gewicht um einige Einheiten kleiner ist als dasjenige der Methylester der  $C_{18}$ -Säuren. Auch wir<sup>(2)</sup> haben früher das Vorkommen der Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  in Finnwaltran und kalifornischem Grauwaltran vermutet, aber die sichere Identifizierung dieser Säure war damals nicht gelungen. Die Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  wurde also erstmals beim vorliegenden Versuch isoliert. Wir nennen diese Säure Hiragonsäure nach einer japanischen Bezeichnung der japanischen Sardine „Hirago.“<sup>(3)</sup>

### Beschreibung der Versuche.

**I. Abtrennung der hochungesättigten Säuren und Fraktionieren ihrer Methylester.** 19 kg. einer Probe von japanischem Sardinenöl wurden durch die Natriumseife-Aceton Methode<sup>(4)</sup> behandelt und es wurden aus den acetonlöslichen Natriumseifen 6550 gr. rohe hochungesättigte Säuren erhalten. Diese wurden in die Methylester übergeführt und die Ester unter vermindertem Druck destilliert, wobei die niedere Fraktion, Sdp. bis  $215^\circ$  (15 mm.), getrennt aufgefangen wurde. Während die beim Fraktionieren gewonnene höhere Fraktion fast ausschliesslich aus den Estern der hochungesättigten Säuren besteht, enthält die oben erhaltene niedere Fraktion beträchtliche Menge von Estern der schwach ungesättigten Säuren beigemischt und sie zeigte die Verseifungszahl 198.8, die Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnhehn) 179.6 und  $n_D^{20}$  1.4628.

**II. Darstellung der ätherunlöslichen Bromide aus der niederen Esterfraktion und Behandlung der Bromide mit Benzol.** Die niedere Fraktion, Sdp. bis  $215^\circ$  (15 mm.), wurden bromiert und die ätherunlöslichen Bromide abgetrennt. Sie sind weisse Pulver mit einem Bromgehalt von 67.34% und

(1) Loc. cit.

(2) *Chem. Umschau*, **31** (1924), 238; **34** (1927), 19.

(3) In der Mitteilung von Beal u. Brown war die Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  als „Palmitolic acid“ bezeichnet. Diese Bezeichnung ist aber unzuständig, weil sie bereits für eine Säure der Stearolsäurereihe von der Formel  $C_{18}H_{34}O_2$  gegeben worden war. (Vergl. „Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes“, 6 Aufl., I Bd., S. 240.)

(4) *Chem. Umschau*, **32** (1925), 204; **34** (1927), 51.

schmolzen gegen  $220^{\circ}$  zu einer teerartigen Substanz. Sie wurden mit Benzol behandelt und in drei Anteile getrennt. Die Bromierung und die Behandlung mit Benzol wurden folgendermassen ausgeführt.

Je 100 gr. der niederen Fraktion wurden in 1 Liter Aether gelöst. Die Lösung wurde in einem Kolben auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt und tropfenweise mit einer Bromlösung in Eisessig (1 Teil Brom und 1 Teil Eisessig) bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Die Lösung wurde 15 Stunden bei 2 bis  $3^{\circ}$  stehen gelassen und hierauf von Niederschlag vorsichtig abdekantiert, der Niederschlag mit kaltem Aether aufgeschüttelt, wieder absitzen gelassen und dekantiert. Nach mehrmaliger Wiederholung des Dekantierens wurde der Niederschlag auf einem Filter gebracht und erneut mit kaltem Aether ausgewaschen. Zum Dekantieren und Auswaschen wurden insgesamt 2 Liter Aether verwendet. Nachdem die vereinigte ätherische Lösung durch Behandlung mit Natriumthiosulfat von überschüssigem Brom befreit und eingeeengt wurde, erfolgte noch eine erhebliche Ausscheidung von Bromiden. Beim Auswaschen mit Aether gingen aber diese Bromide zum grossten Teil wieder in Lösung, bevor der Waschäther farblos wurde; der ungelöst gebliebene Anteil war sehr gering und nicht weiter verarbeitet.

