

mehr als 6000 Morphinisten versorgt werden. Das wäre im theoretisch ungünstigsten, unwirklichen Fall 1 auf 10 000 der Bevölkerung. Auch von dem Gesichtspunkte aus könnte der Gedanke aufkommen, als ob die gesetzlichen Maßnahmen etwas überspannt seien.

Nach dem Kriege war ein bedenkliches Anschwellen des Mißbrauchs der Betäubungsmittel zu beobachten, besonders groß war die Gefahr der Ausbreitung der Cocainseuche. An der Niederhaltung und Abwehr dieser Gefahren hat die Opiumgesetzgebung ohne Zweifel den größten Anteil, so daß an eine Lockerung der strengen gesetzlichen inneren Maßnahmen, wenigstens für die Alkaloide und deren einfachen Zubereitungen, im Interesse der Volksgesundheit wohl nicht gedacht werden darf.

Das Gesetz sieht außer der Verbleibskontrolle durch das Erfordernis der allgemeinen Erlaubnis und der Einzelmaßnahmen der Einfuhr-, Ausfuhr- und Bezugs-

scheine noch Bestimmungen über die Beschriftung und Inhaltsdeklaration der Packungen von Arzneyspezialitäten vor, ferner sehr eingehende Vorschriften für die Verschreibung der Betäubungsmittel durch Ärzte, Zahnärzte und Tierärzte sowie für die Abgabe durch die Apotheken. Außerdem enthält das Gesetz Ermächtigungen zu zahlreichen Ausführungs- und Durchführungsverordnungen, von denen mehrere erlassen worden sind. Es fehlen aber, obwohl seit dem Inkrafttreten des Gesetzes schon ein Jahr verflossen ist, noch diejenigen Ausführungsbestimmungen, die die dringend nötige Vereinfachung des Bezugsscheinsystems bringen können, und die Reichsregierung hat bis jetzt nur wenig Gebrauch von der Ermächtigung gemacht, zu bestimmen, daß gewisse Zubereitungen dem Gesetz oder einzelnen Vorschriften des Gesetzes oder seiner Ausführungsbestimmungen nicht unterstehen.

[A. 162.]

## Über die Ölsäureranzigkeit der Fette.

### III. Mitteilung<sup>1)</sup>: Die katalytische Beeinflussung der Ranzigkeitsvorgänge.

Von Priv.-Doz. Dr. KURT TÄUFEL und Dr. JOSEF MÜLLER.

Aus dem Universitätsinstitut und der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 13. September 1930.)

Die Autoxydationsprozesse spielen bekanntlich im Haushalt der anorganischen, besonders aber der organischen Natur eine grundlegend wichtige Rolle, und der geregelte und geordnete Ablauf dieser Vorgänge mit den sich anschließenden Um- und Zersetzungen ist Voraussetzung für Erhaltung und Fortdauer des Lebens. Es ist interessant, daß in dieses große Kapitel der Oxydationen mit Luftsauerstoff auch das als „Ölsäureranzigkeit“ bezeichnete Verderben der Fette einzureihen ist. Damit ist zum mindesten eine äußerliche Parallele zum oxydativen Fettabbau im Organismus gezogen, und die Ranzigkeitsvorgänge können unter biologischen Gesichtspunkten betrachtet werden<sup>2)</sup>.

Als eine in der ersten Phase mit Autoxydation einsetzende Reaktionsfolge ist das Ranzigwerden (und auch das Trocknen der Öle) primär von allen jenen Faktoren abhängig, die die Anlagerung des Luftsauerstoffes beeinflussen. Dabei spielen erfahrungsgemäß Katalysatoren eine wichtige Rolle. Während nun beim Trocknen der Öle zur Begünstigung der Filmbildung die Anwesenheit von positiv katalytisch wirksamen Stoffen erwünscht ist, muß die Haltbarmachung der Fette eine Hemmung der Sauerstoffanlagerung erstreben, d. h. die Mitwirkung antioxygen wirkender Substanzen. Auf diesem Gebiete liegt aus den letzten Jahren eine ganze Anzahl von Untersuchungen vor.

Ch. Moureu und Ch. Dufraisse<sup>3)</sup> studierten an einer Reihe autoxydabler Substanzen, darunter auch Leinöl, die Vorgänge der Autoxydation und ihre Beeinflussbarkeit durch Phenol, Thymol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol u. a. Bemerkenswert ist vor allem ihre Feststellung, daß ein und derselbe Stoff je nach den Umständen ebenso gut die Rolle eines positiven wie negativen Katalysators übernehmen kann. So wirkt z. B. das Jod bei Benzaldehyd antioxygen, bei Styrol jedoch oxygen. O. M. Smith und R. E. Wood<sup>4)</sup> untersuchten den Einfluß zahlreicher Stoffe auf den Oxydationsvorgang von

