

# Die Polymerisation fetter Öle.

## Fünfte Mitteilung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON,

Staatliches Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 23. Jan. 1928.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> war zweifelsfrei nachgewiesen, daß beim Erhitzen fetter Öle wahre Polymere unter Zusammenschluß von zwei oder mehr Glyceridmolekülen entstehen. Dagegen bedurfte die Frage, ob auch beim Eintrocknen fetter Öle Polymerisation erfolgt, noch weiterer Klärung. Bislang war lediglich der Fall des chinesischen Holzöls behandelt. Die Versuche wurden nunmehr auf Lein- und Mohnöl ausgedehnt. Der Leinölfilm ist mechanisch schwerer von der Glasplatte entferbar als der Holzölfilm. Benetzt man ihn aber, nach J. R o t h e, mit wenig Chloroform, so quillt er auf und läßt sich dann leicht mit einem Messer abschaben. Durch Behandeln mit siedendem Aceton wurde der Film in 45% unlösliche feste und 55% lösliche dickölige Anteile zerlegt.

### 1. Feste acetonunlösliche Filmbestandteile.

Diese Anteile lösten sich leicht in schmelzendem Campher, konnten daher unmittelbar zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden.

12 mg Substanz, 201 mg Campher,  
Depression 2,4°, Molekulargewicht 995.

Die Hauptmenge des Acetonunlöslichen wurde nunmehr verseift, die abgeschiedenen Säuren waren dicksalzig und ergeben nach R a s t folgende Werte:

4 mg Säuren, 72,8 mg Campher,  
Depression 5°, Molekulargewicht 440.

Durch heißes Benzin waren aus den dicksalzigen Säuren etwa 30% in der Wärme ölige, beim Erkalten kristallisierende nicht polymerisierbare Säuren ausziehbar, die aus gemischten Glyceriden stammten. Der benzinunlösliche Anteil hätte jetzt weichharzige Konsistenz und erhöhtes Molekulargewicht.

10,2 mg Säuren, 175 mg Campher,  
Depression 4,5°, Molekulargewicht 516.

Nach vorstehendem sind die acetonunlöslichen Filmbestandteile intramolekular, unter Einlagerung von Sauerstoff, polymerisiert.

### 2. Acetonlösliche Filmstoffe.

Diese Anteile waren zu etwa 10% in Benzin löslich, aus der Benzinlösung wurde ein leichtflüssiges Öl erhalten, das nach seinem Verhalten und dem Molekulargewicht 774 im wesentlichen aus unverändertem Leinöl bestand. Die benzinunlöslichen Stoffe erstarrten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gelatinös, sie ergeben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach R a s t folgende Werte:

15 mg Öl, 277 mg Campher,  
Depression 2,5°, Molekulargewicht 866.

Durch Verseifen waren dünnalsalige Fettsäuren abscheidbar.

6 mg Säuren, 93,6 mg Campher,  
Depression 8,2°, Molekulargewicht 313.

Aus den dünnalsaligen Säuren konnten mit Benzin 40,6% kristallisierende, nicht polymerisierbare Säuren ausgezogen werden. Die unlöslichen weichharzigen Säuren hatten das Molekulargewicht 534.

3,2 mg Öl, 48 mg Campher,  
Depression 5°, Molekulargewicht 534.

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 38, 780 [1925].

Hiernach sind auch die acetolöslichen Filmbestandteile größtenteils intramolekular polymerisiert.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Leinölfilm 55% festes polymerisiertes und oxydiertes Gel, 40% polymerisiertes und oxydiertes Sol, sowie 5% unverändertes Öl enthielt.

Gegen die Annahme einer intramolekularen Polymerisation könnte angeführt werden, daß hohe Molekulargewicht der oxydierten Säuren sei durch Anhydridbildung während der Abscheidung der Säuren bedingt. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde ein Antoxydationsversuch mit freier Linolensäure vorgenommen:

Die Säure wurde in Benzol gelöst, auf Watte verteilt und etwa zwei Wochen der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt. Dann wurde mit Benzol extrahiert. Die nunmehr erhaltene Säure war weichharzartig, in Alkohol leicht, in Benzin unlöslich, die Jodzahl betrug 77, die Säurezahl 174, das Molekulargewicht 766.

