

m a s s e Methode zu hohe Werte gibt, und daß die neue Methode auch in diesem Fall zu richtigen Ergebnissen führt.

Research Laboratories, Royal Arsenal,
Woolwich.

Über aktuelle Fragen der Fettchemie.

Vortrag, gehalten im Märkischen Bezirksverein des Vereins deutscher Chemiker am 21./6. 1906.

Von Prof. Dr. HOLDE.

(Eingeg. d. 28./6. 1906.)

M. H.! Wie den meisten von Ihnen bekannt sein dürfte, reicht die Technologie der Fette, d. h. ihre Gewinnung aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen, zeitlich recht weit zurück. Die Benutzung von Olivenöl zur Beleuchtung wird schon in der Bibel erwähnt, und Griechen und Römer kannten bereits im I. Jahrhundert n. Chr. Bereitungen von Rizinus-, Nuß- und Mandelöl. Nach Herodot und Hippokrates sollen die Skythen schon 500 v. Chr. Butter durch Schütteln der Pferdemilch erhalten haben.

Auch andere organische Stoffe, deren chemische Zusammensetzung erst spät aufgeklärt ist, können auf eine mehr oder weniger lange technologische Herstellung zurückblicken. Ich erinnere an den Krappfarbstoff oder Alizarin, den Indigo, den Zucker, an viele Alkaloide und eine Reihe anderer wichtiger Stoffe, deren Zusammensetzung und künstliche Herstellung erst in der zweiten Hälfte oder gegen Ende des vorigen Jahrhunderts aufgeklärt worden ist. Die Chemie der eben genannten Stoffe, ferner diejenige der ätherischen Öle, und endlich des Eiweißes und Kautschuks, deren Abbau mit dem begonnenen Jahrhundert so erfolgreich in die Wege geleitet worden ist, nehmen heute das Hauptinteresse der chemischen Fachwelt in Anspruch.

Das Interesse an der allgemeinen Chemie der Fette steht zurzeit an den großen chemischen Arbeitsstätten Deutschlands und der benachbarten Länder ziemlich zurück, während die Analyse der Fette, hauptsächlich nach dem Aufschwung, den sie durch die Arbeiten von v. Hübl, Benedikt, Köttendorff u. a. in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts genommen hat, auch noch heutzutage ziemlich eifrig bearbeitung unter den Fachgenossen der angewandten Chemie findet.

Es entsteht die Frage, wodurch ist die theoretisch chemische Forschung auf dem Gebiete der Fette scheinbar in starkes Stagnieren geraten, wobei natürlich keineswegs die schönen, bis in die 70er und 80er Jahre zurückreichenden Arbeiten Krafft's über die Synthese der höheren gesättigten Fettsäuren, von Saytzeff und Hasskova über die Oxydation der ungesättigten Fettsäuren und andere wichtige Arbeiten vergessen werden sollen.

Die Konstitution der Fette ist wesentlich früher als diejenige der obigen zum Vergleich herangezogenen Stoffe, nämlich im Anfang des vorigen Jahrhunderts in ihren Hauptprinzipien durch Chevreul, den Nestor unter den Chemikern, in seinem

großen Lebenswerke: „*Recherches Chimiques sur les corps gras d'origine animale*“¹⁾), und durch Berthelot aufgeklärt worden. Chevreul erkannte die Fette als einfache Verbindungen von hochmolekularen Fettsäuren, wie Stearinsäure, Ölsäure, Margarinsäure, Palmitinsäure usw. mit Glycerin, nachdem übrigens schon Geoffroy 1756 aus der Seife durch Mineralsäure Fettsäure, und Scheele 1786 beim Kochen von Olivenöl mit Bleiglätte das Glycerin entdeckt hatte. Freilich hatten diese Forscher nicht etwa den erst von Chevreul aufgeklärten wichtigen Prozeß der Seifenbildung klar erkannt.

Wir könnten die Arbeitsweise Chevreuls, der die Fette verseift und so Säure und Glycerin abschied, mit dem modernen Ausdruck „Abbau der Fette“ bezeichnen, dem bald Berthelot in der Mitte des vorigen Jahrhunderts in seiner *Chimie synthétique organique* die Synthese vieler Fettester folgen ließ. Die synthetische Methode Berthelots ist gleichfalls eine sehr einfache, er schmilzt die aus den Fetten abgeschiedenen Fettsäuren und Glycerin im Ölbad, bei hohen Temperaturen, 180—220°, zusammen, und da die Reaktion umkehrbar ist, sind natürlich seine Ausbeuten geringe.

Vergleichen wir nun die Einwirkung der Laugen auf die verhältnismäßig leicht zugänglichen Moleküle der Fettkomponenten mit der Erforschung der oben erwähnten nicht fettartigen Körper, nämlich der natürlichen Farbstoffe, des Zuckers und der Alkaloide, oder gar mit denjenigen der jetzt bearbeiteten Eiweißstoffe und des Kautschuks, so ist es begreiflich, daß in der geschichtlichen Entwicklung der organischen Synthese die Fette mit an erster Stelle, die Eiweißstoffe an allerletzter Stelle stehen. Gegenüber den verhältnismäßig einfachen Methoden des Abbaues und Aufbaues bei den Chevreulschen und Berthelotschen Arbeiten, erforderte die Aufklärung der oben genannten, zum Vergleich herangezogenen nicht fettartigen Körperklassen, fortschreitend immer schwierigere chemische Einwirkungen auf die zu erforschenden Moleküle. Weil aber gerade aus diesen Konstitutionserforschungen in überraschend schneller Auseinanderfolge fast alle modernen chemisch organischen Arbeitsmethoden, z. B. die Oxydations- und die Reduktionsmethoden, die Verestierung, die Hydrolyse, die Sulfurierung, Nitrierung, Amidierung usw. hervorgingen und die gesamte organische Technik der Farben, pharmazeutischer Stoffe usw. befruchteten, war es begreiflich, daß nach den grundlegenden Arbeiten Chevreuls und Berthelots über die Fette das Interesse der Fachwelt für die Fettchemie etwas erlahmte und sich fruchtbaren Gebieten zuwandte. Meine Aufgabe soll es nun heute sein, Ihnen zu zeigen, daß trotz der geschilderten, für die Fettchemie allerdings ungünstigen Sachlage das unwillkürlich sich überall betätigende Prinzip der Fortbildung die Arbeiten der Fettchemie, sowohl in theoretischer wie in analytischer und technologischer Hinsicht in den letzten Jahrzehnten dennoch merklich beeinflußt hat.