Fetten und Fettsäuren, indem sie die Menge des absorbierten Sauerstoffes ermittelten. Nach ihnen sind es reduzierende oder basische Stoffe, die als Antioxygene in Betracht kommen. Während im allgemeinen die oxydationshemmende Wirkung mit der Konzentration wächst, gibt es auch Stoffe, z. B. das Phenol, bei denen nach Überschreitung einer optimalen Menge der negativ katalytische Einfluß in einen positiven umschlägt. E. de Conno, E. Goffredi und C. Dragoni<sup>5)</sup> stellten experimentell fest, daß Phenol, Resorcin, Chinon und Pyrogallol die Oxydation von Olivenöl und Leinöl nicht verhindern, sondern sogar beschleunigen. Verzögert, nicht aber ganz unterbunden, wird nach ihnen die Autoxydation dieser Stoffe durch Salicyl- und Benzoesäure, während durch Essig- und Aminosäuren eine weitgehende Stabilisierung erreicht wird. W. J. Husa und L. M. Husa<sup>6)</sup> fanden bei ihren Versuchen an Schweinefett (im Hinblick auf die Verwendung desselben vor allem als Salbengrundlage), daß Benzoe-, Zimt-, Salicyl- und Acetylsalicylsäure, ferner  $\beta$ -Naphthol, Phenol, d,l-Alanin, Pyrogallol, Resorcin und Thymol ohne Einfluß sind, daß lediglich Hydrochinon antioxygen wirkt. Nach F. Taradoire<sup>7)</sup> entzündet sich Baumwolle von selbst an der Luft, wenn man sie mit einem Gemisch von einem trocknenden Öl, Terpentinöl und dem Resinat eines Schwermetalls behandelt. Diese freiwillige, auf Autoxydation beruhende Entflammung kann durch Phenol,  $\beta$ -Naphthol oder Chinon verzögert, durch Guajacol,  $\alpha$ -Naphthol, Anilin, Dimethylanilin, Diphenylamin, Chinhydron, Hexamethylentetramin oder Schwefel ganz verhindert werden. W. Nowikow<sup>8)</sup> schreibt, daß durch 1%  $\beta$ -Naphthol die Autoxydation von technischem Olein, Baumwollsaamenöl, Leinöl, Linolensäure usw. vollständig verhindert werden kann. Nach W. Rogers und H. St. Taylor<sup>9)</sup> ist Hydrochinon auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Leinöls ohne Einfluß, während  $\beta$ -Naphthol und Diphenylamin ausgesprochen

<sup>1)</sup> II. Mitt., Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

<sup>2)</sup> Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 174, I, 258 [1922]; Bull. Soc. chim. France 35, I, 446; 35, II, 1073, 1564, 1572, 1591 [1924]; Journ. Soc. chim. Ind. 47, 819, 849 [1928]; vgl. auch Ch. Moureu und Ch. Dufraisse, Engl. Pat. 181 365.

<sup>4)</sup> Ind. Engin. Chem. 18, 691 [1926].

<sup>5)</sup> Annali Chim. appl. 15, 475 [1926].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. 15, 1071 [1926]; 17, 243 [1928].

<sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 182, 61 [1926]; 183, 507 [1926].

<sup>8)</sup> Oel-Fett-Ind. 2, 17 [1927].

<sup>9)</sup> Journ. physical Chem. 30, 1334 [1926].

antioxygen wirken. G. E. Holm, G. R. Greenbank und E. F. Deysher<sup>10)</sup> beobachteten, daß freie Säure das Ranzigwerden bei Ölsäureglyceriden merklich beschleunigt, dagegen weniger bei Linolsäureglyceriden. Die relativ große Haltbarkeit des Ricinusöles führen sie auf die Anwesenheit der hydroxylhaltigen Ricinolsäure zurück, die antioxygene Wirkung entfalte. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen H. A. Mattill und Bl. Crawford<sup>11)</sup>, die die Neigung des Maisöles zur Autoxydation in Abhängigkeit von Herkunft und Reinheit untersuchten. Sie stellten fest, daß mit der bei der Raffination erfolgenden Entfernung der hydroxylhaltigen Sterine die Oxydationsempfindlichkeit ansteigt. Y. Tanaka und M. Nakamura<sup>12)</sup> prüften bei Leinöl die Oxydationshemmung durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° sowie bei 150° in Abwesenheit von ultravioletten Strahlen. Die an der Veränderung der Jodzahl gemessene Wirkung erwies sich bei  $\alpha$ -Naphthol etwas größer als bei  $\beta$ -Naphthol.