4,4 mg Säure, 112 mg Campher,  
Depression 2,05°, Molekulargewicht 766.

Hiernach ist hohes Molekulargewicht den „oxydierten“ Fettsäuren eigentlich, es ist nicht durch Einwirkung chemischer Agentien sekundär hervorgerufen.

Mohnöl trocknet bekanntlich infolge seines geringen Linolensäuregehalts erheblich langsamer als Leinöl. Der erhaltene Film zeigte äußerlich die gleiche Beschaffenheit wie der Leinölfilm, ließ sich auch nach vorherigem Benetzen mit etwas Chloroform leicht von den Glasplatten entfernen. Die Zerlegung des Films erfolgte wie beim Leinöl. Er enthielt 51% unlösliches Gel vom Molekulargewicht 707, 31% leicht gelatinierendes Sol (benzinunlöslich) und 18% im wesentlichen unverändertes Öl (benzinlöslich). Die aus dem Gel abgeschiedenen Fettsäuren hatten nach Abtrennung von 40% nicht polymerisierbarer Säuren (mittels Benzin) das Molekulargewicht 420.

Im Gegensatz zum Leinöl und Mohnöl, die klar austrocknen, bildet das chinesische Holzöl einen trüben Film. Die Untersuchung des Holzölfilms war nach der früheren Mitteilung nur insoweit vorgenommen, als festgestellt wurde, daß die aus den acetonunlöslichen Filmbestandteilen abgeschiedenen Säuren ein Molekulargewicht von etwa 500 hatten. Daraus wurde auf eingetretene Polymerisation geschlossen. Der jetzt untersuchte Holzölfilm enthielt 83% acetonunlösliches Gel und 17% lösliche Bestandteile. Das Gel war in schmelzendem Campher nur unvollkommen löslich, so daß eine direkte Molekulargewichtsbestimmung nach R a s t nicht möglich war. Dagegen führte der nachfolgend beschriebene Weg zum Ziele, der wohl allgemeinerer Anwendbarkeit fähig sein wird: Das Gel wurde mit frisch destilliertem Furfurol etwa 10 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Zuerst trat Quellung, dann völlige Lösung ein. Das Gel wird so in das Sol übergeführt, welches aus der Furfurolösung durch Wasser abgeschieden werden kann. Man behandelt so lange mit lauwarmem Wasser, bis alles Furfurol herausgelöst ist, d. h. bis zum Verschwinden der Anilinacetatreaktion, nimmt dann mit Äther auf, trennt unlösliche Teilchen ab und entfernt den Äther. Das so erhaltene ölige Produkt war monomolekular, es ging bei längerem Stehen an der Luft leicht wieder in das Gel über.

6,2 mg Substanz, 98 mg Campher,  
Depression 2,45°, Molekulargewicht 1033.

Die acetonlöslichen Anteile des Holzölfilms waren bis auf kleine Mengen in Benzin löslich, während bemerkenswerterweise das Acetonlösliche von Leinöl- und Mohnölfilmen größtenteils benzinunlöslich war.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen aufs neue, daß sich bei Zimmerwärme ungesättigte Fettsäureradikale trocknender Öle intramolekular zusammenschließen, während die Reaktion in der Hitze auch polymolekular vor sich geht.

