

### 367. D. Holde und M. Stange: Gemischte Glyceride in natürlichen Fetten.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Bis vor wenigen Jahren nahm man fast allgemein an, dass die natürlichen Pflanzen- und Thier-Fette im Wesentlichen, von Verunreinigungen durch freie Fettsäuren, aldehydartigen Substanzen etc. abgesehen, aus Gemischen einfacher Triglyceride der Typen Olein,  $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ , Stearin,  $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$  u. s. w. bestehen. Diese Anschauung fand im Jahre 1889 durch eine Feststellung von Blith und Robertson<sup>1)</sup> insofern eine Einschränkung, als die genannten Autoren aus der Butter durch fractionirte Krystallisation mittels

Alkoholäther ein festes Glycerid von der Formel  $C_3H_5$   $\begin{matrix} \nearrow C_4H_7O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \\ \nwarrow C_{16}H_{31}O_2 \end{matrix}$

— das Oleobutyropalmitin — isolirten. In der uns vorliegenden kurzen Mittheilung der genannten Autoren ist eine nähere Beschreibung der Eigenschaften dieses Körpers, sowie eine Begründung der Constitution nicht gegeben. Es dürfte indessen anzunehmen sein, dass Blith und Robertson aus diesem Glycerid Buttersäure, Palmitin- und Oel-Säure abgeschieden haben. Auch Bell<sup>2)</sup> hat nach Angaben von Lewkowitsch ein Oleobutyropalmitin in der Butter auf indirectem Wege nachgewiesen, gleichfalls ohne dessen Eigenschaften zu beschreiben oder die Constitution des Glycerids schärfer zu begründen. Auf vorstehende Befunde gründet sich auch die Herstellung von Kunstbutter auf synthetischem Wege nach einem neueren Patent von Schmidt. In zweifellos sicherer Weise hat nun im Jahre 1896 Heise<sup>3)</sup> in einem exotischen Fett, nämlich dem Fett des afrikanischen Fettbaumes Stearodendron Stuhlmanni, dem sog. Mkanifett, ein gemischtes Glycerid mit Oleodistearin als Hauptbestandtheil nachgewiesen. Dieses hatte einen doppelten Schmelzpunkt, nämlich von 27—28° und 44—45°, je nach der Vorbehandlung (in Bezug auf Abkühlung und Erwärmung), der das Glycerid ausgesetzt war. (Stearin hat einen Schmp. von 71.5 bzw. 55° und Palmitin einen solchen von 62°.) Heise hat das Mengenverhältniss von Stearinsäure und Oelsäure, die er beide aus dem Glycerid abgeschieden und nach ihren bekannten Eigenschaften identificirt hat, aus der Jodzahl des durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther gereinigten Glycerids zu 2:1 ermittelt.

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1889, 162.

<sup>2)</sup> Chemistry of foods 44, s. Lewkowitsch, Analysis of fats etc. 1895, 489.

<sup>3)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540 und Chem. Revue über die Fett- und Harz-Ind. 6, 45 [1899].

Nachdem später Lewkowitsch die Richtigkeit des Heise'schen Befundes derart in Zweifel gezogen hatte, dass er das Vorhandensein eines Gemisches von Tristearin und Triolein in dem angeblichen Heise'schen Oleodistearin für möglich hielt, haben Henriques und Künne den Heise'schen Befund durch Untersuchung der Chlorjodadditionsproducte des Oleodistearins aus Mkanifett und durch anderweitige Versuche eingehend controllirt. Sie haben im Wesentlichen bestätigt, dass durch zahlreiche Umkrystallisationen der Hauptmenge des Mkanifettes ein im krystallisirten Zustand constant bei  $45-46^{\circ}$ , umgeschmolzen bei  $39-40^{\circ}$  schmelzendes Oleodistearin von der Jodzahl 28.6 (Theorie 28.6) erhalten wird.

Henriques und Künne<sup>1)</sup> haben auch die Eigenschaften des Chlorjodadditionsproductes, das sie durch Einwirkung der Hübl'schen Jodlösung auf das Oleodistearin erhielten, eingehend untersucht und die Rückbildung des Oleodistearins aus dem Chlorjodproduct durch Kochen mit organischen Basen (Anilin, Chinolin) festgestellt. Sie regen schliesslich die Weiterverfolgung des Nachweises gemischter Glyceride in natürlichen Pflanzen- und Thier-Fetten an.