Der vorstehende Überblick über die wichtigsten Arbeiten lehrt, daß hinsichtlich der Wirkungsweise der überprüften Katalysatoren erhebliche Widersprüche bestehen. Während z. B. Phenol nach E. de Conno und Mitarbeitern die Oxydationsvorgänge beschleunigt, soll es nach W. J. Husa und L. M. Husa ohne Einfluß sein. Ebenso geteilt sind die Meinungen über das Naphthol. Was dagegen den katalytischen Einfluß der Metalle anlangt, so besteht eine gewisse Übereinstimmung darüber, daß, sofern eine Wirkung beobachtet wird (z. B. bei Eisen, Kupfer, Mangan, Kobalt), diese sich beim Ranzigwerden im positiven Sinne äußert analog wie beim Öltrocknen<sup>13)</sup>.

Verschiedene Möglichkeiten können Ursache für die beobachteten Widersprüche sein. Die Verfolgung des Einflusses der Katalysatoren auf die Geschwindig-

keit des Verderbens kann nur mittelbar ausgeführt werden, da direkte Verfahren zur Bestimmung des Grades der Ranzidität nicht bekannt sind. Ermittelt man z. B. die Veränderungen gewisser Kennzahlen (Jod-, Verseifungszahl), die Intensität der Farbtöne nach der Kreis- oder der v. Fellenberg-Reaktion oder die Gewichtszunahme des Fettes durch Sauerstoffaufnahme, so werden jeweils, wie unlängst ausführlich dargestellt wurde<sup>14)</sup>, verschiedene chemische Prozesse erfaßt, die nur in einem mittelbaren Zusammenhang mit der Ranzidität stehen. Diese Tatsache dürfte, wie sich bei den vorliegenden Untersuchungen auch bestätigen ließ, die Hauptursache für die auseinandergehenden Beobachtungen der verschiedenen Autoren sein. Hierzu kommt, daß sich die Versuche meist in einem heterogenen System abspielen, wodurch mannigfache Faktoren auftreten, welche die Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen sehr erschweren und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse beeinträchtigen. Schließlich wäre auch an die von Ch. Moureu und Ch. Dufraisse<sup>15)</sup> angegebenen Beobachtungen zu denken, wonach ein und derselbe Stoff je nach den Milieubedingungen als positiver oder negativer Katalysator wirken kann.

Unter Berücksichtigung dieser Sachlage schien es wünschenswert, durch weitere systematische Untersuchungen zur Aufklärung der praktisch so wichtigen Fragen über die Beeinflussbarkeit der Ranzigkeitsvorgänge Beiträge zu liefern<sup>16)</sup>. Um dabei möglichst durchsichtige Versuchsbedingungen einhalten zu können, wurden zunächst nicht die kompliziert zusammengesetzten natürlichen Fette benutzt, sondern Ölsäure und Ölsäureäthylester. In mehreren Versuchsreihen, die nachstehend näher beschrieben sind, wurden folgende Stoffe geprüft: Hydrochinon, Phenol,  $\beta$ -Naphthol, Salicylsäure, Cyankalium, Eisenoxyd, Eisenchlorid, Eisenoleat, Kupferacetat, Kupferoleat.

<sup>14)</sup> Vgl. K. Täufel u. J. Müller, Über die Ölsäureranzigkeit der Fette. II. Mitt. Die Verfahren zur Messung der Ranzidität, Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

<sup>15)</sup> l. c.

<sup>16)</sup> Über Einzelheiten gibt Auskunft J. Müller, Beiträge zur Kenntnis des Verderbens der Fette, Dissertation München. Universität, 1929.

Tabelle 1. Katalytischer Einfluß verschiedener Stoffe auf das Ranzigwerden von Ölsäureäthylester und von Ölsäure.

| Zugesetzter<br>Stoff        | Wirkung, gemessen durch |  |                         |  |                          |
|-----------------------------|-------------------------|--|-------------------------|--|--------------------------|
|                             | Versuchsreihe<br>1 u. 2 | Kreisfarbe                               | Versuchsreihe<br>5 u. 6 | Gewichtszunahme                          |                          |
|                             |                         | Versuchsreihe<br>3 u. 4<br>(Abb. 1 u. 2) |                         | Versuchsreihe<br>7 u. 8<br>(Abb. 3 u. 4) | Versuchsreihe<br>9 u. 10 |
| 1                           | 2                       | 3  | 4                       | 5  | 6                        |
| <b>I. Ölsäureäthylester</b> |                         |  |                         |  |                          |
| Hydrochinon . . . . .       | stark negativ           | negativ                                  | negativ                 | stark negativ                            | stark negativ            |
| Phenol . . . . .            | schwach positiv         |  |                         |  |                          |
| Salicylsäure . . . . .      | stark positiv           |  |                         |  |                          |
| Kaliumcyanid . . . . .      | nicht eindeutig         |  |                         |  |                          |
| Eisenoxyd . . . . .         | indifferent             |  |                         |  |                          |
| Eisenchlorid . . . . .      |                         | stark positiv                            |                         | stark positiv                            |                          |
| Eisenoleat . . . . .        |                         | schwach negativ                          | positiv                 | indifferent                              | positiv                  |
| $\beta$ -Naphthol . . . . . |                         | negativ                                  | indifferent             | negativ                                  | schwach negativ          |
| Kupferacetat . . . . .      |                         |  | indifferent             |  | negativ                  |
| Kupferoleat . . . . .       |                         |  |                         |  |                          |
| <b>II. Ölsäure</b>          |                         |  |                         |  |                          |
| Hydrochinon . . . . .       |                         | negativ                                  | schwach negativ         | indifferent                              | schwach negativ          |
| $\beta$ -Naphthol . . . . . |                         | indifferent                              | schwach positiv         | indifferent (negativ)                    | indifferent              |
| Eisenchlorid . . . . .      |                         | positiv                                  |                         | stark positiv                            |                          |
| Eisenoleat . . . . .        |                         |  | scheinbar negativ       |  | scheinbar negativ        |
| Kupferacetat . . . . .      |                         | indifferent                              |                         | indifferent                              |                          |
| Kupferoleat . . . . .       |                         |  | schwach negativ         |  | positiv                  |