Nicht genügend geklärt war bisher die Frage, ob beim Eintrocknen fetter Öle, insbesondere des Holzöls, zunächst Isomerisation und dann erst Polymerisation bzw. Oxydation erfolgt. Vom Verfasser wurde die Auffassung vertreten, daß beim Holzöl Isomerisation der primäre Vorgang sei. Dagegen haben sich Eibner und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup>, sowie etwas später H. Wolff ausgesprochen. Eibner hat aus einem 14 Tage alten Holzölfilm nach dem Verseifen noch einige Kristalle von  $\alpha$ -Eläostearinsäure mit dem Schmelzpunkt 46—47°, dagegen keine  $\beta$ -Eläostearinsäure vom Schmelzpunkt 71° abscheiden können. Er folgert: „Wenn in den 14 Tagen, in welchen dieser Tungölfilm Zeit hatte,  $\beta$ -Eläostearinsäureglycerid zu bilden, dieses entstanden wäre, so wäre es zufolge seiner nachgewiesenenträgeren Sauerstoffaufnahme neben dem  $\alpha$ -Glycerid größtenteils unoxydiert geblieben und man hätte nicht einen Schmelzpunkt der Rohsäure von 47°, sondern einen höheren gefunden. Wenn aber noch so viel  $\alpha$ -Säure vorhanden war, daß sie durch den Schmelzpunkt der Rohsäure nachweisbar war, so erscheint es als ausgeschlossen, daß beim Trocknen dieses Holzöles Lichtisomerisation eine Rolle spielte.“

Weiterhin hat Eibner mikroskopisch nachgewiesen, daß die beim Eintrocknen von Holzöl anschließenden eisblumenartigen Gebilde nicht etwa Kristalle von  $\beta$ -Eläostearin, sondern durch Faltenbildung bedingte Runzeln sind.

Zu den Ausführungen Eibners ist folgendes zu bemerken: Eibner überschätzt die Haltbarkeit des  $\beta$ -Eläostearins. Wenn es auch mit Sauerstoffträger als das  $\alpha$ -Glycerid reagiert, so polymerisiert es sich doch außerordentlich leicht, schon bei kurzem Liegen an der Luft; man kann daher seine Gegenwart in einem 14 Tage alten Tungölfilm gar nicht mehr erwarten. Daß im Anfang des Trockenprozesses  $\beta$ -Eläostearin auftritt, zeigen folgende Versuche:

1. Rohes Holzöl wurde mit einem Pinsel auf Glasplatten gestrichen, dann der Einwirkung von Luft und zerstreutem Tageslicht ausgesetzt. Im Anfang des Eintrocknungsprozesses erschienen nahe der Mitte jeder Glasplatte trübe Stellen; diese enthielten nach mikroskopischer Beobachtung (unter 220 facher Vergrößerung) zahlreiche Kristallnadelchen. An den Rändern der Platten, an denen die Ölschicht am dünnsten, der Luftzutritt am stärksten war, zeigten sich feste weiße Teilchen, die sich unter dem Mikroskop als Runzeln erwiesen. Im weiteren Verlauf der Eintrocknung nahm zunächst die Menge der Kristallchen in der Mitte zu, während sich andererseits die Randgebilde eisblumenartig nach der Mitte hinschoben. Allmählich verschwanden dann die Kristalle, schließlich waren die ganzen Platten mit Runzeln bedeckt.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch in einem Holzöltropfen gemacht. Ein solcher Tropfen wurde, gemäß Anregung von E. Kindtseher, auf einen Objektträger gebracht und ohne Deckglas längere Zeit unter dem Mikroskop belassen. Die erste sichtbare Veränderung bestand im Auftreten von Nadelchen nahe der Mitte des Tropfens. Diese Nadelchen erwiesen sich, bei Betrachtung im polarisierten Licht, unzweifelhaft als Kristalle, sie leuchteten im dunklen Gesichtsfelde. Allmählich nahm die Menge der Kristallnadelchen im Tropfen bedeutend

zu. Die dritte Veränderung bestand im Auftreten von Runzeln an den Rändern des Tropfens. Schließlich verschwanden die Kristalle, der ganze Tropfen war von Runzeln überzogen.

Die Kristallbildung wurde nicht immer, sondern insbesondere bei einem älteren Holzöl beobachtet, das vielleicht schon etwas  $\beta$ -Eläostearin vorgebildet enthielt und demzufolge leichter als frische Öle zur Kristallbildung neigte. Immerhin war das Öl vor dem Aufstrich völlig klarflüssig. Impfte man einen Tropfen frischen Holzöles mit einer Spur  $\beta$ -Eläostearin, so traten beim Eintrocknen dieselben Kristallisierungsscheinungen auf wie bei älterem Öl.