Später hat Heise<sup>2)</sup> aus dem Fett der Guttifere *Garcinia indica*, der sogenannten Kokumbutter, gleichfalls als Hauptbestandtheil Oleodistearin abgeschieden und weitere Untersuchungen über natürlich vorkommende gemischte Glyceride in Aussicht gestellt.

Der Eine von uns (Holde) beabsichtigte nun vor etwa Jahresfrist, da inzwischen Heise die Weiterverfolgung des Gegenstandes wegen anderweitiger Inanspruchnahme aufgeben musste, in Gemeinschaft mit Henriques das Studium der gemischten Glyceride in den bekannteren Pflanzen- und Thierfetten wieder aufzunehmen, musste indessen in Folge von Erkrankung des Hrn. Henriques diese Versuche allein bezw. in Gemeinschaft mit Hrn. M. Stange einleiten. Wir wählten zum Gegenstand unserer Untersuchungen die festen Bestandtheile des Olivenöls, weil dieses eines der bekanntesten und zunächst am meisten interessirenden Fette darstellt, das man bisher im Wesentlichen als Gemisch von Triolein, mit geringeren Mengen Tripalmitin und Tristearin ansah, und weil sich aus seiner Zusammensetzung vielleicht nicht unberechtigte Schlüsse auf die Constitution der festen Antheile ähnlicher Fette ziehen liessen. Nach verschiedenen vergeblichen Vorversuchen, durch Abkühlung und Abpressung des ursprünglichen Oeles die festen Bestandtheile abzuscheiden, verliessen wir diesen Weg und wählten die starke Abkühlung der ätherischen Lösung des Oeles auf  $-40^{\circ}$  bis  $-45^{\circ}$  in einem Bade von Alkohol

<sup>1)</sup> Chem. Revue über Fett- und Harz-Industrie 6, 45 [1899]. — Diese Berichte 32, 387 [1899].

<sup>2)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 1897, 306.

und fester Kohlensäure, das wir vor äusserer Erwärmung durch entsprechende schlechte Wärmeleiter (Sägespähne) schützten. Die ätherische Lösung befand sich hierbei in geräumigen Bechergläsern oder Erlenmeyer-Kolben, und ihre Temperatur wurde durch Alkohol-Thermometer beobachtet. Die festen Glyceride schieden sich unter diesen Umständen — ständiges Durchrühren vorausgesetzt — als krystallinische weisse Niederschläge ab, die bei etwa  $-30^{\circ}$  bis  $-35^{\circ}$  in einem durch Alkohol und Kohlensäure abgekühlten Heisswassertrichter filtrirt und durch wiederholtes Auflösen und Fällen bei  $-40^{\circ}$  sowie durch späteres Fällen in kleineren Aethermengen bei  $-20^{\circ}$  und endlich durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkoholäther bei Zimmerwärme von flüssigen Glyceriden befreit wurden. Die anfänglich angewandte Aethermenge betrug etwa das 3- bis 5-fache der angewandten Oelmenge und wechselt je nach Gehalt der verarbeiteten Oele an festem Glycerid. Wir wandten bei verschiedenen Versuchen mehrere Portionen von je 45 bis 90 g Oel an, sodass wir aus jedem der untersuchten Oele — im Ganzen wurden 4 reine Olivenöle untersucht —, 5—10 g reiner fester Glyceride aus 400—700 g Oel isoliren konnten. Dabei sind selbstverständlich auch kleinere Mengen fester Glyceride mit in die Lösung der flüssigen Glyceride übergegangen. In einem Fall wurde das bei  $-40^{\circ}$  gewonnene ätherische Filtrat der festen Glyceride auf  $-50^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$  im Alkohol-Kohlensäurebad abgekühlt und hierbei wieder ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich indessen bei Zimmerwärme als ölige Substanz von der Jodzahl 82, also im Wesentlichen als Olein erwies<sup>1)</sup>. Die ins Auge gefasste Möglichkeit, dass dieser Körper vielleicht noch weitere gemischte ölsäurereichere Glyceride darstellen könnte, musste hiermit zunächst ausser Betracht gelassen werden.

Das in der beschriebenen Weise durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkoholäther gereinigte feste Glycerid stellte eine weisse porzellanartig aussehende Masse dar, die bei der geringsten Berührung mit der Hand sofort schmolz. Es zeigte bei allen untersuchten Olivenölen einen ganz constanten Schmelzpunkt, der etwas — d. h. etwa  $1^{\circ}$  — oberhalb oder unterhalb  $30^{\circ}$  lag, je nachdem er bei der krystallisirten oder umgeschmolzenen Substanz bestimmt wurde.

