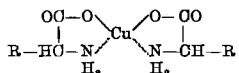


des asymmetrischen C-Atoms zu verdanken ist. Es genügt ja eine geringe Verschiebung der 4 Liganden des Kupfers aus ihrer planen Lagerung, um Asymmetrie zu erzeugen.

Diese Versuche über den Cotton-Effekt haben zu einer neuen Methode zur relativen Konfigurationsbestimmung der natürlichen α -Aminosäuren geführt. Bei der optischen Untersuchung der komplexen Kupfersalze dieser Säuren, denen die allgemeine Formel

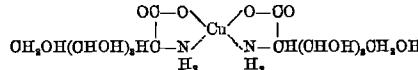


zukommt, fanden wir, daß sie alle, ganz unabhängig davon, ob die freien α -Aminosäuren nach rechts oder nach links drehen, den gleichen Sinn des Cotton-Effektes zeigen, während die Cu-Salze der Antipodenformen Cottonkurven geben, die zu denen der Cu-Salze der natürlichen α -Aminosäuren antipat verlaufen. Da nun der Cotton-Effekt unserer Verbindungen direkt oder indirekt durch ihre asymmetrischen C-Atome bedingt wird, so müssen diese in allen natürlichen α -Aminosäuren gleichartige Konfiguration besitzen, denn sonst wäre der übereinstimmende Verlauf der Cottonkurven ganz unerklärlich. Zum gleichen Ergebnis sind auf ganz anderem Wege bekanntlich vor allem E. Fischer u. P. Karrer gekommen. Für die Konfiguration der natürlichen α -Aminosäuren ist das Zeichen I eingeführt worden, das also mit dem Drehungssinn der Verbindungen nichts zu tun hat.

Zu den „natürlichen“ α -Aminosäuren gehört nun auch die Glucosaminsäure, das Oxydationsprodukt des natürlichen Glucosamins:



Von dieser Säure leitet sich das komplexe Kupfersalz:



ab, dessen Cotton-Effekt in allen wesentlichen Zügen dem des d-Valinkupfers und nicht etwa dem der Kupfersalze der natürlichen α -Aminosäuren entspricht. Seine Cottonkurve ist antipat zu der des Kupfersalzes des natürlichen L-Valins.

Daraus folgt also, daß die Glucosaminsäure nicht zur L-Reihe der Eiweißbausteine gehört, vielmehr die Antipodenkonfiguration besitzt. Das gleiche gilt natürlich auch für das natürliche Glucosamin³⁷⁾. Zwischen den Aminosäuren der Proteine und dem Glucosamin können also keine einfachen physiologischen Beziehungen bestehen, wie man früher vielfach geglaubt hat.

Eingeg. 18. Oktober 1939. [A. 93.]

³⁷⁾ Siehe hierzu P. Karrer, Helv. chim. Acta 20, 407 [1937]; P. Pfeiffer u. W. Christlein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 247, 262 [1937].

Reinheitsprüfung von Fettsäuren und Untersuchung von Oleinen Adsorptionstrennungen auf dem Fettgebiet II*) (Studien auf dem Fettgebiet, 78. Mitteilung)

Von Prof. Dr. H. P. KAUFMANN

Aus dem Institut für Pharmazie u. chem. Technologie der Universität Münster

Adsorptionswirkungen werden in der Fettchemie seit langer Zeit bei der üblichen Entfärbung mit Hilfe von Bleicherdern, Aktivkohlen usw. benutzt. Die seit mehreren Jahren in meinem Institut auf breiter Basis durchgeföhrten Untersuchungen, die sich mit Fettsäuren, Glyceriden in natürlichem und verändertem Zustand, dem Unverseifbaren sowie auch mit Wachsen und Harzen beschäftigen, zeigen gegenüber dieser altbekannten Adsorption zwei grundsätzliche Unterschiede. Der erste ist in dem Mengenverhältnis von Fett zu Adsorbens zu erblicken. Während man bisher große Mengen Fett mit einer kleinen Menge, meist nur wenigen Prozenten, Adsorptionsmittel behandelte, werden bei der Adsorptionstrennung in der nunmehr durchgeföhrten Art weit größere Quantitäten benutzt. Auch wird dabei z. T. das Fett in gelöstem Zustand zur Anwendung gebracht. Der zweite grundsätzliche Unterschied besteht darin, daß das Adsorptionsmittel nicht wie bisher gleichmäßig in dem Fett verteilt wird, sondern daß es — analog der chromatographischen Arbeitsweise — in bestimmter Art, z. B. in Form einer Säule, gelagert ist, so daß sich einzelne Zonen der Adsorption unterscheiden lassen. Ich spreche in diesem Fall von einer „gerichteten Adsorption“. Je nach den Erfordernissen können die einzelnen Abschnitte in bestimmter Weise getrennt werden.