2. Von einigen mit frischem Holzöl bestrichenen Glasplatten wurden nach einem Stehen die Überzüge abgetrennt und mit siedendem Aceton behandelt. unlöslich blieb eine geringe Menge eines Polymerisations- bzw. Oxydationsproduktes, die Acetonlösung lieferte nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein Öl, das beim Abkühlen schmalzartig erstarrte. Durch Behandeln mit stark gekühltem Aceton waren merkliche Mengen des in Nadelchen kristallisierenden  $\beta$ -Eläostearins abscheidbar.

3. Mit Holzöl bestrichene Glasplatten wurden bei Winterkälte ( $-7^{\circ}$ ) im Freien belassen. An den Rändern traten nach einiger Zeit eisblumenartige Gebilde auf, an den inneren Teilen schied sich dagegen eine talgartig feste weiße Masse aus, die zum erheblichen Teil aus  $\beta$ -Eläostearin bestand. Durch die Kälte wird das  $\beta$ -Eläostearin in fester Form ausgeschieden und langsamer als unter normalen Bedingungen umgewandelt. Bei längerem Stehen wurde die talgartige Masse amorph und runzig.

4. Am Boden einer geräumigen Porzellanschale wurden 40 g Holzöl ausgebreitet und an der Luft stehen gelassen, bis die Masse schmalzartig geworden war. Die an der Oberfläche befindliche Haut bestand nach mikroskopischer Untersuchung aus runzigen Gebilden (Kolloiden), die untere Schicht wies dagegen reichlich Kristallnadelchen auf. Die Isolierung des  $\beta$ -Eläostearins erfolgte wie unter Versuch 2 beschrieben. Es ergab sich, daß die Menge des  $\beta$ -Eläostearins etwa dreimal so groß war wie die Menge des acetonunlöslichen Oxydationsproduktes.

Schließlich ist noch bemerkenswert, daß Holzöl, im Gegensatz zum Leinöl, bei Zimmerwärme im Dunkeln überhaupt nicht trocknet. Je eine mit Holzöl und Leinöl bestrichene Glasplatte wurden unter gleichen Bedingungen dunkel aufbewahrt. Nach 14 Tagen war die Leinölplatte klebefrei trocken, das Holzöl war noch ganz ölig, nur an einigen Stellen, an die vielleicht ein Lichtschimmer gedrungen war, konnte schwache Runzelbildung beobachtet werden. Nach vier Wochen war das Eintrocknen nicht weiter gegangen. Anderseits konnte festgestellt werden, daß Holzöl im Freien, auch bei Fehlen von Sonnenschein, schneller trocknet, als im Zimmer. Das Fensterglas absorbiert bekanntlich den größten Teil der isomerisierend wirkenden ultravioletten Lichtstrahlen.

Nach alledem dürfte kein Zweifel mehr bestehen, daß beim Eintrocknen des Holzöls zunächst Lichtisomerisation und dann erst Polymerisation bzw. Oxydation erfolgt. An dieser Schlussfolgerung vermögen auch die Ausführungen von H. Wolff<sup>3)</sup> nichts zu ändern; sie stützen sich auf Beobachtungen an einem mehrere Jahre alten Holzölaufstrich, in dem natürlich Kristalle von Eläostearin nicht mehr enthalten sein konnten.

Der Angabe Wolffs, daß die früher als Kristalle angesprochenen eisblumenartigen Gebilde Kolloide sind, ist beizupflichten.

<sup>2)</sup> Chem. Umsch. 31, 77 [1924].

<sup>3)</sup> Chem. Umsch. 31, 98 [1924].