Die Feststellung ihres Verhaltens erfolgte einmal durch Ermittlung der Zunahme der Intensität der Kreisfarbe mit der Aufbewahrungszeit, zum andern durch Bestimmung der durch Sauerstoffaufnahme ein-

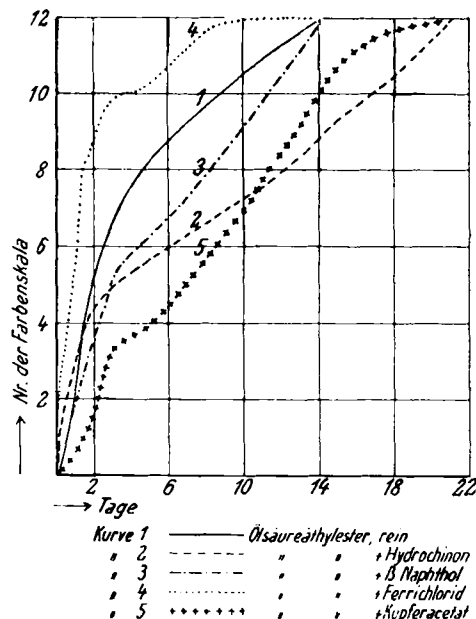


Abb. 1. Zunahme der Farbtiefe der Kreisreaktion bei Ölsäureäthylester unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe beim Stehen an der Luft.

tretenden Gewichtsvermehrung bei gleichzeitiger Ausführung der Verdorbenheitsreaktion nach H. Kreis<sup>17)</sup>. Einen Überblick über die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse gibt die vorstehende Tabelle 1, die

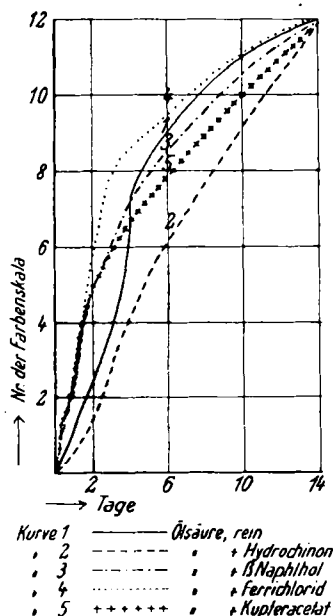


Abb. 2. Zunahme der Farbtiefe der Kreisreaktion bei Ölsäure unter dem Einfluß katalytisch wirkender Stoffe beim Stehen an der Luft.

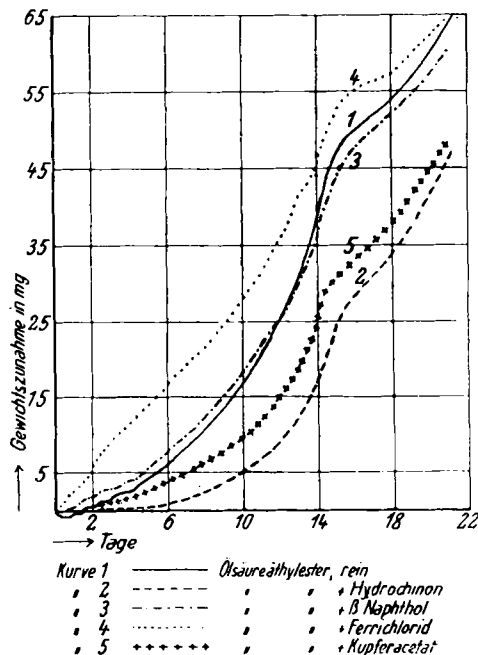


Abb. 3. Gewichtszunahme von Ölsäureäthylester bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe beim Stehen an der Luft.