¹⁾ Paris 1813—1815; Neuauflage 1889.

1. Theoretische Fragen der Fettchemie.

Aufbau des Moleküls der Glyceride. Gemischte Glyceride.

Die Fette sind bekanntlich als Auflösungen verschiedener Fettsäureglycerinester ineinander aufzufassen. Die Ansichten Chevreuls, Berthelots und deren unmittelbarer Nachfolger über den Aufbau des Fettmoleküls haben insofern seit einigen Jahren schon eine gewisse Erweiterung erfahren, als nach den neueren Forschungen bei den einzelnen Bestandteilen der Fette nicht das Glycerin immer an drei Moleküle derselben Fettsäure, sondern anscheinend doch häufiger an verschiedene Fettsäuren gleichzeitig gebunden ist, wie dies übrigens Berthelot wenigstens schon vorahnend angedeutet hat. Während man z. B. früher die nicht trocknenden Fette als Gemische von Tripalmitin, Tristearin und Triolein betrachtete, hat man heute in verschiedenen Fetten die Anwesenheit von Oleodistearin, Oleopalmitostearin, Oleodipalmitin, Palmitodiolein usw. festgestellt²⁾. Wie ich schon bei früherer Gelegenheit andeutete, sind erst durch die Gegenwart gemischter, leicht schmelzender Glyceride die niedrigen Erstarrungspunkte verschiedener flüssiger Fette, welche bis 20% und darüber hochschmelzende Säuren, Palmitinsäure, Stearinsäure usw. enthalten, zu erklären. Tripalmitin schmilzt bei 65°, Tristearin bei 71°. Würden diese Stoffe in flüssigen Ölen von der Art des Olivenöls, z. B. in der Menge vorkommen, wie es der Prozentmenge von Palmitinsäure usw. entspricht, so müßten die Öle natürlich schon bei Zimmerwärme erstarrt sein.

Zur Erkennung der sogenannten gemischten Glyceride in flüssigen Fetten mußten neue Abscheidungswege gefunden werden, da man bei den früheren Verfahren der unmittelbaren Verseifung der Fette die gemischte Anlagerung der Fettsäuren an das Glycerin natürlich zerstörte. Die Abscheidung fester, gemischter Glyceride aus festen Fetten macht, wie Heise am Mkanifett zuerst gezeigt hat, verhältnismäßig wenig Schwierigkeiten, und Fritzweiler, Klimont, Kreis und Hafner haben bald darauf auch bei analoger Arbeitsweise in anderen festen Fetten, nämlich aus der Kakaobutter und Schweinefett durch häufiges Umkristallisieren aus Ätheralkohol oder Aceton usw. gemischte Glyceride erhalten können.

Für die Abscheidung der sehr leicht schmelzenden gemischten Glyceride aus flüssigen Fetten hat sich die von mir und M. Stange benutzte Abkühlung der ätherischen Lösung der Öle auf sehr tiefe Temperatur, z. B. -40°, mittels Kohlensäure im Alkoholbad bewährt. Ich würde es für wünschenswert und sehr aussichtsreich halten, wenn dieses allerdings etwas mühselige Verfahren von anderen Autoren bei noch nicht näher untersuchten flüssigen Fetten angewendet würde, um ähnliche neue Einblicke in den Aufbau dieser Fette zu erhalten, wie es uns beim Olivenöl gelungen ist.

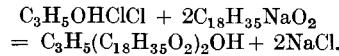
²⁾ Blyth und Robertson, Heise, Henriques und Künne, Holde und Stange, Fritzweiler, Klimont (siehe Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette 1905, S. 266).

Di- und Monoglyceride.

Durch einen vereinzelten Befund von Reimer und Will³⁾ im Jahr 1886 war festgestellt, daß aus altem Rüböl sich ein festes Diglycerid, Dierucein, ausgeschieden hatte, bei dem also nur 2 Hydroxyle des Glycerins durch einen Säurerest ersetzt, das dritte Hydroxyl aber disponibel ist. Dieser Befund, der bisher allerdings an keinem anderen Fett bestätigt worden ist, läßt Lewkowitsch auch heute noch an der Annahme festhalten, daß Mono- und Diglyceride als Produkte stufenweiser hydrolytischer Verseifung in ranzigen Fetten vorkommen dürften. Es wäre deshalb gleichzeitig für die Theorie des Verseifungsprozesses, die ich später noch kurz berühren werde, wichtig, nach solchen Di- und Monoglyceriden in den Fetten zu forschen. Derartige Versuche sind inzwischen von J. Marcusson, z. B. auch an Produkten der langsam vor sich gehenden enzymatischen Fettspaltung durch Rizinussamen, in Angriff genommen. Ein kurzer Bericht über das hierbei eingeschlagene Untersuchungsverfahren wird demnächst veröffentlicht werden.

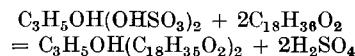
Synthese der Fette.