Die oben erhaltenen ätherunlöslichen Bromide wurden luftgetrocknet, verrieben und dann mit Benzol behandelt. Je 20 gr. Bromide wurden mit 500 c. c. Benzol am Rückflusskühler 40 Min. auf dem Wasserbade gekocht und noch heiss schnell abfiltriert. Der Rückstand wurden noch zweimal nach gleicher Weise mit Benzol behandelt; 20 gr. Bromide wurden also im ganzen mit 1.5 Liter siedendem Benzol behandelt und es wurden der ungelöst gebliebene Anteil B getrennt aufgefangen. Die vereinigte Benzollösung wurde auf ca. 500 c. c. eingeeengt und dann 3 Stunden bei  $40^{\circ}$  stehen gelassen. Der dabei abgeschiedene Niederschlag C wurde abfiltriert; aus dem Filtrat wurde nach dem Abdestillieren des Benzols der Rückstand A erhalten. Vermutlich trat bei der obigen Behandlung mit Benzol geringe Zersetzung der Bromide ein, weil die bei  $40^{\circ}$  abgeschiedenen Bromide C und die in Benzol löslichen Bromide A dunkelbraunlich gefärbt waren. Beim erneuten Auswaschen mit Aether wurden die beiden Anteile nicht ganz weiss, während merkliche Mengen derselben in Aether verloren gingen.

Insgesamt 1340 gr. der niederen Fraktion wurden bromiert und aus den erhaltenen ätherunlöslichen Bromiden folgende Anteile getrennt aufgefangen. Da der Anteil C als eine Mischfraktion der Anteile A und B angesehen werden kann, haben wir nur die Anteile A und B weiter verarbeitet.

A. Bei $40^{\circ}$ in Benzol löslicher Anteil	265 gr.
B. In siedendem Benzol unlöslicher Anteil	172 gr.

- C. In siedendem Benzol löslicher, aber bei  
40° darin unlöslicher Anteil 57 gr.

**III. Entbromung der in Benzol löslichen Bromide A und Fraktionieren des entbromten Produktes.** Die in Benzol löslichen Bromide stellten etwas braunlich gefärbte Pulver mit einem Bromgehalt von 66.52 % dar, sie sinterten bei etwa 165° und schmolzen bei 198°. Sie wurden mit der 2-fachen Menge Zinkstaub und der 10-fachen Menge Eisessig versetzt und unter Durchleitung von Kohlensäurestrom 5 Stunden am Rückflussskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die Lösung abdekantiert; der ungelöst gebliebene Niederschlag erneut mit Eisessig versetzt, wieder 5 Stunden erhitzt, abfiltriert und mit Eisessig ausgewaschen. Aus der vereinigten Eisessig-Lösung wurde der Eisessig unter vermindertem Druck zum grossten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Petroläther aufgenommen, mit Wasser ausgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Vertreiben des Petroläthers blieb das entbromte Produkt als orangegelbes Oel. Aus 264 gr. der Bromide wurden 65 gr. des entbromten Produktes erhalten; die Ausbeute betrug rund 74 % der Theorie. Bei obiger Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig trat wahrscheinlich ausser Entbromung noch andere Nebenreaktionen ein. Das entbromte Produkt schien ausser den Methylestern auch ihre polymerisierten Produkte und einige unverseifbare Zersetzungsprodukte zu enthalten.

65 gr. des entbromten Produktes wurden unter 15 mm. Druck destilliert. Es ergaben sich dabei Vorlauf bis 180° wenige Tropfen, Fraktion von 180-215° 36 gr. und Fraktion von 215-220° 7 gr.; über 220° hinaus ging nur geringe Menge Nachlauf über, während im Destillierkolben beträchtliche Menge Rückstand hinterblieb. Die Fraktion von 180-215° wurden weiter fraktioniert und es wurden zwei Fraktionen getrennt aufgefangen: 1. Sdp. 180-190° (15 mm.), 2. Sdp. 205-215° (15 mm.).

Fraktion 1, Sdp. 180-190° (15 mm.). Diese Fraktion ist eine hellgelbe Flüssigkeit mit folgenden Zahlen. Das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid schmolz bei 180° zu einer gelben Flüssigkeit.

$d_4^{15}=0.9160$ ,  $d_4^{20}=0.9125$ ,  $n_D^{15}=1.4792$ ,  $n_D^{20}=1.4771$ , Verseifungszahl 206.9, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnemann) 280.2, Jodzahl (Wijs) 296.8, Ausbeute an ätherunlösli. Bromid 56.67%, Bromgehalt des ätherunlösli. Bromides 64.95%.