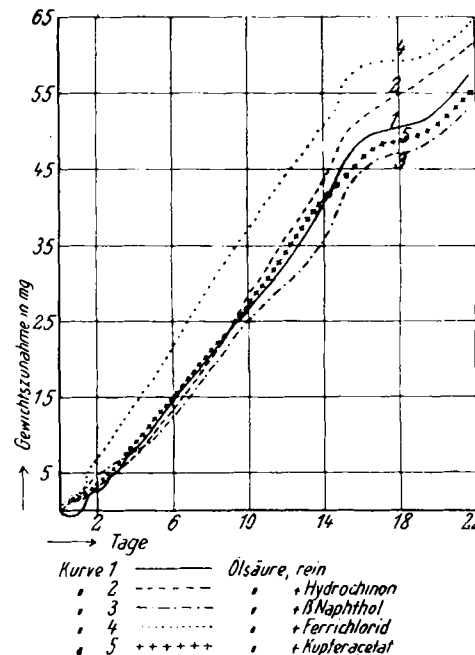


Abb. 4. Gewichtszunahme von Ölsäure bei Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe beim Stehen an der Luft.

vermehrung andererseits gewisse Unterschiede bestehen, deren Zustandekommen schon besprochen wurde. Weiterhin ist als allgemeines Ergebnis anzumerken, daß sich der oxygene bzw. antioxygene Einfluß der geprüften Stoffe bei der Ölsäure weniger auswirkt als bei ihrem Äthylester. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, sind nachstehend die wichtigsten Folgerungen für das Verhalten von Ölsäure und ihrem Äthylester, beurteilt nach der Kreis-Reaktion, zusammengestellt:

1. Hydrochinon wirkt deutlich antioxygen.
2. Salicylsäure und die Eisenverbindungen sind eindeutig positiv wirksam; auch Phenol wirkt schwach beschleunigend. Das Eisenoxyd erweist sich wohl wegen seiner Unlöslichkeit als indifferent.
3. Merkwürdigerweise übt die Gegenwart von Kupferacetat bei Ölsäure-Äthylester einen stark hemmenden Einfluß aus, der bei der Ölsäure viel geringer ist; Analoges gilt für  $\beta$ -Naphthol.
4. Die Wirkung des Kaliumcyanides ist nicht eindeutig. Eine starke Hemmung der Autoxydationsvorgänge dürfte nicht vorhanden sein. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen von M. E. Robinson<sup>18)</sup> sowie von R. Kuhn und K. Meyer<sup>19)</sup>, wonach die Oxydation von Olivenöl, Leinöl usw. unter dem katalytischen Einfluß von Hämin durch Blausäure nicht gehemmt wird.

Bei der Verfolgung der Ranzigkeitsvorgänge durch Ermittlung der Gewichtsvermehrung ergeben sich, wie Tabelle 1 lehrt, folgende Schlußfolgerungen:

1. Hydrochinon und Kupferacetat wirken stark hemmend beim Ester, während der Einfluß bei der freien Ölsäure zurücktritt.
2. Die positive Wirkung des Eisenchlorids macht sich deutlich geltend. Eisenoleat wirkt, sowohl nach der

durch die graphischen Darstellungen der Abb. 1 bis 4 noch auszugsweise erläutert ist. Bei der Diskussion ist die Feststellung an die Spitze zu stellen, daß, wie die Gegenüberstellung lehrt, zwischen den Ergebnissen nach der Kreis-Reaktion einerseits und der Gewichts-

Kreis-Reaktion wie auch der Gewichtsvermehrung beurteilt, negativ. Dieser Befund ist aber nur scheinbar. Das Zurückbleiben der Gewichtsvermehrung dürfte im vorliegenden Falle darauf beruhen, daß das Eisen in der im Ester leicht löslichen Oleatform neben

<sup>17)</sup> Über die Einzelheiten der Verfahren vgl. K. Täufel und J. Müller, Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

<sup>18)</sup> Biochem. Journ. 18, 225 [1924].

<sup>19)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 185, 193 [1929].

der Autoxydation auch die oxydative Bildung von leichtflüchtigen Abbauprodukten fördert, wodurch der Gewichtsvermehrung durch Sauerstoffaufnahme entgegenwirkt wird. Ähnliches gilt für die Kreis-Reaktion. Durch das Eisen wird der oxydative Abbau des in erster Stufe autoxydierten Esters sehr gefördert; dadurch entstehen rasch Aldehyde der Fettsäurereihe, die die Kreis-Reaktion stören.

3. Das  $\beta$ -Naphthol verhält sich fast indifferent.

4. Über das Verhalten des Kupferoleats lassen sich eindeutige Angaben nicht machen.