Haben so, wie Sie sehen, die Untersuchungen über die Konstitution des Fettmoleküls durch neue Abscheidungsmethoden neue Erkenntnisse gezeitigt, so hat es auch nicht an weiteren synthetischen Methoden zum Aufbau des Fettmoleküls gefehlt. Guth⁴⁾ z. B. und später F. Krafft, der gleichzeitig die Reindarstellung von Fettglyceriden durch Vakuumdestillation bis zum Tripalmitin lehrte⁵⁾, stellen Glyceride durch Erhitzen von Chlorhydrinen und Alkalosalzen der Fettsäuren im zugeschmolzenen Rohr dar, entsprechend folgender Umsetzungsumformel:



Da sich nach dem Guthschen Verfahren ölsäurehaltige gemischte Glyceride nicht herstellen ließen, haben Kreis und Hafner anlehnd an Berthelots und Scheij's Vorschrift zur Darstellung von Oleodistearin direkt Distearin mit Ölsäure unter verminderter Druck im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt⁶⁾. Die in Gemeinschaft mit H. Schläuter von mir vorgenommene Nachprüfung dieses Verfahrens ergab eine sehr geringe Ausbeute von dem ins Auge gefaßten Endprodukt Oleodistearin, so daß auch hier Aufgaben für weitere Versuche vorliegen, welche die so wichtige Vergleichung der natürlich gefundenen und künstlich hergestellten gemischten Glyceride ermöglichen sollen.

Endlich ist im vorigen Jahre eine interessante Synthese von Fettsäurediglyceriden von A. Grün⁷⁾ dadurch bewerkstelligt worden, daß er Glycerindisulfidsäure oder deren Chlorhydrine mit Lösungen von Fettsäuren in konz. Schwefelsäure erhitze:



³⁾ Berl. Berichte 19, 3320 (1886).

⁴⁾ Z. f. Biologie 44, N. F. 26, I, 85 (1902).

⁵⁾ Berl. Berichte 36, 4339 (1903).

⁶⁾ Berl. Berichte 36, 1124 (1903).

⁷⁾ Berl. Berichte 38, 2284 (1905).

Da die Reaktion umkehrbar ist, konnte die Ausbeute nur auf 70—80% gesteigert werden.

Natur der Fettsäuren.

Haben wir gesehen, daß bezüglich der Anordnung des Hauptfettmoleküls die Neuzeit wesentliche Erweiterungen und Berichtigungen der Chevreul'schen und Berthelot'schen Befunde gebracht hat, so gilt dies auch in mancher Beziehung bezüglich der Hauptunterkomponenten der Fette, der Fettsäuren.

Feste Fettsäuren.

Die Chevreul zur Verfügung stehende Methode zur Trennung verschiedener Fettsäuren bestand im Umkristallisieren aus Alkohol und anderen Lösungsmitteln. Diese Methode läßt im Stich, wenn man z. B. eutektische Gemische von Palmitinsäure und Stearinsäure in Händen hat und diese beim Umkristallisieren mit immer wieder fast gleichem Schmelzpunkt, z. B. 54—55°, und fast gleichem Molekulargewicht erscheinen. So fand Chevreul die Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ im Menschenfett an Stelle des wirklich vorhandenen molekularen Gemisches von Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, als welches später Heintz durch die von ihm 1855 eingeführte fraktionierte Fällungsmethode mittels Metallacetaten die vermeintliche Margarinsäure kennzeichnete.

Nunmehr hatte das Gesetz wiederum Gültigkeit, daß die natürlich vorkommenden Fettsäuren nur solche mit paarer Kohlenstoffatomzahl sind, eine Eigentümlichkeit, die wohl auf viele der sonstigen natürlichen organischen Stoffe zutrifft, nämlich Zucker, Zellulose, Weinsäure, Äpfelsäure, Alkohol usw. 40 Jahre, nachdem Heintz die Margarinsäure aus der Reihe der natürlichen Fettsäuren gestrichen hatte, wurden von verschiedenen Forschern, zuerst von Gérard, später von Nördlinger u. a. wiederum Margarinsäuren der Formel $C_{17}H_{34}O_2$, unter Anwendung des Heintz'schen fraktionsverfahrens, gefunden, und ich selbst glaubte im Verein mit M. Stange vor etwa 5 Jahren einer solchen Säure in dem gemischten, bei +30° schmelzenden Glycerid des Olivenöls auf der Spur zu sein, als wir die Säure dieses Glycerids nach dem Heintz'schen Verfahren zu zerlegen suchten, und immer wieder annähernd gleich hoch schmelzende Säuren vom Molekulargewicht der Margarinsäure (270) fanden. Ich konnte aber später, den in mir aufgetauchten Zweifeln nachgehend, unter Mitwirkung meiner Kollegen L. Ubbelohde und J. Marcusson, zeigen, daß die Heintz'sche Fraktionierung bei mehr als 2 Säurekomponenten zu Trugschlüssen führt, und daß sowohl die vermeintliche Margarinsäure des Olivenöls, wie alle anderen schon als sicher angenommenen natürlichen Säuren dieser Zusammensetzung aus mehreren, und zwar mindestens 3—4 festen Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl bestanden. Somit wurden erst 50 Jahre nach Einführung der fraktionsverfahrens Fällung durch Heintz die wirklichen Grenzen der Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens erkannt, und das Gesetz der paaren Atomzahl wurde für die natürlichen Fettsäuren von neuem bestätigt.

Meine weiteren Bemühungen, diese Arbeiten auf andere neuerdings bekannt gewordene Säuren von unpaarer Kohlenstoffatomzahl, nämlich Isocetosäure $C_{15}H_{30}O_2$ aus Curcasöl, Hyänasäure $C_{25}H_{50}O_2$ aus den Analdrüsentaschen von Hyäna striata und Psyllostearinsäure, $C_{33}H_{66}O_2$, auszudehnen, scheiterten an der Unzugänglichkeit des Materials. Ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, daß auch diese Säuren sich als zusammengesetzt erweisen werden.

Als wichtigstes positives Ergebnis meiner Untersuchungen über die vermeintlichen Margarinsäuren in verschiedenen Fetten ist ferner der Befund hervorzuheben, daß feste Säuren von sehr hohem Molekulargewicht, wie Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, usw. doch weit mehr in den Fetten verbreitet sind, als man dies bisher annahm, und daß eine Revision der Zusammensetzung vieler Fette hiernach sehr erwünscht ist. Andererseits ist es ein Aufgabe von größter Wichtigkeit, nachdem sich das Heintz'sche Verfahren als unzulänglich zur praktisch durchführbaren Trennung mehrerer Fettsäuren erwiesen hat, ein der Anforderung an Handlichkeit genügendes Verfahren zur Trennung von mehr als 2 hochmolekularen Säuren aufzufinden.