Ber. für  $C_{16}H_{25}O_2CH_3$ : Verseifungszahl 212.4, Jodzahl 288.2, Bromgehalt des Bromides  $C_{16}H_{25}O_2CH_2Br$  64.47%.

Diese Fraktion wurde verseift und nach Entfernung vom beigemischten Unverseifbaren die freie Säure dargestellt. Sie stellte eine gelbe Flüssigkeit mit folgenden Zahlen dar. Das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid schmolz bei 190° zu einer gelben Flüssigkeit.

$d_4^{15}=0.9324$ ,  $d_4^{20}=0.9288$ ,  $n_D^{15}=1.4876$ ,  $n_D^{20}=1.4855$ , Neutralisationszahl 221.6, Verseifungszahl 222.6, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnenn) 298.5, Jodzahl (Wijs) 310.7, Ausbeute an ätherunlös. Bromid 56.80%, Bromgehalt des ätherunlös. Bromides 66.10%.

Ber. für  $C_{16}H_{26}O_2$ : Neutralisationszahl 224.2, Jodzahl 304.4, Bromgehalt des Bromides  $C_{16}H_{26}O_2Br_6$  65.71%.

Nach obigen Zahlen stimmt diese Säure auf die Formel  $C_{16}H_{26}O_2$ . Diese Säure wurde hydriert und das hydrierte Produkt durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat zerlegt. Hierbei zeigte sich, dass obwohl das hydrierte Produkt von geringen Mengen der Säuren mit mehr als 16 C-Atomen beigemengt war, der Hauptanteil nach Reinigung durch Umkristallisieren Kristalle von Neutralisationszahl 218.2 und Schmp. 62-62.5° lieferte, welche sich durch Mischprobe als reine Palmitinsäure erwiesen. Daher hat die ursprüngliche Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  eine unverzweigte Kohlenstoffkette. Wir schlagen für diese Säure den Namen Hiragonsäure vor.

Fraktion 2, Sdp. 205-215° (15 mm.). Diese Fraktion zeigte folgende Zahlen. Das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid wurde über 200° stark dunkel gefärbt und schmolz bei etwa 215° zu einer teerartigen Substanz.

$d_4^{15}=0.9168$ ,  $d_4^{20}=0.9133$ ,  $n_D^{15}=1.4856$ ,  $n_D^{20}=1.4837$ , Verseifungszahl 190.6, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnenn) 268.2, Jodzahl (Wijs) 283.9, Ausbeute an ätherunlös. Bromid 48.61%, Bromgehalt des ätherunlös. Bromides 65.94%.

Ber. für  $C_{18}H_{30}O_2CH_3$ : Verseifungszahl 192.0, Jodzahl 260.6.

Ber. für  $C_{18}H_{29}O_2CH_3Br_6$ : Bromgehalt 62.13%.

Ber. für  $C_{18}H_{27}O_2CH_3Br_8$ : Bromgehalt 68.78%.

Die aus dieser Fraktion abgeschiedenen, vom Unverseifbaren befreiten Säuren (a) zeigten folgende Zahlen. Das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid schmolz bei etwa 215° zu einer teerartigen Substanz.

$d_4^{15}=0.9329$ ,  $d_4^{20}=0.9294$ ,  $n_D^{15}=1.4935$ ,  $n_D^{20}=1.4915$ , Neutralisationszahl 198.3, Verseifungszahl 200.3, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnenn) 280.4, Jodzahl (Wijs) 297.3, Ausbeute an ätherunlös. Bromid 49.30%, Bromgehalt des ätherunlös. Bromides 67.00%.

Ber. für  $C_{18}H_{30}O_2$ : Neutralisationszahl 201.7, Jodzahl 273.7.

Ber. für  $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ : Bromgehalt 63.28%.

Ber. für  $C_{18}H_{28}O_2Br_8$ : Bromgehalt 69.83%.