Die Eigenschaft des Holzöls bzw. der zugrunde liegenden Eläostearinsäure, sich erst nach erfolgter Isomerisation zu polymerisieren, entspricht ganz dem Verhalten der Allozimtsäure, die bei Belichtung zunächst die gewöhnliche Zimtsäure, dann erst die polymere Truxill-säure bildet. Ähnlich wie die Lichtstrahlen wirken auch die Halogene und Schwefel je nach der Dosierung auf Holzöl. Läßt man eine gesättigte Lösung von Jod in Petroläther bei  $0^{\circ}$  einwirken, so entsteht  $\beta$ -Eläostearin, behandelt man aber das Öl bei Zimmerwärme mit einer gesättigten Lösung von Jod in Chloroform (dieses löst mehr Jod als der Petroläther) so bildet sich ein festes Polymerisationsprodukt. Wird Holzöl mit gepulvertem Schwefel einige Stunden im Wasserbade erwärmt, so wird die Masse nach dem Erkalten schmalzartig infolge Ausscheidung von  $\beta$ -Eläostearin. Erhitzt man jedoch mit Schwefel etwa 1 Stunde auf  $150-160^{\circ}$ , so entsteht infolge von Polymerisation ein außerordentlich dickflüssiges Produkt, das keinerlei Kristalle absetzt.

#### Anhang.

##### Nachweis von Holzöl in Ölgemischen durch Polymerisation.

Zum Nachweis von Holzöl in Ölgemischen wird meistens das Parker Mc Ilhiney'sche Verfahren angewandt, bei dem die zu untersuchende Probe mit einer Lösung von Jod in Eisessig erhitzt wird. Diese Methode versagt aber, wenn eingedicktes Leinöl (Standöl) neben Holzöl zugegen ist. Standöl bildet wie Holzöl mit erhitzter Jod-Eisessiglösung einen Niederschlag, wenn auch die Niederschlagsmenge geringer ist als beim Holzöl. Nun werden aber gerade Standöle zur Herstellung von Lacken und Lackfarben vielfach verwendet.

Neben dem Mc Ilhiney'schen Verfahren wird hier und da das Verfahren von Ware und Schumann herangezogen, das auf der Schwerlöslichkeit des eläostearinsauren Kalis in eiskaltem Alkohol beruht. Dies Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, wenn erhitztes Holzöl vorliegt, weil beim Erhitzen eine Umwandlung der Eläostearinsäure in eine polymere Säure erfolgt, deren Kalisalz nicht in gleichem Maße durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Tatsächlich wird aber erhitztes Holzöl in der Industrie weit mehr als rohes Öl gebraucht.

Es ist auch vorgeschlagen worden, eine Unterscheidung von Holzöl und Leinöl auf Bestimmung des Brechungsexponenten zu gründen, der bei Leinöl 1,484 bis 1,487, bei chinesischem Holzöl dagegen 1,518—1,525 (bei  $20^{\circ}$ ) beträgt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß der Exponent des Leinöls bei der Umwandlung in Standöl steigt, derjenige des Holzöls beim Erhitzen sinkt. Beispielsweise erhöht sich der Exponent von Leinöl beim Erhitzen bis  $300^{\circ}$  auf 1,496, ein hier untersuchtes handelsüblich erhitztes Holzöl gab den Wert 1,508. Bei dieser geringen Differenz ist das Brechungsexponentenverfahren aussichtslos, da man in vielen Fällen nicht sicher entscheiden kann, ob lediglich normale oder auch eingedickte Produkte in einem Lack enthalten sind.

Für frische wie erhitzte Öle ist in gleicher Weise das nachfolgend beschriebene Jodchloroformverfahren geeignet, das auf Polymerisation des Holzöls beruht und folgendermaßen ausgeführt wird:

5 g Öl werden in einem Porzellantiegel oder einem kleinen Erlenmeyerkolben unter Umrühren mit 5 ccm einer kaltgesättigten Jod-Chloroformlösung übergossen (herzustellen durch kurzes Erwärmen von Jod mit Chloroform im Reagensglas und Abkühlen auf Zimmertemperatur). Reines Holzöl erstarrt nach einigen Minuten zu einer festen Masse, alle anderen fetten Öle, auch Standöl, bleiben ölig. Mischungen werden um so schneller