Nicht uninteressant ist es aber, unter dem Gesichtspunkt obiger Feststellungen auch die Untersuchungen von Henriques⁸⁾ und Lewkowitz⁹⁾ über die Formel der im Bienenwachs vorkommenden Cerotinsäure, $C_{20}H_{54}O_2$, und die neuesten Feststellungen von Lahry¹⁰⁾ sowie von Farhion über die Abietinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, zu betrachten. Für beide Säuren sind bezeichnenderweise die Formeln mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl von den genannten Forschern endgültig als unzutreffend verlassen worden.

Flüssige Fettsäuren.

Haben sich nun die festen Säuren der Fette vorwiegend als Angehörige der Paraffinreihe erwiesen, so gehören die flüssigen Säuren der Fette wie Ölsäure, Linolsäure usw. der ungesättigten Reihe an, aber es liegt noch ein ziemliches Dunkel über der Konstitution der meisten ungesättigten Säuren, insbesondere der Linol-, Linolensäuren, und der stark ungesättigten Tranfettsäuren, deren Untersuchung Farhion schon vor längerer Zeit in Angriff genommen hatte. Genauer erforscht ist die Konstitution der Ölsäure und der dieser stereoisomeren Elaidinsäure, die Doppelbindung liegt hier in der Mitte der Kohlenstoffkette, ebenso bei Erukasäure und der stereoisomeren Brassidinsäure, wie aus den Arbeiten von Baruch hervorgeht.

Nachdem die Oxydation der Ölsäure und der ihr isomeren Elaidinsäure in alkalischer und in saurer Lösung durch Saytzeff¹⁰⁾ und Albitzky¹¹⁾ zwei verschiedene, der Konstitution des Ausgangsproduktes entsprechende Dioxy säuren ergeben hatten, und schon Anfang der 80er Jahre Hazura die alkalische Saytzeff'sche Oxydation erfolgreich zur Unterscheidung von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure angewendet hatte, habe

⁸⁾ Diese Z. 10, 366 (1897).

⁹⁾ Diese Z. 18, 1739 (1905).

¹⁰⁾ J. prakt. Chem. (2) 34, 304 und 315.

¹¹⁾ Berl. Berichte 33, 2909 (1900).

ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit J. M a r -
c u s s o n auch die Frage der Oxydation ungesättigter Fettsäuren, und zwar zunächst der Ölsäure, mittels Permanganat in nahezu neutraler Lösung in Angriff genommen. Wir stellten als Oxydationsprodukt eine Ketooxystearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COCHO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ fest, welche als Hydrazon und Semicarbazone gekennzeichnet wurde, während die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig die Stearoxyäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COCO}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, ergab, welche auch auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation der Stearolsäure schon früher erhalten worden war. Inzwischen haben wir bei neutraler Oxydation von Elaidinsäure die analoge isomere Oxyketosäure und die der Dioxystearinsäure isomere Dioxystearidinsäure als Nebenprodukt erhalten, und auch die Erukasäure (aus Rüböl), $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, gab ganz analog als Hauptoxydationsprodukt eine Ketoxybehensäure, deren Untersuchung samt derjenigen der Nebenprodukte der Oxydation noch aussteht.

Wir sehen hiernach, daß die Oxydation in neutrale Lösung mit Permanganat wesentlich anders, und zwar eingreifender verläuft, als in stark alkalischer oder schwefelsaurer Lösung, in denen als Hauptprodukt Dioxystearinsäuren, Ketosäuren aber überhaupt nicht entstehen.

A b b a u v o n u n g e s ä t t i g t e n F e t t - s ä u r e n d u r c h O z o n .

Nicht unerwähnt sei, daß die von Harries beim Kautschuk so erfolgreich angewendete Abbaumethode durch Ozonisieren neuerdings von E. Molinari und E. Loncini¹²⁾ erfolgreich zur Konstitutionsbestimmung bei Ölsäure und Linolsäure benutzt worden ist. Es liegt nun sehr nahe, dieses Verfahren nicht nur bei anderen ungesättigten Fettsäuren, z. B. Fettsäuren von Tränen, sondern auch unmittelbar bei Glyceriden anzuwenden, bei denen die doppelten Bindungen gleichfalls auf das Ozon reagieren, und demnach Mittel zur Unterscheidung der Abtrennung der Glyceride darbieten werden.

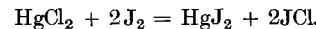
C h l o r j o d a n l a g e r u n g a n u n g e s ä t - t i g t e B i n d u n g e n .

Zur Aufklärung des Aufbaues gemischter Glyceride hatte Henriques als erster das Chlorjodadditionsprodukt untersucht, das er durch Einwirkung der Hübelschen Jodlösung auf das in Chloroform gelöste Fett erhalten hatte. Nach meinen an den festen gemischten Glyceriden des Olivenöls gemachten neueren Erfahrungen sind die Chlor- und Jodbestimmungen in diesen Chlorjodprodukten als Beweis für die einheitliche Natur solcher Glyceride mit Vorsicht aufzunehmen, weil einerseits das Chlorjod in der Hübelschen Lösung sich nicht theoretisch an die Doppelbindung anlagert, und noch leicht Nebenreaktionen entstehen¹³⁾, andererseits auch wegen der Neigung der Glyceride, wie eutektische Gemische aneinander zu haften, leicht irrite Schlüsse bezüglich der einheitlichen Zusammensetzung aus den Chlorjodadditionsprodukten

gezogen werden können. Hafner¹⁴⁾ hat die Be funde an gemischten Glyceriden, welche Hansen im Rinder- und Hammeltalg festgestellt hat, auf derartige zusammenhaftende Gemische einfacher Glyceride zurückführen können. Das von ihm selbst im Schweinefett aufgefundene Heptadecylstearin dürfte allerdings auch kein Individuum, sondern ein Gemisch verschiedener Glyceride sein, die äußerst fest aneinander haften und zufällig auf die einheitliche Formel des Heptadecylstearins stimmen.