Diese Säuren wurden hydriert und das hydrierte Produkt näher untersucht. Es wurde hierbei gefunden, dass das hydrierte Produkt in der Hauptsache aus Stearinsäure besteht, obwohl es von geringen Mengen der  $C_{16}$ - und  $C_{20}$ -Säuren begleitet ist. Somit wurde bestätigt, dass die ursprünglichen Säuren hauptsächlich aus  $C_{18}$ -Säuren bestehen. Ihre Jodzahl steht mit dem berechneten Wert für  $C_{18}H_{30}O_2$  nahe, während der

Bromgehalt des ätherunlöslichen Bromides zwischen den berechneten Werten für  $C_{18}H_{30}O_2Br_6$  und  $C_{18}H_{28}O_2Br_8$  liegt. Demnach sind die Säuren (a) nicht einheitlich; sie enthalten ausser der Säure  $C_{18}H_{30}O_2$  auch einerseits stärker ungesättigte Säure  $C_{18}H_{28}O_2$ , anderseits schwächer ungesättigte Säuren, welche niedrigere Jodzahl als die Säure  $C_{18}H_{30}O_2$  zeigen und keine ätherunlösliche Bromide liefern. Wenn man aber berücksichtigt, dass die Säuren (a) ursprünglich aus den ätherunlöslichen Bromestern regeneriert worden sind, und dass in diesen ätherunlöslichen Bromestern das Vorkommen irgendwelcher Bromester von schwächer ungesättigten Säuren als  $C_{18}H_{30}O_2$  ganz ausgeschlossen werden kann, so muss man annehmen, dass die in Säuren (a) beigemischten, schwächer ungesättigten Säuren keine ursprüngliche Bestandteile des Sardinienöls, sondern einige Umwandlungsprodukte, welche bei der Entbromung der Bromide entstanden worden waren.

**IV. Entbromung der in siedendem Benzol unlöslichen Bromide B und Fraktionieren des entbromten Produktes.** Die in siedendem Benzol unlöslichen Bromide stellten weisse Pulver mit einem Bromgehalt von 69.25 % dar, sie wurden über  $200^\circ$  stark dunkel gefärbt und schmolzen bei etwa  $240^\circ$  zu einer teerartigen Substanz. Aus 170 gr. dieser Bromide wurden durch Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig, wie beim Abschnitt III beschrieben, 40 gr. entbromtes Produkt erhalten; die Ausbeute betrug 76.5 % der Theorie. Das entbromte Produkt schien etwas Unverseifbares beigemischt zu enthalten; zwecks Entfernung vom Unverseifbaren wurde das entbromte Produkt verseift, mit Aether behandelt und die abgeschiedenen freien Säuren wieder in die Methylester übergeführt. 38 gr. der so gewonnenen Methylester wurden unter 15 mm. Druck fraktioniert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: Fraktion bis  $200^\circ$  nur 0.5 gr., Fraktion von  $200-215^\circ$  15 gr. und Fraktion von  $215-230^\circ$  17 gr. (Verlust und Rückstand 5.5 gr.). Der Siedepunkt der Methylester ist also etwas höher als derjenige der aus benzollöslichen Bromiden A dargestellten Methylester.

Die Fraktion von  $200-215^\circ$  (15 mm.) wurde weiter fraktioniert und eine bei  $205-215^\circ$  (15 mm.) übergehende Fraktion mit folgenden Zahlen getrennt aufgefangen. Das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid schmolz bei etwa  $215^\circ$  zu einer teerartigen Substanz.

$d_4^{15} = 0.9172$ ,  $d_4^{20} = 0.9139$ ,  $n_D^{15} = 1.4862$ ,  $n_D^{20} = 1.4842$ , Verseifungszahl 196.8, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnnehn) 314.3, Jodzahl (Wijs) 323.1, Ausbeute an ätherunlös. Bromid 52.56%, Bromgehalt des ätherunlös. Bromides 68.58%.

Ber. für  $C_{18}H_{27}O_2CH_3$ : Verseifungszahl 193.3, Jodzahl 349.8, Bromgehalt des Oktobromides  $C_{18}H_{27}O_2CH_3Br_8$  68.78%.

Ber. für  $C_{18}H_{29}O_2CH_3$ : Verseifungszahl 192.0, Jodzahl 260.6, Bromgehalt des Hexabromides  $C_{18}H_{29}O_2CH_3Br_6$  62.13%.

Die aus dieser Fraktion gewonnenen freien Säuren (b) zeigten folgende Zahlen, das daraus gewonnene ätherunlösliche Bromid schmolz bei etwa 220° zu einer teerartigen Substanz.