Es wurde schon früher erwähnt, daß sich die zum Verderben der Fette führenden Vorgänge bei der Messung der Farbtiefe nach H. Kreis anders darstellen als bei der Ermittlung der durch Sauerstoffaufnahme eintretenden Gewichtsvermehrung. Es ergeben sich auf diese Weise beim Studium des Einflusses oxygen bzw. antioxygen wirkender Stoffe auf das Ranzigwerden nach diesen beiden indirekten Verfahren, die die wichtigsten Meßmethoden darstellen, untereinander in mannigfacher Beziehung nicht vergleichbare Resultate. Hierzu kommt, wie die vorstehend beschriebenen Versuche darlegen, daß sich der katalytische Einfluß von Zusatzstoffen bei der Ölsäure teilweise anders auswirkt als bei ihrem Äthylester, eine experimentelle Feststellung, die wahrscheinlich sinngemäß auf das Verhalten der natürlichen Fette zu übertragen ist. Rechnet man ferner hinzu, daß sich die Reaktionen meist im heterogenen System abspielen, dann nimmt es nicht wunder, daß die bisherigen Ergebnisse auf diesem Gebiete recht widerspruchsvoll sind. Durch die Aufklärung, daß die erste Phase des Ranzigwerdens der Fette ein Autoxydationsvorgang ist, wird jedoch der weiteren Forschung eine klare Fragestellung an die Hand gegeben. So kann die bisher vorhandene experimentelle Erfahrung mit den neueren Ergebnissen, die auf eine breite Grundlage gestellt werden müssen, unter einheitlichen Gesichtspunkten ausgewertet werden, womit die Möglichkeit einer Haltbarmachung der Fette nähergerückt erscheint.

#### Beschreibung der Versuche.

Als Untersuchungsmaterial fanden Ölsäure und Ölsäure-Äthylester Anwendung. Bei der Säure handelte es sich um eine Ölsäure rein Kahlbaum, deren Jod- und Neutralisationszahl mit den theoretischen Werten in guter Übereinstimmung standen. Die Säure zeigte keine Kreis-Reaktion. Aus der gleichen Ölsäure wurde der Äthylester unter Anlehnung an die Vorschrift von H. Ryan und T. Dillon<sup>20)</sup> dargestellt. Der mit Natriumcarbonatlösung entsäuerte rohe Ester wurde nach der Trocknung im Vakuum fraktioniert; Ausbeute 85%; Siedepunkt 215–218° bei 8–10 mm Druck. Jod- und Verseifungszahl des Esters entsprachen den theoretischen Werten; die Säurezahl bewegte sich zwischen 0,1 bis maximal 0,5. Im frischen Zustande zeigte der Ester keine oder nur eine eben merkliche Kreis-Reaktion.

#### 1. Colorimetrische Messungen der Farbtiefe der Kreis-Reaktion.

Als indirekter Gradmesser für den Fortschritt des Ranzigwerdens wurde die Farbtiefe nach der Kreis-Reaktion benutzt, indem die Farbtintensitäten durch empirische Standardfarben in der schon beschriebenen Weise ausgedrückt wurden<sup>21)</sup>. In niederen Bechergläsern von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt, die, um ein Hineinfallen von

fremden Bestandteilen hintanzuhalten, mit Uhrgläsern bedeckt waren, wurde an einem Südfenster folgende Versuchsreihe 1 (vgl. Tabelle 1, Spalte 2) aufgestellt:

- |                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| a) 30 g Ölsäureäthylester |                         |
| b) 25 g „                 | + 0,25 g Hydrochinon    |
| c) 25 g „                 | + 0,25 g Phenol         |
| d) 25 g „                 | + 0,25 g Salicylsäure   |
| e) 25 g „                 | + 1 g Ölsäure           |
| f) 30 g Ölsäure           |                         |
| g) 30 g „                 | + 3 g abs. Äthylalkohol |

Der betreffende Zusatz wurde durch Umschwenken oder Umrühren in der Grundsubstanz gelöst bzw. innig verteilt. Probe e) wurde hinzugenommen, um den Einfluß von freier Ölsäure zu erkennen; Probe g) sollte Auskunft geben, ob sich die Anwesenheit von Äthylalkohol in Ölsäure irgendwie äußert.

In regelmäßigen Zeitabständen wurde aus den aufgestellten Proben je 1 cm<sup>3</sup> entnommen und damit die Kreis-Reaktion unter Einhaltung der im Schweizerischen Lebensmittelbuch angegebenen Vorschrift ausgeführt. Der Farbvergleich erfolgte in einem Komparator nach Walepole; Versuchsdauer insgesamt 62 Tage. Bei einer analog angelegten Versuchsreihe 2 (Tabelle 1, Spalte 2) fanden folgende Proben Anwendung:

- |                           |                      |
|---------------------------|----------------------|
| a) 50 g Ölsäureäthylester |                      |
| b) 50 g „                 | + 0,05 g Hydrochinon |
| c) 30 g „                 | + 0,3 g Salicylsäure |
| d) 40 g „                 | + 0,1 g Kaliumcyanid |
| e) 40 g „                 | + 0,2 g Eisenoxyd    |
| f) 50 g Ölsäure, rein     |                      |

Die Zusätze der Proben b) bis d) ließen sich durch gelindes Erwärmen in Lösung bringen bzw. fein verteilen, nicht aber das Eisenoxyd.