Schon Henriques und Heise haben beim Oleodistearin ähnliche, wenn auch grössere Unterschiede in dem Schmelzpunkt der krystallisirten und umgeschmolzenen Substanz, wie oben gezeigt, gefunden. In Rücksicht auf den niedrigen Schmelzpunkt unserer Substanz waren wir von vornherein geneigt, auf ein anderes gemischtes Glycerid, als solches in der Kokumbutter etc. gefunden wurde, zu schliessen — eine Annahme, die sich auch weiterhin bestätigte. Einen doppelten Schmelzpunkt zeigte unser Glycerid, analog dem Heise-

<sup>1)</sup> Das ursprüngliche Oel hatte annähernd gleich hohe Jodzahl.

schen, insofern auch, als es, bei gelegentlichen Beobachtungen, auf Eis erstarrt, später bei Zimmerwärme breiig ölig und bei weiterem Stehen paraffinartig hart erschien. Beim Erhitzen des Glycerids über seinen eigentlichen Schmelzpunkt bis auf 55° zeigte sich nicht ein erneutes Erstarren. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte das Glycerid in strahlen- und fächerförmig angeordneten weichen Nadeln.

Wir haben nun diese festen Glyceride aus mehreren Olivenölen genauer in Bezug auf ihre Eigenschaften, d. h. Verseifungszahl, Molekulargewicht, Jodzahl, nicht flüchtige Gesamtfettsäure (Hehnerzahl), Glyceringehalt, specifisches Gewicht, sowie auf das Mengenverhältniss und die Eigenschaften der in dem Glycerid enthaltenen Fettsäuren näher geprüft. Die gesammten gefundenen Ergebnisse finden sich in der nachstehenden Uebersicht, in der wir zur Orientirung die berechneten bezw. bekannten Zahlen der zum Vergleich heranzuziehenden gemischten Glyceride und Fettsäuren angeführt haben.

## Constanten der gemischten Glyceride

	gefunden für		berechnet für	
	festes Glycerid aus Olivenöl		Oleodimargarin	Oleodipalmitin
	Oel I.	Oel II.	$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{17}H_{33}O_2)_2 \end{cases}$	$C_3H_5 \begin{cases} C_{18}H_{33}O_2 \\ (C_{16}H_{31}O_2)_2 \end{cases}$
Verseif.-Zahl . .	196.2, 196	196.6, (193.4)	195.2	201.8
Mol.-Gewicht . .	859; 859.6	857; (871)	860.9	832.9
Jodzahl . . . .	30.1	29.8	29.5	30.5
Schmelzpunkt . .	29—31	$\left\{ \begin{array}{l} 29.2—30.4 \\ \text{umgeschm.} \\ 30.6—31.7 \\ \text{krystall.} \end{array} \right.$	—	—
Optische Drehung	0°	—	—	—
Gesamtfettsäure	—	95.82 pCt.	95.6 pCt.	95.16 pCt.
Glycerinrest $C_3H_5$	—	3.65	—	—
Spec. Gewicht .	—	0.9948	—	—

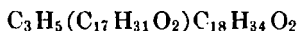
## Constanten der Fettsäuren

	gefunden für	gef. bezw. ber. für		gefunden für	berechnet
	festen Säuren des Glycerids	Margarin-säure	Palmitin-säure	flüssige Säuren des Glycerids	für Oelsäure
Verseif.-Zahl	210.9; 211.9; [215.6] 211.9; 211.5	208	219	199.1	198.9
Mol.-Gewicht	Mittel 265.4	270	256	282.0	282
Jodzahl . .	0	0	0	90.0, 91.9	90.5
Schmelzpunkt	52—53, 54—56, 54.6, 57, 59—61°	59.0?	62	bei Zimmer- temper. flüssig	bei Zimmer- temper. flüssig

## Mengenverhältniss von fester zu flüssiger Säure.

Gefunden		Theorie für $C_3H_5C_{18}H_{33}O_2(C_{17}H_{33}O_2)_2$
I.	II.	
2.2 : 1	2.2 : 1	1.9 : 1