Die bisher veröffentlichten Versuche bezogen sich auf die Trennung von Gemischen gesättigter und ungesättigter Säuren. Dabei wurden überraschende Ergebnisse erzielt. Eine Benzollösung gleicher Teile von Stearinäure und Myristinsäure ließ sich mit Hilfe von Aluminiumoxyd in Fraktionen trennen, die beide Säuren in reinem Zustand enthielten. Die Stearinäure befand sich in der Säule, die Myristinsäure im Filtrat. Verwandte man dagegen Silicagel als Adsorbens, so erhielt man bei einmaliger Durchführung des Versuchs zwar nicht die reinen Säuren, bemerkenswerterweise trat aber dieses Mal im Filtrat die Anreicherung der höhermolekularen Säure auf. Bei einem Gemisch von Ölsäure und Linolsäure war die Trennung in die reinen Komponenten bisher nicht möglich, wohl aber stieg im Filtrat die Jodzahl beträchtlich an, während sie bei dem Adsorbat in gleicher Weise sank. Die ungesättigte Fettsäure wurde also bei diesen Versuchsbedingungen schlechter adsorbiert. Lag ein Gemisch gleicher Mengen Ölsäure und Erukasäure vor, so zeigte sich im Filtrat die erstere auf 90% angereichert, ein Hinweis darauf, daß die höhermolekulare Erukasäure stärker adsorbiert wird. Durch die Wiederholung der Adsorptionstrennung unter Verwendung des Filtrats ist die Möglichkeit gegeben, die Ölsäure völlig von Erukasäure zu befreien. Als Beispiel eines Gemisches von gesättigten und ungesättigten Säuren wurden zunächst Palmitin-

und Ölsäure benutzt. Gleiche Mengen der Säuren ließen sich in Benzol über Aluminiumoxyd trennen; im Filtrat trat reine Ölsäure auf. Verwandte man gleiche Mengen Erukasäure und Stearinäure, so konnte aus dem Filtrat reine Erukasäure isoliert werden. Dies zeigt, daß die Erukasäure trotz größeren Moleküls als ungesättigte Säure unter den gewählten Bedingungen weniger stark adsorbiert wurde als Stearinäure; bei Palmitinsäure und Ölsäure lagen die Verhältnisse umgekehrt. In bezug auf die Analysierung von Gemischen aus drei Säuren und von Fettsäuren natürlicher Fette muß auf die eingangs genannte Veröffentlichung verwiesen werden.

Von den mannigfaltigen Auswertungsmöglichkeiten der Adsorptionstrennung auf dem Fettgebiet soll nachstehend über die Reinheitsprüfung von Fettsäuren und die Analyse von Oleinen berichtet werden. Wie jedem Fettchemiker bekannt, ist die Gewinnung analysenreiner Fettsäuren aus natürlichem Ausgangsmaterial sehr schwierig. Meist sind sie durch kleine Mengen der höheren oder niedrigeren Homologen verunreinigt. Dadurch, daß die Kennzahlen sich kompensieren, entsteht bei Kennzahlbestimmungen, etwa der Jod- und Säurezahlen, häufig ein falsches Bild. Auch die Schmelzpunktbestimmungen sind meist nicht ausreichend, um kleine Beimischungen zu erkennen. Hier eröffnet die Adsorptionstrennung die Möglichkeit einer schärferen Reinheitsprüfung, wofür nachstehend einige Beispiele angeführt werden.