Das Gesamtergebnis dieser beiden Versuchsreihen, die innerhalb der gegebenen Grenzen zu übereinstimmenden Beobachtungen führten, ist in Tabelle 1. Spalte 2, niedergelegt und vorstehend schon diskutiert worden. Hier sei noch folgendes erwähnt. Nach der Kreis-Farbe beurteilt, vollzieht sich das Verderben der Ölsäure wesentlich langsamer als dasjenige ihres Äthylesters. Während der Gesamtversuchsdauer erreichte die Farbtintensität bei der Ölsäure nur den Wert 8, der Ester dagegen stieg relativ rasch bis auf den Maximalwert 12 an. Durch Zusatz von Äthylalkohol wurde bei der Ölsäure eine raschere Vertiefung der Kreis-Farbe festgestellt, d. h. die Vorgänge glichen sich denjenigen beim Ester an. Zur Aufklärung der Ursache des rascheren Verderbens des Esters gegenüber dem der freien Ölsäure sind Untersuchungen im Gange. Von Interesse ist ferner die Beobachtung, daß die Neutralisationszahl der Ölsäure beim Stehen an der Luft zunächst eine, wenn auch geringe, Erniedrigung von ursprünglich 197 auf 195 erlitt. Ursache dafür dürfte die Bildung irgendeiner oxydierten Ölsäure sein, deren Neutralisationszahl niedriger ist als diejenige der normalen Säure (z. B. Ölsäure Neutralisationszahl 198,5; Dioxy-stearinsäure 178,5). Offenbar vollzieht sich während des ersten Stadiums des Verderbens im wesentlichen eine auf Sauerstoffanlagerung beruhende Molekelvergrößerung. Der Abbau, der zu der bei stark ranzigen Fetten beobachteten Erhöhung der Verseifungszahl führt, setzt demnach erst später ein.

In ähnlicher Weise, wie vorstehend beschrieben, wurden noch weitere je zwei Versuchsreihen ausgeführt. Über die Ergebnisse dieser parallelen Reihen 3 und 4 sowie 5 und 6 unterrichtet Tabelle 1 (Spalten 3 und 4); die Ergebnisse der Reihen 3 und 4 sind noch gesondert graphisch dargestellt.

<sup>20)</sup> Proceed. Roy. Irish Acad. 29, 235 [1912].

<sup>21)</sup> K. Täufel u. J. Müller, Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

## 2. Gravimetrische Messungen der Sauerstoffaufnahme.

Das Verfolgen des Fortschreitens des Ranzigwerdens durch Messung der Farbtiefe nach H. Kreis findet seine Grenze, wenn jener Farbton erreicht ist, wo eine weitere Steigerung der Intensität nicht mehr festgestellt werden kann. In gleicher Weise werden quantitative Bestimmungen unmöglich, wenn die Konzentration der Aldehyde der Fettsäurereihe, die durch den Molekelabbau der ungesättigten Fettsäuren entstehen, so groß geworden ist, daß die Kreis-Reaktion gestört wird<sup>22)</sup>.

Da dieser Punkt vielfach relativ rasch erreicht wird, verfolgt man die Ranzigkeitsvorgänge über größere Zeitabschnitte hin vorteilhafter nach der Methode der Ermittlung der Gewichtszunahme, die auf Sauerstoffanlagerung zurückgeht. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchsreihen wurde folgendermaßen verfahren.

<sup>22)</sup> K. Täufel u. J. Müller, Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

Genau gewogene Mengen (etwa 2 g) des Untersuchungsmaterials (Ölsäure und ihr Äthylester), in dem der auf sein Verhalten zu prüfende Stoff gelöst oder fein verteilt war, wurden in formengleiche, leichte Glaschälchen (6 cm Durchmesser) gegeben, die unter Glasglocken bei freiem Luftzutritt aufgestellt und nach entsprechenden Zeitabschnitten gewogen wurden. In Parallele dazu wurde bei zwei Reihen mit größeren, unter gleichen Versuchsbedingungen aufgestellten Proben jeweils die Kreis-Reaktion ausgeführt. Die Ergebnisse dieser gravimetrischen Versuche sind in Tabelle 1, Spalten 5 und 6, diejenigen der Versuchsreihen 7 und 8 darüber hinaus in den Abb. 3 und 4 graphisch zusammengestellt. Bemerkt sei noch, daß bei den Versuchsreihen 3 und 4, bzw. 7 und 8 die am dritten Versuchstage angestellte (allerdings subjektive) Geruchsprüfung innerhalb der gegebenen Grenzen mit den Ergebnissen der Kreis-Reaktion, insbesondere aber denjenigen der Wägung in befriedigender Übereinstimmung stand. [A. 126.]

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928.

### IV. Heterocyclische Reihe. V. Naturstoffe minder bekannter Konstitution.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 12. September 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 50, S. 1097.)