2. A n a l y t i s c h e F o r t s c h r i t t e . J o d z a h l .

Die Frage der Chlorjodprodukte führt über zu einer der wichtigsten analytischen Konstanten der Fettchemie, der Bestimmung der Jodzahl und zu den pharmazeutisch-technischen Jodfettpräparaten. J. Ephraim war der erste, welcher wegen der von ihm erkannten Wechselwirkung von Quecksilberchlorid und Jod in der Hübelschen Lösung unmittelbar vorschlug, das bei dieser Wechselwirkung entstehende Chlorjod direkt als Halogenüberträger zu benutzen.



Da die von ihm vorgeschlagene Chlorjodlösung nicht genügend haltbar war, hat Wijs später eine Lösung von Chlorjod in Eisessig vorgeschlagen, welche ein wesentlich kürzeres Arbeiten als die alte Hübelsche Lösung gestattet und sich deshalb schon vielfach in der Technik und im Laboratorium eingeführt hat. Ich glaube, daß eine weitere Verbreitung dieses Verfahrens nur nützlich sein kann.

Gibt die Jodzahl ein gewisses Maß für die Menge und die Art der ungesättigten Säuren in einem Öl, so gibt die von Benedit in die Fettanalyse eingeführte Acetylzahl, bestimmt nach dem Vorschlag von Lewkowitsch nach der sog. Destillations- oder Filtrationsmethode ein Maß für den Gehalt an Oxysäuren, die Verseifungszahl einen Ausdruck für das Verseifungssäquivalent. Bemerkenswerte Neuerungen sind in der Bestimmung dieser Zahl und der sonstigen sog. quantitativen Konstanten der Fette nicht zu verzeichnen.

N a c h w e i s v o n p f l a n z l i c h e m F e t t i n t i e r i s c h e m F e t t u n d u m g e k e h r t . P h y t o s t e r i n u n d C h o l e s t e r i n .

Die Frage der Jodzahlbestimmung der Fette veranlaßt mich, ein sehr wichtiges Gebiet der Fettanalyse zu berühren, bei welchem die Bestimmung der Jodzahl versagt. Sie wissen, daß wir mittels der Jodzahl halbtrocknende und trocknende Öle wenigstens annähernd in den nichttrocknenden, vorzugsweise Olein neben festen Säuren enthaltenden pflanzlichen Ölen nachweisen können. Alle trocknenden Öle, auch Träne, absorbieren wegen ihres hohen Gehaltes an stark ungesättigten Säuren erheblich mehr Jod als nichttrocknende Fette. Aber in einer Reihe von Fällen gestatten weder die Jodzahl, noch die übrigen sog. Konstanten der Fette, wie Verseifungszahl, Acetylzahl usw., oder irgendwelche Farbenreaktionen, pflanzliches Fett in tierischem Fett oder umgekehrt tierisches in pflanzlichem Fett nachzuweisen.

¹²⁾ Chem.-Ztg. 29, 715 (1905).

¹³⁾ C. Liebermann, Berl. Berichte 24, 4117 (1891).

¹⁴⁾ Inauguraldissertation, Karlsruhe 1904.

Der erstere Nachweis kann nur durch die zuerst von Salkowski¹⁵⁾ 1887 in die Fettchemie eingeführte, oft allerdings sehr mühselige auszuführende Prüfung auf Phytosterin erbracht werden. Salkowski's grundlegender Befund bestand darin, daß alle pflanzlichen Fette kleine Mengen (0,2—1%) eines zwischen 132 und 136° (unk.) schmelzenden höheren Alkohols, des sog. Phytosterins $C_{27}H_{44}O$, alle tierischen Fette aber das dem Phytosterin isomere Cholesterin vom F. 145—146,5° (unk.) enthalten. Beide Stoffe unterscheiden sich außer durch Schmelzpunkt auch besonders durch Kristallform, indem Cholesterin in dünnen Täfelchen von rhombischem Umriß, Phytosterin in dünnen prismenartigen, oben abgedachten Nadelchen kristallisiert. Durch diese Unterschiede lassen sich bis zu 10% pflanzlicher Fette in tierischem Fett nachweisen, da die Phytosterinformen bei Gegenwart größerer Mengen pflanzlichen Fettes entweder ganz vorherrschen oder bei kleinen Mengen pflanzlicher Öle noch in dem kristallisierten Gemisch der Alkohole unter dem Mikroskop zu erkennen ist. Einen bedeutenden Fortschritt hat nun im Jahre 1898 bezüglich der Phytosterinprobe A. Bömer¹⁶⁾ erzielt; er fand, daß die Acetate beider isomerer Alkohole sich durch ihre Löslichkeit in gewöhnlichen Alkohol und ihren Schmelzpunkt so unterscheiden, daß man nunmehr pflanzliches Fett in tierischem Fett bis zu 1% herab nachweisen konnte. Phytosterinacetat schmilzt nämlich je nach Herkunft des Phytosterins zwischen 125,6 und 137° (korrig.), Cholesterinacetat zwischen 114,3 und 114,8° (korrig.), ersteres kristallisiert aus alkoholischer Lösung leicht aus und erhöht den Schmelzpunkt des Cholesterins.

Leider gestattet weder die Bömer'sche Methode noch die ältere Salkowski'sche, tierisches Fett in pflanzlichem Fett, außer bei ganz großen Zusätzen des ersten nachzuweisen, weil die großen Schwankungen im Schmelzpunkte der verschiedenen Phytosterine und ihrer Acetate, und der Umstand, daß Mischungen von Phytosterin und selbst ziemlich beträchtlichen Mengen Cholesterin isomorphe Mischkristalle von der Form des Phytosterins bilden, die Erkennung des Cholesterins neben Phytosterin erst bei Anwesenheit ganz bedeutender Cholesterinmengen ermöglichen.