Wir haben die flüssigen Säuren von den festen Fettsäuren dadurch getrennt, dass wir aus dem verseiften Glycerid die Bleisalze mittels kalter alkoholisch-wässriger Bleiacetalösung herstellten, die getrockneten Salze mit Schwefeläther extrahirten und so zunächst die Bleisalze der flüssigen und festen Säuren trennten. Durch Zersetzung der Bleisalze mittels Salzsäure, z. Th. bei Gegenwart von Schwefeläther oder Petroläther, haben wir die Säuren abgeschieden. Bei Abscheidung der Oelsäure aus den Bleisalzen wurde zur Vermeidung der Oxydation der Oelsäure die Abscheidung bei niedriger Temperatur ausgeführt und aus den ätherischen Lösungen die Oelsäure unter Verflüchtigung des Aethers im Vacuum, z. Th. auch durch Einleiten eines Kohlensäurestromes bewirkt. Zur Reindarstellung der Oelsäure wurde schliesslich eine Ueberführung derselben in das Baryumsalz und Extraction des letzteren mit heissem Alkohol nach der bekannten klassischen Arbeit Gottlieb's<sup>1)</sup> in Ann. d. Chem. aus dem Jahre 1846 erforderlich. Die Oelsäure wurde aus dem bei Zimmerwärme aus alkoholischer Lösung ausgefallenen Baryumsalz durch Weinsäure in der Kälte ausgeschieden und aus der ätherischen Lösung im Vacuum durch Verdampfung des Aethers isolirt. Wenn dieses Reinigungsverfahren der Oelsäure nicht angewandt wurde, so kamen wir, statt zu einer nur sehr schwach gelblichen, zu einer brännlichgelbrothen Säure, deren Eigenschaften (Jodzahl 84 und 85) freilich die Gegenwart reiner Oelsäure in den flüssigen Säuren nichtsdestoweniger erkennen liessen. Dass das Verhältniss der Mengen der flüssigen und festen Säuren nicht ganz oder nur annähernd der Theorie entsprach, war darauf zurückzuführen, dass die Gewinnung der Säuren eine längere und mühsame präparative Arbeit nothwendig macht und bei der Trennung mittels der Bleisalze an und für sich schon gewisse Gleichgewichtszustände in der Löslichkeit der Bleisalze der festen und der flüssigen Säuren in Schwefeläther eintreten, welche die genaue quantitative Abscheidung etwas erschweren. Nichtsdestoweniger zeigen die nachstehenden, insbesondere die Jodzahlen und die sonstigen quantitativen Constanten ohne Weiteres, dass das Verhältniss von festen und flüssigen Fettsäuren etwa 2:1 ist, sodass in der That im Olivenöl etwa 1—2 pCt. eines gemischtes Glycerides von der Formel



festgestellt werden konnten.

Bei den festen Säuren des Glycerids konnten wir noch nicht einen ganz constanten Schmelzpunkt erzielen. Der Schmelzpunkt lag zunächst zwischen 53 und 55°. Er stieg, wenn besonders günstige,

<sup>1)</sup> s. a. Schädler, Technologie der Fette, 1892, S. 179,

noch nicht genau festgelegte Krystallisationsbedingungen z. B. langsames Krystallisiren aus Petrolätherlösung herbeigeführt wurden, bei einzelnen Antheilen der Säuren bis auf etwa  $60^{\circ}$ , aber selbst bei sorgfältigen, nach den Angaben von Heintz wiederholt ausgeführten fractionirten Fällungen der festen Säuren mittelst Magnesiumacetat, konnten wir nie zu einem höheren Schmelzpunkt als  $60-61^{\circ}$  kommen, während zahlreiche Fällungen von niederen, aber nicht unter  $52^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkten auch bei wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol erhalten wurden. Somit war nur die Gegenwart einer Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  naheliegend. Die Säuren krystallisirten in büschelförmig angeordneten Nadeln. Die von Krafft synthetisch gewonnene, aber in natürlichen Fetten nicht vorkommende Margarinsäure, sowie die von Gerard aus dem Oel von *Datura stramonium* gewonnene Daturinsäure (Schmp.  $54.5^{\circ}$ ) haben diese Formel. Aus künstlich bereiteten, bei etwa  $55^{\circ}$  schmelzenden Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure konnten wir die reinen Säuren von entsprechenden Schmelzpunkten nach Heintz ohne grössere Schwierigkeit abscheiden. Somit hatten wir keine Veranlassung, in den von uns aus den festen Glyceriden des Olivenöles abgeschiedenen festen Fettsäuren etwa ein Gemisch von Palmitin- und Stearin-Säure, das auch auf die von uns festgestellte Formel der Säure  $C_{17}H_{34}O_2$  passen konnte, zu schliessen. Nichtsdestoweniger wollen wir uns über diesen Punkt noch weitere Untersuchungen vorbehalten.