fest, je höher der Gehalt an Holzöl ist. Bleibt eine Probe auch nach Stehen über Nacht ölig, was bei geringem Holzölgehalt vorkommt, so erwärmt man eine Viertelstunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten tritt dann Gelatinieren ein. In der beschriebenen Weise konnten noch 15 % Holzöl in Gemischen sicher nachgewiesen werden.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung von Holzöl in Mischungen verreibt man das erstarrte Reaktionsprodukt mit Sand und extrahiert im Graefe'schen Extraktionsapparat mit Chloroform. Den Auszug schüttelt man mit etwas Thiosulfatlösung behufs Entfernung von freiem Jod, destilliert das Chloroform ab, trocknet und wägt.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Untersuchungen sind in den Tabellen 1—3 zusammengestellt. Zu diesen ist folgendes zu bemerken:

Gemäß Tabelle 1 wurden Mischungen von eingedicktem Leinöl (Standöl) mit wechselnden Mengen rohem Holzöl (15—90 %) geprüft. Die erhaltenen Werte lagen teils etwas über, teils unter den theoretischen. Die Abweichung betrug im Höchstfalle 10 %. Das verwendete Holzöl als solches enthielt 12 % durch Jod nicht polymerisierbare Anteile. Infolgedessen sind etwas zu hohe Analysenergebnisse bei starkem Überwiegen von Holzöl erklärlieb. Bei niedrigem Holzölgehalt ist es schwierig, aus dem gebildeten Gel die letzten Reste des dickflüssigen Standöls herauszulösen. Hiernach sind auch die Abweichungen nach unten verständlich.

Tabelle 1.  
Mischungen von rohem Holzöl mit eingedicktem Leinöl (Standöl).

Gehalt der Probe an Standöl %	Befund an Standöl %	Differenz %
10	16	+ 6
30	34	+ 4
50	39   40	- 10
70	65   60	- 10
85	80	- 5

Tabelle 2 bietet eine Übersicht über das Verhalten von Mischungen aus unbehandeltem Leinöl, Rüböl und Mohnöl mit erhitztem Holzöl, wie es zur Lackfabrikation Verwendung findet. Das erhitzte Holzöl war aus dem Handel bezogen, es enthielt 18 % durch Jod nicht polymerisierbare Anteile, d. h. 6 % mehr als frisches Holzöl, was auf Umlagerungen während des Erhitzens schließen läßt.

Tabelle 2.  
Mischungen von erhitztem Holzöl mit unbefehelten Ölen.

Fremdöl Art	%	Erhalten %	Differenz %
Mohnöl	85	91	+ 6
Leinöl	80	82	+ 2
desgl.	70	80	+ 10
Rüböl	70	66	- 4
Leinöl	50	58	+ 8
desgl.	20	36	+ 16

Die Analysenergebnisse sind, wie in Tabelle 1, in der Mehrzahl der Fälle befriedigend, das gleiche gilt für Tabelle 3, nach welcher Mischungen von rohem Holzöl mit gewöhnlichem Leinöl, Mohnöl, Rüböl und Tran behandelt sind.

Tabelle 3.

Mischungen von rohem Holzöl mit unbehandelten Ölen.

Fremdöl	Erhalten		Differenz
	Art	%	
Mohnöl	85	93	+ 8
Rüböl	70	66	- 4
Leinöl	50	56	+ 6
Rüböl	30	36	+ 6
Mohnöl	20	30	+ 10
Tran	10	24	+ 14

Der Jodverbrauch ist bei dem Verfahren gering, da in den verwendeten 5 ccm Chloroform nur 0,3 g Jod gelöst sind.