Ich habe mich deshalb seit längerer Zeit mit der vorliegenden noch ungelösten Frage beschäftigt und hoffe nach vielen Mißerfolgen, die in der chemischen Ähnlichkeit von Cholesterin und Phytosterin begründet sind, dennoch der Lösung dieser Frage näher gekommen zu sein.

Eine vor 2 Jahren von C. Neuberg¹⁷⁾ vorgeschlagene Reaktion zum Nachweis von Cholesterin, welches im Gegensatz zum Phytosterin in alkoholischer Lösung mit Methylfurfurol und konz. Schwefelsäure Himbeerrotfärbung geben soll, erwies sich bei der Nachprüfung, wie auch jetzt Neuberg¹⁸⁾ selbst feststellt, deshalb als unzulässig, weil manche Phytosterine dieselbe Reaktion geben.

¹⁵⁾ Z. anal. Chem. **36**, 557 (1887).

¹⁶⁾ Z. f. Nahr.- u. Genussm. **3**, 21, 81, 532 (1898).

¹⁷⁾ Salkowski-Festschrift 1904, S. 279.

¹⁸⁾ Z. physiol. Chem. **47**, 335 (1906).

Ich wandte mich nun in Gemeinschaft mit K. Schäfer einer kürzlich von Windaus¹⁹⁾ beschriebenen Reaktion zu, nach welcher Cholesterin, in Ätherlösung mit Eisessig und Brom behandelt, nach einigen Minuten ein gut kristallinisches Dibromid geben soll, während Phytosterin die Reaktion nicht gibt. Die Beobachtung von Windaus ist an sich richtig, trifft aber leider für Cholesterin in Mischung mit Phytosterin nur bei Gegenwart sehr großer Mengen des ersten zu. Versuche, bessere Aussäufungen des Cholesterindibromids durch Abkühlung der Lösung oder sonstige Veränderung der Fällungsverhältnisse zu erhalten, haben noch nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt. Nach

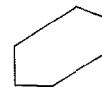


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

noch weiteren vergeblichen Versuchen an anderen Derivaten des Cholesterins wählte ich schließlich den Cholesteryläther und den bisher noch nicht bekannten Phytosteryläther, $(C_{27}H_{43})_2O$, als Angriffsmaterial. Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß der Cholesteryläther, erhalten wie der Phytosteryläther durch Erhitzen der Alkohole mit entwässertem Kupfersulfat, in schönen, leicht miteinander verfilzenden Nadeln und Büscheln (Fig. 4 u. 5), der Phytosteryläther in phytosterinähnlichen abgedachten, manchmal auch cholesterinähnlich oder sogar in ganz cholesterinartigen Plättchen von rhombischem Umriß (Fig. 1—3) kristallisiert und daß diese Kristallisationsunterschiede sich in der Tat unter bestimmten Fällungsbedingungen, nämlich in Benzolösung durch Alkohol nicht zu geringe



Fig. 4.

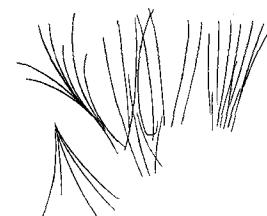


Fig. 5.

Cholesterinmengen z. B. 30% gut erkennen ließen. (Neuere Versuche in Choroformlösung ergaben noch bessere Resultate.) Es ist weiteren Untersuchungen vorbehalten, festzustellen, ob und inwiefern sich dieser Befund zum Nachweis von tierischem Fett in pflanzlichem Fett verwerten lassen.

3. Technologische Fragen.

In der Fetttechnologie sind bis in die neueste Zeit hinein nicht unbedeutende Fortschritte gemacht worden.

Enzymatische Fettspaltung.

Sie wissen, daß vor 4 Jahren die Aufmerksamkeit weiterer Kreise im höchsten Grade durch die schöne technisch und wissenschaftlich gleich interessante Entdeckung der enzymatischen Fettspaltung

¹⁹⁾ Berl. Berichte **39**, 518 (1906).

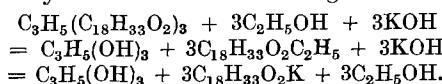
von Connstein, Hoyer und Wartenberg²⁰⁾ erregt wurde. Diese Fettspaltung, bei welcher die geheimnisvolle Kraft enzymatisch wirkender Stoffe die Arbeit der Kohle übernimmt, und die Abnutzung von Apparaten wegen der niedrigen Arbeitstemperatur vermieden wird, ist jetzt, abgesehen von der Kerzenindustrie, bereits in eine Reihe von Fettindustrien im In- und Ausland eingeführt, bei denen neben den bereits erwähnten Vorzügen die Gewinnung heller Fettsäuren für Textilzwecke, Seifenfabrikation usw. lockt.

In die Kerzenfabrikation hat sich das neue Verfahren deshalb noch nicht eingeführt, weil es nicht so weitgehend und nicht in so kurzer Zeit, nämlich 6—8 Stunden, wie dies in den Autoklavnen der Kerzenfabrikation geschieht, das Fett spalten läßt. Es ist aber dadurch wesentlich vervollkommen worden, daß statt des Rizinussamens unmittelbar ein das Enzym enthaltender konzentrierter Extrakt dieses Samens zur Fettspaltung benutzt wird. Und auf die Vervollkommenung dieses Extraktes, insbesondere auch im Sinne einer noch weitergehenden Fettspaltung, werden die Bemühungen der Technik gerichtet sein. So können sich dieser Entdeckung, welche bekanntlich eine große Fülle von experimentellen Arbeiten anderer Autoren angeregt hat, immerhin noch recht lohnende Aufgaben anschließen.