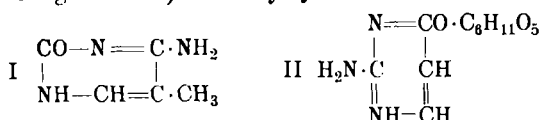
#### Inhaltsübersicht:

4. Azingruppe: a) 1,3-Diazine, b) 1,4-Diazine, c) Tetrazine, d) Phenazine, e) Oxazine, f) Thiazine.  
V. Naturstoffe minder bekannter Konstitution. 1. Proteine. — 2. Sterine. — 3. Lipoide. — 4. Pflanzenstoffe: a) Pilz- und Flechtenstoffe, b) Gerbstoffe, c) Saponine, d) Harze, e) Andere Pflanzenstoffe.

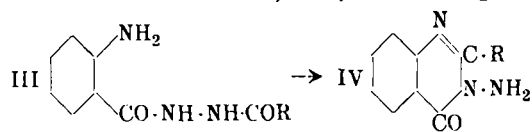
#### 4. Azingruppe.

##### a) 1,3-Diazine.

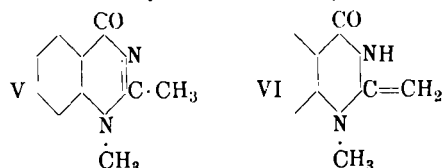
Als Spaltprodukt der Tuberkulinsäure, der Nucleinsäure des Tuberkelbazillus, finden T. B. Johnson und R. D. Coghill<sup>234)</sup> 5-Methylecytosin I:



Durch Hefeextrakte werden Cytosinderivate nach A. Hahn u. Mitarb.<sup>235)</sup> desaminiert, Cytosin zu Uracil, 5-Methylecytosin zu Thymin; die Isoverbindungen werden nicht angegriffen. Das synthetisch dargestellte i-Cytosind-glykosid II wird vom Emulsin und Takadiastase, nicht von Hefemaltase gespalten. — Bei der Kondensation von acylierten o-Aminobenzhydraziden zu Chinazolonen findet nach G. Heller<sup>236)</sup> Acylwanderung III → IV



statt. — In methylierten Chinazolonen, z. B. V, leicht gewinnbar aus Methylisatosäureanhydrid, besitzt die



Methylgruppe nach J. M. Heilbron u. Mitarb.<sup>237)</sup> Neigung, in der tautomeren Methylenform VI zu reagieren.

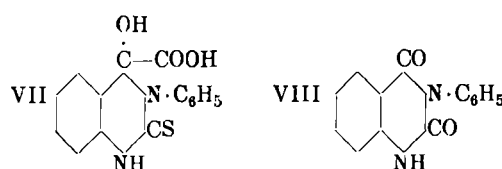
<sup>234)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2838.

<sup>235)</sup> Ztschr. Biol. 84, 411; 85, 275.

<sup>236)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 111, 1, 36; 116, 1.

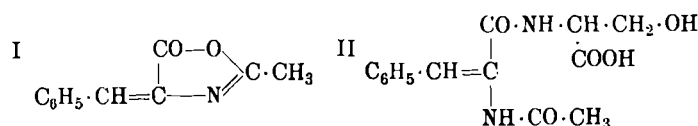
<sup>237)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2167.

— Durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Isatinsäure erhalten A. Reissert u. Mitarb.<sup>238)</sup> das Tetrahydrochinazolinderivat VII, das sich zu VIII oxydieren läßt. —



##### b) 1,4-Diazine.

M. Bergmann u. Mitarb.<sup>239)</sup> stellen aus dem Azlacton I der α-Acetaminosäure nach der Peptidsynthese von Bergmann, Stern und Witte<sup>240)</sup> mit d,l-Serin das ungesättigte, acetylierte Peptid II dar, hydrieren dessen Doppelbindung und gelangen nach der Abspaltung des Acetyls über den Dipeptidester zu den Diketopiperazinen der Formel III, den Phenylalanylserinanhydriden, aus denen drei verschiedene Dehydroalanylphenylalaninanhydride hervorgehen.



Die Umwandlung von α-Amino-β-oxysäuren (Serin und Phenylserin) in Brenztraubensäure bzw. Phenylbrenztraubensäure verläuft über die Azlactone. — E. A. B. derhalden u. Mitarb.<sup>241)</sup> erhalten bei der Methylierung von 2,5-Dimethylpiperazin das 1,2,4,5-Tetramethylderivat. Vom Diketopiperazin läßt sich durch Erhitzen mit Glycerin die Dienolform fassen. — Aus Pyrazolcarbon-

<sup>238)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2494.

<sup>239)</sup> LIEBIGS Ann. 458, 40, 76.

<sup>240)</sup> Chem. Ztrbl. 1926, II, 2706.

<sup>241)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 149, 94, 100.