Bekanntlich sind Fettsäuren mit unpaarer Anzahl von Kohlenstoffatomen aus natürlichen Fetten bisher selten mit Sicherheit abgeschieden worden. Nördlinger<sup>1)</sup> glaubt z. B. im Palmfett neben Palmitin- und Stearin-Säure auch 1 pCt. der Gerard'schen Daturinsäure nachgewiesen zu haben. Wir wollen auch diesen Punkt später noch näher prüfen.

Es war nun verlockend, zu untersuchen, in wie weit etwa auch in der Betrachtung der Constitution der festen Bestandtheile der thierischen Fette bisher erhebliche Irrthümer untergelaufen sind. Wir haben zu diesem Zweck aus den festen Pressrückständen von Knochenöl, das zur Fabrication von feinen Uhrenölen, Rostschutzölen dient, durch Umkrystallisiren aus Alkoholäther bei mässig tiefen Temperaturen (Viehsalz und Eis) die festen Glyceride nahezu ganz rein dargestellt. Bei einem dieser Producte, das wir in zwei Reinigungszuständen als sehr harte, gelbliche, bezw. als weisse Masse erhielten, waren die Schmp.  $58^{\circ}$  bis  $59^{\circ}$  bezw.  $52^{\circ}$  bis  $53^{\circ}$  und die entsprechenden Jodzahlen 2.2 bezw. 7.7. Hiernach konnten wir zunächst nur die Gegenwart von noch geringen Mengen Olein in diesen festen Glyceriden annehmen und nicht vermuthen, dass ölsäurehaltige ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, Ref. 578 [1892].

mischte Glyceride in diesem thierischen Fett vorliegen. Es liegt auch nahe, anzunehmen, dass in ähnlichen thierischen Fetten, z. B. Rindertalg und Hammeltalg, nicht derartige gemischte Glyceride vorkommen, indessen behalten wir uns auch über diesen Punkt, ebenso wie über die festen Glyceride anderer pflanzlicher Fette, noch weitere Untersuchungen vor, nachdem wir nunmehr in der Lage sind, in sicherer, wenn auch zum Theil in mühevoller Weise die festen Glyceride aus natürlichen Fetten durch die von uns gewählte Abscheidungsweise rein darzustellen.

Wir möchten zum Schluss nicht verfehlen, noch auf die vielleicht nicht unwichtigen Beziehungen der obigen Befunde zur analytischen Beurtheilung der Fette und zu den über die physiologischen Betrachtungen schon von Heise gestreiften Fette hinzuweisen.

Bei einigen der vorstehenden Untersuchungen, insbesondere bei der Darstellung von Rohmaterial, den Reindarstellungen der Oelsäure nach dem Gottlieb'schen Verfahren und der Controle einiger der festgestellten Constanten hat uns Hr. stud. G. Walther in dankenswerther Weise unterstützt.

Oelprüfungsabtheilung der Kgl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg.

### 368. Richard Wolffenstein und Eduard Wolffenstein: Ueber den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung in der Piperidinreihe.

(Eingegangen am 11. Juli 1901.)

In der vorliegenden Arbeit gelangten folgende drei Gruppen von Piperidinderivaten zur Untersuchung:

1. Die am Kohlenstoff alkylirten Verbindungen.
2. Die am Stickstoff alkylirten Verbindungen.
3. Die am Stickstoff acylirten Verbindungen.

Hierbei haben wir, um ein zutreffendes Vergleichsmaterial zu erhalten, am Kohlenstoff wie am Stickstoff dieselben Alkylgruppen eingeführt und bei den Acylderivaten die den Alkylverbindungen analogen Körper untersucht.

Diese verschiedenen Verbindungen waren theilweise noch unbekannt; wir hatten uns bei der Darstellung derselben der werthvollen Hülfe der Herren Wernick, Auerbach, Hohenemser und Marcuse zu erfreuen, in deren Dissertationen die einzelnen Verbindungen chemisch genau beschrieben sind. Die Substanzen gelangten nur in analysenreinem Zustand zur Verwendung.

Die physiologische Wirkung wurde in 177 Fällen geprüft, und zwar wurden 54 Versuche an Kaninchen, 123 an Fröschen vorge-