Eine aus dem Handel bezogene, als „reinst“ bezeichnete Myristinsäure zeigte den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 58°, und auch die Säurezahl entsprach mit 245,8 nahezu der Theorie (245,6). Wenn es sich tatsächlich um eine reine Säure handelte, mußte bei der Adsorptionstrennung die Säurezahl des im Filtrat und im Eluat befindlichen Anteiles gleich sein. Da für eine erfolgreiche Adsorptionstrennung auch die Natur des Adsorptionsmittels und seine Porengröße von Wichtigkeit sind, wurden verschiedene Sorten von Silicagel (der Firma Herrmann, Köln) angewandt.

2,5 g der Säure löste man in 10 g Benzol und filtrierte durch verschiedene Arten Silicagel, anfangs unter gelindem, dann unter kräftigerem Saugen und Nachspülen mit 5 g Benzol. In dem Filtrat wurden nach Verjagen des Lösungsmittels die Säurezahlen ermittelt. Darauf eluierte man die Säule mit 10 g Aceton und prüfte den herausgelösten Anteil in gleicher Weise.

	Säurezahlen	
	Filtrat	Eluat
Silicagel A	236,7	260,3
Silicagel B engporig	247,2	248,8
Silicagel B mittelporig	243,8	248,5
Silicagel B weitporig	232,1	258,4

*) Mitt. Fette u. Seifen 48, 288 [1939].

Aus diesem Versuch ist zu ersehen, daß Silicagel E engporig keine wesentliche Zerlegung bewirkt, das mittelporige eine deutliche, das weitporige Silicagel und die Sorte A dagegen eine erhebliche Diskrepanz in bezug auf adsorbierte und nichtadsorbierte Säure aufweisen. Die untersuchte Myristinsäure enthielt also kleine Mengen von höher molekularen (z. B. Palmitinsäure) und niedriger molekularen Säuren (z. B. Laurinsäure). Erst durch wiederholtes Destillieren im Vakuum oder häufiges Umkristallisieren ließ sich ein Präparat gewinnen, das im Filtrat und Eluat die gleichen Kennzahlen aufwies. Hat man einmal derartige „adsorptionsreine“ Säuren, so kann man sie wahrscheinlich umgekehrt zur Eichung des Adsorptionsmittels benutzen, indem man unter bestimmten Versuchsbedingungen die Zerlegung von Gemischen in Fraktionen vornimmt.

Palmitinsäure, als Acid. palmitinic. purissimum aus dem Handel bezogen, zeigte, in der bei der Myristinsäure beschriebenen Weise untersucht, folgendes Bild:

	Säurezahlen	
	Filtrat	Eluat
Silicagel A	228,9	218,2
Silicagel E engporig	215,6	214,9
Silicagel E mittelporig	215,6	219,9
Silicagel E weitporig	224,5	214,1

Die Adsorptionswirkung ist wieder bei E weitporig und A die günstigste. Das Filtrat von Silicagel E weitporig hat die Säurezahl der Palmitinsäure, niedriger molekulare Säuren sind im Adsorbat geblieben. Weitere Versuche mit Stearinäure, Laurinsäure und Capronsäure zeigten gleichfalls, daß die als „reinst“ im Handel geführten Säuren sich durch Adsorption fraktionieren lassen.

Besonderes Interesse müßten Ölsäure und Olein finden, da letzteres ein wichtiges Handelsprodukt ist. Daß die Herstellung reiner Ölsäure eine schwierige Aufgabe ist, beweisen umfassende Versuche, die in früheren Jahren von verschiedenen Forschern und auch in meinem Laboratorium durchgeführt wurden. Am besten bewährte sich noch die Arbeitsweise von Bertram¹⁾, der das Additionsprodukt von Ölsäure und Mercuriacetat verwandte. Bei der Schwierigkeit der Reindarstellung war es nicht zu verwundern, daß aus dem Handel bezogene „reine“ Ölsäure bei der Adsorptionsanalyse zu Bedenken Anlaß gab. Ein Präparat der JZ 90,0 konnte im ersten Augenblick als rein erscheinen, wurde aber durch Verwendung von Silicagel E mittelporig in Fraktionen der JZ 92,7 (Filtrat) und 87,7 (Eluat) zerlegt. Es war Linolsäure als höher ungesättigte Säure vorhanden, während gesättigte Säuren die Jodzahl herunterdrückten. Die gleichen Ergebnisse ließen sich bei Untersuchung von technischem Olein erwarten. Außer der Jodzahl wurde die Rhodanzahl bestimmt, um einen Rückschluß auf die Mengen der vorhandenen Säuren ziehen zu können. Das zunächst geprüfte Saponifikatolein hatte eine Jodzahl von 83,8 und eine Rhodanzahl von 81,7, woraus sich die folgende Zusammensetzung errechnet: 88,5% Ölsäure, 2,2% Linolsäure, 9,5% gesättigte Säuren. Nach Filtration über Aluminiumoxyd ergab sich: JZ 88,6 und RhZ 84,8, entsprechend 90,2% Ölsäure, 4,0% Linolsäure und 6% gesättigte Säuren. Es fand also eine wesentliche Anreicherung der Linolsäure im Filtrat statt, ein Ergebnis, das durch die Beschaffenheit des Eluates (das Adsorbat des oberen Teiles der Säule hatte eine Jodzahl von 80,1) bestätigt wurde. Der gleiche Erfolg wurde bei Silicagel E mittelporig erzielt; hier war die Jodzahl des im oberen Teile adsorbierten Oleins sogar auf 68,0 gesunken.