$d_4^{15}=0.9332$ ,  $d_4^{20}=0.9298$ ,  $n_D^{15}=1.4942$ ,  $n_D^{20}=1.4921$ , Neutralisationszahl 202.5, Verseifungszahl 206.4, Jodzahl (Rosenmund u. Kuhnemann) 327.8, Jodzahl (Wijs) 340.8, Ausbeute an ätherunlös. Bromid 53.82%, Bromgehalt des ätherunlös. Bromides 69.67%.

Ber. für  $C_{18}H_{28}O_2$ : Neutralisationszahl 203.1, Jodzahl 367.6, Bromgehalt des Oktobromides  $C_{18}H_{28}O_2Br_8$  69.83%.

Ber. für  $C_{18}H_{30}O_2$ : Neutralisationszahl 201.7, Jodzahl 273.7, Bromgehalt des Hexabromides  $C_{18}H_{30}O_2Br_6$  63.28%.

Das hydrierte Produkt der Säuren (b) wurde aus Alkohol fraktioniert kristallisiert und es wurde gefunden, dass obwohl das hydrierte Produkt von geringen Mengen der  $C_{16}$ -Säuren begleitet ist, der Hauptanteil nach der Reinigung durch Umkristallisieren Kristalle mit der Neutralisationszahl 196.6 und dem Schmp. 69.5–70° lieferte, die sich durch Mischprobe als reine Stearinsäure erwiesen. Somit bestehen die Säuren (b) hauptsächlich aus  $C_{18}$ -Säuren. Die Jodzahl der Säuren (b) ist erheblich kleiner als der berechnete Wert für  $C_{18}H_{28}O_2$ , während der Bromgehalt des daraus gewonnenen ätherunlöslichen Bromides mit dem berechneten Wert für  $C_{18}H_{28}O_2Br_8$  nahe steht. Diese Tatsache lässt darauf schliessen, dass die Säuren (b) ausser der Säure  $C_{18}H_{28}O_2$  auch eine gewisse Menge der schwach ungesättigten Säuren, die keine ätherunlösliche Bromide ergeben, enthalten. Diese schwach ungesättigten Säuren sind, wie vorher beim Abschnitt III gesagt worden war, wahrscheinlich einige intramolekulare Umwandlungsprodukte, welche bei der Entbromung der Bromide entstanden worden waren. Es liegt jedenfalls keines Zweifel darüber, dass die Säuren (b) in der Hauptsache aus  $C_{18}H_{28}O_2$  bestehen, obwohl sie nicht reine Individuum sind.

### Zusammenfassung.

1. Japanisches Sardinöl wurde durch die Natriumseife-Aceton Methode behandelt und es wurden aus den acetonlöslichen Natriumseifen die rohen hochungesättigten Säuren dargestellt. Diese wurden in die Methylester übergeführt und die Ester unter vermindertem Druck destilliert, wobei die niedere Fraktion, Sdp. bis 215° (15 mm.), getrennt aufgefangen wurde. Aus dieser Fraktion wurden die ätherunlöslichen Bromide dargestellt, die letzteren wurden mit Benzol behandelt und es wurden zwei Anteile getrennt aufgefangen: a. bei 40° in Benzol löslicher Anteil, b. in siedendem Benzol unlöslicher Anteil.

2. Der in Benzol lösliche Anteil (a) wurde entbromt und die regenerierten Ester fraktioniert. Aus einer Fraktion von 180–190° (15 mm.) wurde eine neue Säure  $C_{16}H_{26}O_2$  isoliert, die wir Hiragonsäure nannten.

3. Aus dem in Benzol unlöslichen Anteil (b) wurden die entbromten Ester dargestellt und diese fraktioniert. Wir haben dabei eine Fraktion von 205-215° (15 mm.) getrennt aufgefangen und festgestellt, dass diese Fraktion in der Hauptsache aus dem Methylester der Säure  $C_{18}H_{28}O_2$  besteht.

4. Unter den ätherunlösliche Bromide ergebenden  $C_{18}$ -Säuren scheint auch die Säure  $C_{18}H_{30}O_2$  vorzukommen.

Staatliche Versuchsanstalt für Chemische  
Technologie zu Tokyo, Yoyohata, Tokyo-fu.

---