Bei der Untersuchung von Lacken ist zu berücksichtigen, daß neben fettem Öl, Harz und Siccativen flüchtiges Lösungsmittel zugegen ist. Man kann daher die Holzölbestimmung nicht durch Ausziehen des unangegriffenen Öles vornehmen, muß vielmehr das geronnene Holzöl, nach dem Extrahieren mit Chloroform, als solches zur Wägung bringen. Um dies zu ermöglichen, verwendet man, behufs feiner Verteilung des Gels, getrocknetes Natriumsulfat, das nachher durch Wasser ausgezogen wird. Bei hohem Holzölgehalt wird die Masse übrigens so fest, daß sie leicht zerkleinert werden kann, und daß Sandbehandlung sich erübrigkt. Das Abwägen der Lacks für die Holzöluntersuchung erfolgt zweckmäßig nicht in Tiegeln, sondern in kleinen Körbchen, die nötigenfalls (wenn die Masse nach dem Stehen über Nacht nicht fest geworden ist) am Rückflußkühler erwärmt werden. Unterläßt man diese Vorsicht, so kann durch Verflüchtigung des Lösungsmittels und Ausscheidung von Siccativen Gelatinieren eintreten, ohne daß Holzöl zugegen ist.

Da Holzöl in der Lackindustrie in steigendem Maße Verwendung findet, anderseits aber die bisherigen Methoden zur Kennzeichnung eines Holzölzusatzes nicht ausreichen, sind mit dem Jod-Chloroformverfahren neue Grundlagen für die Lack- und Farbenuntersuchung geschaffen.

[A. 17.]

## Auslandsrundschau.

### Zur Isolierung von Vitamin A.

Im „Biochemical Journal“ (Nr. 6, Dezember 1925) veröffentlichten J. C. Drummond, H. J. Channon und K. H. Coward das Ergebnis 5 jähriger Arbeiten über die chemische Natur des Vitamins A. Obwohl die Publikation mit dem Eingeständnis beginnt, daß es nicht gelungen ist, das Ziel, also die chemische Identifizierung des Vitamins A zu erreichen, ja daß es kaum möglich war, überhaupt nennenswerte Fortschritte zu erzielen, verdient die Arbeit doch Beachtung weiterer Kreise. Erstens sind die angewandten Methoden eingehend dargelegt, mittels deren es Drummond und seinen Mitarbeitern immerhin gelang, eine Reihe physiologisch inaktiver Bestandteile aus der rohen Vitaminsubstanz abzutrennen und so dem aktiven Kern näherzukommen. Und zweitens werden die aufsehenerregenden Meldungen aus Japan über eine glückliche Isolierung von Vitamin A als „Biosterin“ von berufener Seite, wie man wohl sagen darf, kritisch beleuchtet.

A. Methoden zur Konzentrierung und Reinigung der vitaminhaltigen Substanz. Durch Verseifung und Extraktion läßt sich relativ leicht und ohne merkliche Verluste die Vitamin A-haltige Substanz aus Lebertran als unverseifbarer Teil in einer Ausbeute von etwa 0,9% erhalten. Wegen der Empfindlichkeit des Vitamins gegenüber Sauerstoff empfiehlt es sich, alle Operationen in einer Stickstoffatmosphäre vorzunehmen. Durch weitere Reinigungen mit Natriumäthylat wird die Ausbeute noch etwas herabgedrückt. Das so erhaltene Konzentrat stellt eine halbfeste teilweise kristalline Masse dar von wachsartiger Beschaffenheit und

hell goldgelber bis tief oranger Farbe. Durch Tierversuche und die für Vitamin A charakteristischen Farbreaktionen wird die Aktivität des Konzentrats nachgeprüft. Die kristallinen Bestandteile, flache Prismen, sind das bereits 1886 von Salikowski im Lebertran erkannte Cholesterin. Mit Methylalkohol läßt es sich nur zu 90% aus dem Konzentrat entfernen — handelsübliche Vitaminpräparate enthalten z. B. stets 5—9% Cholesterin — vollständig dagegen durch Ausfällen mit Digitonin nach der Methode von Windaus. Cholesterin zeigt die für Vitamin A charakteristischen physiologischen Eigenschaften nicht, dagegen das von ihm befreite Konzentrat.