Die praktische Anwendung dieses Verfahrens zur Beurteilung der Qualität von Oleinen geht aus folgenden Tabellen hervor, die Untersuchungsergebnisse einiger aus dem Handel bezogener bzw. aus Italien zur Prüfung übersandter Oleine enthalten, wobei Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel verwendet wurde. Geprüft wurden die Fettsäuren nach Entfernung des Unverseifbaren.

	JZ	RhZ
I. Oleina saponificazione Mira-Lanza, Genova JZ 82,1; RhZ 78,1; Univ. 0,8%	Fettsäuren 82,7 Filtrat 83,3 Eluat 80,9	78,3 77,8 77,7
II. Oleina bidistillata Mira-Lanza, Genova JZ 83,4; RhZ 79,2; Univ. 0,4%	Fettsäuren 82,3 Filtrat 83,3 Eluat 78,8	77,8 76,7 70,4
III. Olein blond dest. Jacoby & Meyer, Magdeburg JZ 81,6; RhZ 75,5; Univ. 5,3%	Fettsäuren 80,8 Filtrat 81,7 Eluat 76,0	72,8 72,0 73,4

¹⁾ Diss. Delft 1923; Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 397 [1927].

	JZ	RhZ
IV. Olein blond Overbeck & Sohn, Neuß JZ 82,4; RhZ 78,1; Univ. 4,5%	Fettsäuren 82,1 Filtrat 84,4 Eluat 80,5	74,4 76,2 74,9
V. Olein weiß Overbeck & Sohn, Neuß JZ 83,8; RhZ 69,7; Univ. 1,8%	Fettsäuren 84,2 Filtrat 86,7 Eluat 81,1	70,0 68,9 70,6
VI. Pflan-Olein Siebert & Cie. G. m. b. H., Neuwied JZ 85,5; RhZ 81,4; Univ. 3,9%	Fettsäuren 88,4 Filtrat 89,8 Eluat 82,3	81,0 80,5 75,8
VII. Hammonia Destillat Olein Hammonia Stearin Fabrik, Hamburg JZ 85,3; RhZ 81,8; Univ. 5,2%	Fettsäuren 85,1 Filtrat 86,7 Eluat 80,8	80,3 79,6 76,0

Aus diesen Kennzahlen errechnet sich folgende prozentuale Zusammensetzung der reinen Fettsäuren:

	Ölsäure	Linol-säure	Gesätt. Säuren	Ölsäure	Linol-säure	Gesätt. Säuren	
I. Ursprünglich .	82,1	4,8	13,3	V. Ursprünglich .	60,9	15,7	22,5
Filtrat	79,4	6,4	14,4	Filtrat	56,8	19,7	23,6
Eluat	82,7	3,6	13,9	Eluat	66,9	11,5	21,8
II. Fettsäuren ..	80,8	5,5	14,4	VI. Ursprünglich .	81,8	8,2	10,3
Filtrat	78,0	7,2	15,0	Filtrat	79,3	10,2	10,8
Eluat	83,2	2,0	14,9	Eluat	76,9	7,2	16,1
III. Ursprünglich .	71,1	9,2	20,0	VII. Ursprünglich .	86,0	4,9	9,4
Filtrat	69,2	10,7	21,1	Filtrat	80,6	7,7	11,9
Eluat	73,7	2,9	18,6	Eluat	79,1	5,2	15,8
IV. Ursprünglich .	74,1	8,6	17,6				
Filtrat	75,5	9,1	15,6				
Eluat	76,9	6,2	17,1				