Auch die Arbeiten über die Theorie der Verseifung, welche oben bereits bei Besprechung des Dieruceins berührt wurde, haben durch die enzymatische Fettspaltung, deren Verlauf ein sehr langsamer ist, neue Anregung erhalten.

Ich bin, wie ich schon oben andeutete, der Ansicht, daß die Gegenwart von Di- und Monoglyceriden, abgesehen von dem vor 20 Jahren mitgeteilten Einzelbefund von Reimer und Will, bis jetzt noch nicht klar erwiesen ist, und glaube mit Balbiani²¹⁾ und Fantozzi²²⁾, daß die positiv bestimmte Ansicht, welche Lewkowitz über den stufenweisen Verlauf der Verseifung äußert, keineswegs einwandfrei durch seine titrimetrischen Versuche über acetylierte partiell verseifte Fette gestützt ist. Diese Versuche sind ohnehin nicht wie diejenigen Balbiani's und Fantozzi's an einheitlichen Individuen, sondern an ungereinigten Fetten angestellt, in denen außer den vermuteten Di- und Monoglyceriden gewöhnliche Fettsäuren, Oxsäuren usw. vorhanden sein können. Schon deshalb und auch aus anderen Gründen können die von Lewkowitz erhaltenen Hehner- und Acetylzahlen der partiell verseiften Proben in vielen Fällen nicht für die von ihm angenommene stufenweise Verseifung ausgelegt werden.

Entgegen der von Geitel und Lewkowitz vertretenen Ansicht stufenweiser Verseifung tritt in alkoholischer Lösung der Fette, wie Henriques uns zweifelhaft nachgewiesen hat, Bildung von Äthylestern ein, welche durch weitere Hydrolyse in fettsaure Salze übergeführt werden.



²⁰⁾ Berl. Berichte 35, 3988 (1902).

²¹⁾ Berl. Berichte 36, 1571 (1903).

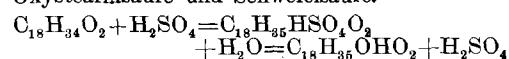
²²⁾ Wiener Monatshefte 25, 919 (1904).

Henriques hat bereits, allerdings mit negativem Erfolg, versucht, eine pharmazeutische Verwendung dieser Äthylester anzuregen. Ich gestatte mir, einige Proben von solchen Estern, die einen sehr angenehmen Geruch besitzen, umherzureichen. Bis jetzt hat man noch keine geeignete Verwendung dieser angenehm riechenden Präparate gefunden, die sich sicher in großen Mengen aus Abfallfettsäuren von Tranen, Knochenfetten usw. gewinnen ließen.

Herstellung fester Fettsäuren.

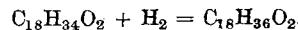
Ich wende mich nun noch kurz einem seit 2 Jahrzehnten lebhaft verfolgten Problem der Fetttechnik zu, der Überführung von flüssigen in feste Fettsäuren, welch letztere bekanntlich einen wesentlich höheren Wert haben als flüssige Säuren, weil sie zur Kerzenfabrikation Verwendung finden können.

Die wichtigste Reaktion, welche für diese Überführung bisher benutzt wurde, bestand in der Behandlung der flüssigen Säuren mit konz. Schwefelsäure, dem sog. Anäthen, wobei die Ölsäure gemäß nachfolgender Formel in Sulfostearinsäure übergeführt wurde, und in der hydrolytischen Umwandlung letzterer Säure durch Kochen mit Wasser in Oxystearinsäure und Schwefelsäure.



Dieser Prozeß wird schon lange in vielen Kerzenfabriken zur Erhöhung der Ausbeute an festen Säuren benutzt, wobei die erhaltenen dunkel gefärbten Säuren zur Aufhellung destilliert werden müssen. Eine interessante Abart dieses Prozesses betrifft das vor kurzem erteilte Sandberg'sche Patent, bei welchem durch gemäßigte (unter Eiskühlung bei 10—32°) Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf übelriechenden Tran und Destillation der erhaltenen Fettsäure mit Wasserdampf helle feste, zur Seifen- und Kerzenfabrikation geeignete Fettsäuren erhalten werden, deren Geruch in keiner Weise mehr an Tran erinnert, ebenso wenig wie der Geruch der aus diesen Fettsäuren hergestellten harten Natronseifen, wie ich mich an eigenen Versuchen überzeugte. Nach einem etwa 10 Jahre alten Patent von Mangier, Tissier und Bangier wird die Einwirkung der Schwefelsäure auf Ölsäure im Autoklaven durch gleichzeitige Einwirkung von Druck und Elektrizität unterstützt.

Da naturgemäß bei der Behandlung der Fette mit konz. Schwefelsäure starke Nebenreaktionen eintreten, hat man versucht, direkt unter Wasserstoffaddition Ölsäure zu Stearinsäure zu reduzieren:



Ein auf dieser Reaktion beruhendes Verfahren ist W. Normann vor einigen Jahren patentiert worden; der Patentinhaber bewirkt die Reduktion der Ölsäure durch Wasserstoff, indem er nach dem Vorgang Sabatiers fein verteiltes Nickel als Kontaktsubstanz verwendet. Nach einem anderen Verfahren von de Hemptinne sucht man den gleichen Effekt dadurch zu erreichen, daß man elektrische Glimmentladung in einer Wasserstoffatmosphäre auf herabrieselnde, fein verteilte Ölsäureschichten wirken lässt.

In die Praxis Eingang gefunden haben bisher meines Wissens nur die Anätzungsverfahren mittels Schwefelsäure, weil bei diesen die Wirtschaftlichkeit durch die tatsächlich erzielte gute Ausbeute an festen Säuren erwiesen ist.

Faktis, Jodfette.