Letzteres ist in diesem Stadium der Reinigung rein organischer Natur und besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Dagegen sind entgegen anderen Befunden weder Stickstoff noch Jod nachzuweisen. Zur weiteren Aufteilung des Konzentrats wird fraktionierte Destillation versucht. Bei Anwendung von überhitztem Dampf von 115—125° geht die aktive Komponente über in Form eines orangegelben Öls in einer Ausbeute von 0,3—0,4% bezogen auf den ursprünglichen Lebertran. 0,05% bleiben als dunkelbraune gummiartige Masse als Destillationsrückstand zurück. Bei der Vakuumdestillation liegt die wachstumsfördernde Fraktion in der Hauptsache bei 2—3 mm Druck zwischen 180 und 220°. 10 l Lebertran („Lofotenöl“) geben z. B. zuerst 69 g Unverseifbares, dann 33 g Cholesterin und 25 g klares, hellgelbes Öl und schließlich 8,29 g aktive Fraktion zwischen 180 und 230° und 6,23 g schwächer aktive zwischen 240 und 260° bei 3 mm Druck. Während bis dahin die physiologische Kraft durch die Operationen kaum beeinflußt wird, treten bei Versuchen, jetzt nochmals zu destillieren, aus bisher unerklärlichen Gründen starke Verluste ein.

Die chemische Prüfung der genannten aktiven Fraktionen deutet auf ungesättigte Alkohole. Man findet Jodzahlen von 110—130, Acetylwerte von 170 und 164 und Molekulargewichte von ungefähr 320 und 350, dagegen in keinem Falle optische Aktivität. Diesen Zahlen kommt indessen bestens orientierende Bedeutung zu, da über die Unreinheit der Fraktionen kein Zweifel bestehen kann. Ein Beweis dafür und zugleich für das Unvermögen, durch fraktionierte Destillation eine weitere Aufarbeitung zu erzielen, stellt die Abtrennung einer kristallinen Substanz aus den Fraktionen durch ätherische Bromlösung dar. Das abgeschiedene Bromierungsprodukt scheint ein Derivat des bereits von Tsujimoto und Chapman als  $C_{30}H_{50}$  oder  $C_{29}H_{48}$  beschriebenen ungesättigten Kohlenwasserstoffs Spinacen zu sein. Die Identifizierung ist auf dem Wege über das Hexahydrochlorid gelungen, das mit einem von Chapman aus reinem Spinacen hergestellten Präparat übereinstimmt. Für den physiologischen Effekt ist indessen Spinacen ohne Belang, da die höchst siedende Fraktion, welche am meisten Spinacen enthält, im Tierversuch nur schwach aktiv ist. Direkt hat Chapman das nachher bestätigt mit einem 85% igen Spinacenpräparat aus dem unverseifbaren Teil des Lebertrans. Der Spinacengehalt der Drummond'schen Fraktionen zwischen 180 und 220° liegt etwa bei 8%. Die Jodzahl dieses Kohlenwasserstoffs ist zu 371 bestimmt worden.

Nach Befreien vom Spinacen scheiden die höheren Fraktionen bei mehrtätigem Stehen noch eine zweite kristalline Substanz ab vom Schmelzpunkt 60°. Sie stellt eine gesättigte Verbindung dar, die der Analyse nach mit dem von japanischer Forschern als Batylalkohol bezeichneten Produkt identisch sein dürfte; sicher steht jedenfalls ihre physiologische Unwirksamkeit fest.

Da, wie oben schon begründet, durch Destillation keine weitere Reinigung der Fraktionen mehr möglich scheint, ist noch ein anderer Weg, vorläufig allerdings nur kurz, versucht worden. 2 g aktive Fraktion lassen sich durch Schütteln mit Leichtpetroleum und Methylalkohol trennen, indem 1,42 g in das Petroleum übergehen, die gegenüber dem im Methylalkohol verbliebenen Rest eine höhere Jodzahl und deutliche stärkere physiologische Aktivität zeigen.

Zusammenfassend ist also folgendes festgestellt worden: Die im unverseifbaren Teil des Lebertrans konzentrierte physiologisch wirksame Vitaminsubstanz besteht nach Abtrennung der nicht aktiven Produkte Cholesterin, Spinacen und des gesättigten Alkohols vom Schmelzpunkt 60° (Batylalkohol?) nur noch aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und stellt wahrscheinlich einen ungesättigten Alkohol dar. Diese