Man sieht dagegen eine Anreicherung der Linolsäure im Filtrat, der Erhöhung der Jodzahlen entsprechend. Mit Rücksicht auf die starke Abhängigkeit der Ergebnisse von dem verwandten Lösungsmittel, den Adsorptionsmitteln und der gesamten Versuchsanordnung ist die Reproduzierbarkeit der Adsorptionstrennung nicht einfach. Für eine konventionelle Oleinprüfung erscheint folgende sehr einfache Arbeitsweise geeignet:

Man löst 5 g Olein in 50 g Petroläther (Sdp. 35—50°) und filtriert durch ein Adsorptionsrohr von 16 cm Länge und 1,5 cm Dmr., gefüllt mit 10 g Aluminiumoxyd (Merck, standardisiert nach Brockmann). Man kann hierzu ein einfaches Reagensglas nehmen, in dessen Boden man ein kleines Loch anbringt, das mit einem Wattebausch bedeckt wird. Das Rohr wird mit Hilfe eines Gummistopfens auf eine Saugflasche gesetzt, in der sich innen ein Reagensglas zum Auffangen des Filtrates befindet. Die Lösung des Oleins wird durch sehr schwaches Saugen (Wasserstrahlpumpe) langsam (Dauer etwa 1½ h) hindurchgesaugt, worauf man aus dem Filtrat das Lösungsmittel verjagt und in dem Rückstand die JZ, RhZ und SZ bestimmt. Darauf zieht man das adsorbierte Olein mit 40 cm³ Aceton aus und verdampft wiederum das Lösungsmittel zur Bestimmung der Kennzahlen des Adsorbates. Man kann sich notfalls auf die Bestimmung der Jodzahlen beschränken. Da das Bild der chromatographischen Trennung durch die Anwesenheit des Unverseifbaren getrübt wird, ist es notwendig, die reinen Fettsäuren zu untersuchen.

Welche Jodzahlen oder besser welche Grenzwerte der Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl bei derart gewonnenen Oleinfractionen gegebenenfalls zugelassen werden sollen, müssen umfassende Versuche mit zahlreichen Handelspräparaten lehren. Die früher von mir für Oleine als Höchstwert angegebene Diskrepanz von 10 Einheiten muß natürgemäß nach Durchführung der Adsorptionstrennung bei dem nicht adsorbierten Teil eine Erhöhung, bei dem adsorbierten Teil eine Erniedrigung erfahren.

Die analytische Prüfung von Oleinen ist deshalb von größter Wichtigkeit, weil ungeeignete Produkte zur Selbstentzündung des damit gefetzten Fasermaterials führen können. Die Ursache liegt in erster Linie in der Gegenwart zu großer Mengen mehrfach ungesättigter Fettsäuren, besonders der Linolsäure. Spuren von Metallen beschleunigen die Oxydation, wie umgekehrt Antioxydantien verzögern wirken. Da derartige Stoffe bei der Kennzahlbestimmung nicht erfaßt werden und ihre Erkennung umständlich und zeitraubend ist, muß der Mackey-Test herangezogen werden, bei dem die Temperaturerhöhung von mit Olein getränkter Watte unter ganz bestimmten Verhältnissen festgestellt wird. Zu der Charakterisierung eines Oleins durch die Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl sowie durch den Mackey-Test tritt nun die Adsorptionsanalyse verfeinernd hinzu. Sie ist berufen, auch bei der Analyse anderer Schmalzmittel, z. B. der unter Zuhilfenahme von Mineralölen hergestellten, eine wichtige Rolle zu spielen. Über Mackey-Test und Adsorptionstrennung von Oleinen wird später berichtet werden.

Bei der Durchführung vorstehender Untersuchungen wurde ich von Fr. Lieselotte Theiling in verständnisvoller Weise unterstützt.

Eingeg. 12. Januar 1940. [A, 14.]