Erinnern möchte ich hier noch kurz an die große Verwendung, welche Öle, insbesondere Rüböl, Leinöle usw. zur Herstellung von Kautschuksurrogaten, Firnissen usw. haben, ferner an die jodierten Fette, welche, wie Ihnen bekannt sein dürfte, in der Medizin ein hervorragendes therapeutisches Interesse als Mittel gegen luetische Erkrankungen gewonnen haben. An erster Stelle stehen hier die chlorfreien, durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Fette und Fettsäuren erhaltenen Additionsprodukte, z. B. das Merck'sche Jodipin und das neuerdings von E. Fischer und Mehrling durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Erukasäure erhaltene Sajodin, eine Jodbehen-säure bzw. deren Kalksalz.

M. H.! Es war mir natürlich nicht möglich, in dem Rahmen des heutigen Vortrags ausführlicher auf verschiedene Gebiete der Fettchemie und Fettechnologie einzugehen. Ich bitte Sie daher, mit der kleinen Übersicht, die ich Ihnen heute dargeboten habe, vorlieb nehmen zu wollen.

Essig, sein hygienischer Wert und die Methoden der Unterscheidung des Alkoholessigs von der Essigessenzlösung.

Aus dem chemisch-bakteriologischen Laboratorium von Dr. S. Serkowski in Lodz.

Von EUGEN SCHMIDT.

(Eingeg. d. 12./12. 1905.)

Wir haben im Handel zwei verschiedene Essigsorten: die erste ein Fermentationsprodukt des Alkohols, die zweite eine wässrige Lösung von Essigsäure. Welche von den beiden Sorten mehr den hygienischen Forderungen entspricht, ist bis jetzt unentschieden. Weder die Angaben aus der laufenden Literatur, noch die Berichte aus verschiedenen Laboratorien, noch endlich die hiesige und ausländischen Gesetzgebungen bringen in dieser Hinsicht eine Aufklärung.

Bei dieser Arbeit habe ich mir zwei Grundfragen gestellt: Welche Essigsorte soll man vom hygienischen Standpunkte aus vorziehen, und welche Methode ist die beste zur Unterscheidung der beiden Sorten voneinander?

In der Literatur finden wir 5 Methoden der Unterscheidung des Naturressigs von der Essigessenzlösung. Die erste von Caseuneve und Cotton von 1902 beruht auf der Entfärbung von 100 ccm 0,1%iger KMnO_4 -Lösung durch 10 ccm Essig. Die Entfärbung soll nur dann stattfinden, wenn der Essig empyreumatische Stoffe enthält, was bei dem Essig aus Essigessenz der Fall ist, wenn die-

selbe schlecht gereinigt war. Diese Methode ist sehr unzuverlässig, wie man sich sehr leicht durch Versuche überzeugen kann.

Die zweite Methode beruht auf mikroskopischem Nachweise der Essigpilze und gibt nur dann positive Resultate, wenn der Essig schlecht filtriert war.

3. Rothenbachs Methode. Dieser Autor¹⁾ hat unlängst folgende Unterscheidungsmethoden des natürlichen Essigs von anderen beschrieben: 50 ccm Essig werden mit 20—30 ccm reinem, alkoholfreiem Chloroform geschüttelt; nach dem Schütteln wird die Chloroformschicht durch ein trockenes Filter filtriert und stark abgekühlt, dabei wird das Chloroform trübe; zur abgekühlten Flüssigkeit werden 2—3 ccm des Gemisches von folgender Zusammensetzung zugesetzt: 10 T. konz. H_2SO_4 + 11 Teile rauchende HNO_3 . In Gegenwart des mittels der Fermentation gewonnenen Essigs tritt zwischen der unteren und oberen Schicht der Flüssigkeit sowie auf der Oberfläche der oberen Schicht eine rötliche Färbung auf. Wir mischen die Flüssigkeit vorsichtig; das CHCl_3 nimmt langsam eine ziegelrötliche Färbung an, die untere Schicht bleibt aber farblos. Der Essig aus der Essigessenz ruft nach dem Autor diese Färbung nicht hervor; die Farbe ist um so intensiver, je stärker der natürliche Essig ist. Die zweite Methode desselben Autors beruht darauf, daß wir in einem Probierglas zu 1 ccm zu untersuchenden Essigs mittels einer Pipette oder Bürette 0,1 ccm $1/10$ -n. Jodlösung und 0,2 ccm konz. H_2SO_4 zusetzen. Die Flüssigkeit wird vorsichtig zusammengemischt und während 5—10 Minuten abgekühlt. Konz. Essenz wird dabei rot, mit Wasser verdünnte gelb, reiner, natürlicher Essig dunkelrot gefärbt, dabei wird diese Lösung bald trübe und undurchsichtig, auf der Oberfläche erscheint eine grünliche Schicht. Das Gemisch natürlichen Essigs mit Essenzlösung im Verhältnis 5 : 1 gibt eine klare, gelblichrote Flüssigkeit. Die dritte Methode desselben Autors besteht hauptsächlich in der Entfärbung des KMnO_4 .

Zwecks der Beurteilung der obigen Methoden, nach welchen ich einen 4—5%igen Spiritusessig und 4—9%ige Essigessenzlösung untersuchte, habe ich eine ganze Reihe Untersuchungen ausgeführt, jede Probe mehrmals durchgemacht und zu den Untersuchungen Produkte aus verschiedenen Quellen in Warschau und Lodz genommen.

1. Spiritusessig nach Zusatz von Säuren mit Chloroform durchgeschüttelt und abgekühlt, wird schwach gelb gefärbt.

2. Der Essig aus der Essigessenz. — Chloroform bleibt farblos.

3. 5% Spiritusessig. — Chloroform wird dunkel ziegelfarbig.

4. Spiritusessig. — Chloroform wird hell ziegelfarbig.

5. Essig und Essigessenz. — Chloroform wird sehr schwach ziegelfarbig.

6. Spiritusessig + Essigessenz. — Chloroform färbt sich nach 10 Minuten schwach gelb.

7. $4\frac{1}{2}\%$ iger Essig aus Essigessenz. — Chloroform färbt sich gelb.

¹⁾ Zeitschrift f. Unters. der Nahrungs- und Genussmittel. 1902. S. 817.