

abtrennbaren kohlenstoffreichen Gruppen — von der normalen Cellulose bezw. dem ersten Substitutionsproduct getrennt werden können. Ein genetischer Zusammenhang zwischen der Cellulose und dem eingelagerten Cutin konnte dagegen bis jetzt nicht gefunden werden, er ist aber auch bei der völligen Verschiedenheit beider Körper kaum anzunehmen.

564. Henrik Bull: Ueber die Trennung der Fettsäuren des Dorschleber-Oels¹⁾.

(Eingegangen am 25. Juli 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Wegen der grossen Oxydirbarkeit der Thranfettsäuren erscheint es nothwendig, die Trennung derselben möglichst bei Luftabschluss vorzunehmen. Da die Trennung durch fractionirte Destillation im Strome überhitzten Wasserdampfes als ungenügend befunden wurde, versuchte ich die Vacuumdestillation der Methylester, die bekanntlich einen erheblich tieferen Siedepunkt haben, als die Fettsäuren selbst. Bei 10 mm Quecksilberdruck konnten bis zu einer Temperatur von 240° etwa 80 pCt. der Fettsäuremethylester verflüchtigt werden.

Ich ging von zwei Kilo eines beinahe säurefreien Lofoden-Dorschleberthrans aus. Aus demselben wurde der Methylester²⁾ mittels Natriummethylat dargestellt. Ausbeute 1960 g.

Die Vacuumdestillation.

Um eine möglichst scharfe Trennung durch die Destillation herbeizuführen, wurde bei derselben ein Dephlegmator angewendet. Zum besseren Verständniss verweise ich auf die auf S. 3571 gegebene Skizze des Apparates. Kolben und Hals sind etwa 80 cm hoch; beide sind in einem Gehäuse aus dicken Asbestplatten eingebaut und werden von den Verbrennungsgasen des unter dem Kolben angebrachten grossen Bunsenbrenners umströmt und heiss gehalten. Der den Kolben oben abschliessende Kautschukstopfen ist dreifach durchbohrt und trägt Thermometer, Einfülltrichter (der, capillar ausgezogen, bis in den Kolben reicht) und einen kleinen Kühler aus Silber; derselbe, daneben in $\frac{2}{3}$ natürlicher Grösse wiedergegeben, besteht aus zwei Theilen, einem äusseren, unten abgeschlossenen Gehäuse und dem eigentlichen Kühler,

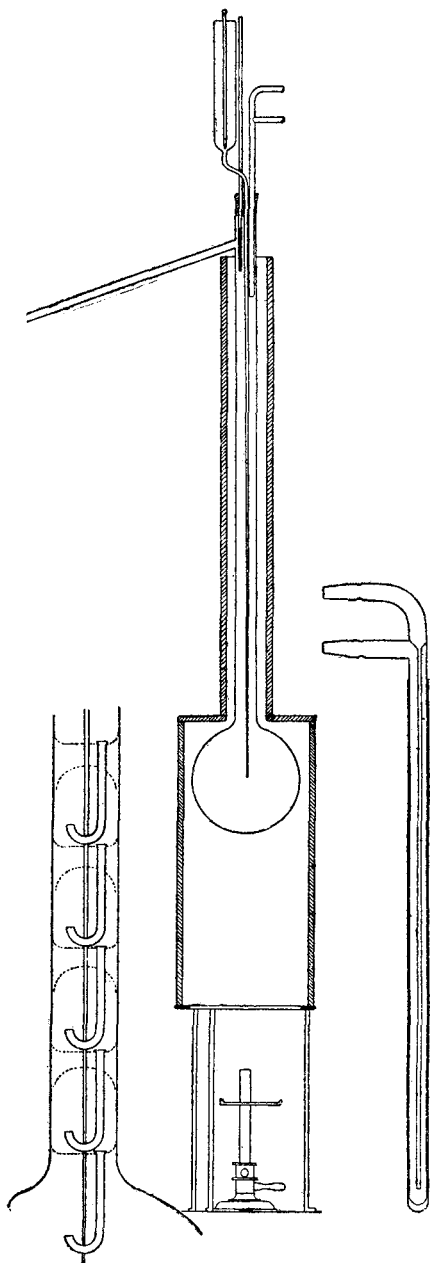
¹⁾ Ein Theil dieser Arbeit ist in norwegischer Sprache im Jahre 1902 im Jahresbericht der Versuchsstation für Fischereiprodukte in Bergen erschienen.

²⁾ Chem.-Ztg. 1900, 24.

der im Gehäuse auf- und abwärts geschoben werden kann; der Kühler wird mit der Wasserleitung verbunden. Vom Kühler fliesst das Condensat durch die im Kolbenhals angebrachten Netze und durch die in letztere eingehängten Glasröhrchen in den Kolben zurück und dephlegmirt auf dem Wege die emporsteigenden Dämpfe. Das zur Aufnahme des Destillats dienende Gefäss steht unter einer grossen, auf einer Glasplatte aufgeschliffenen Glaslocke, durch deren Tubus die Verbindung mit dem Ablaufrohr und mit der Pumpe mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens hergestellt wird. Nachdem die Dämpfe oben angekommen sind, schiebt man den Kühler soweit im Gehäuse hinauf, dass etwa 2—3 Tropfen in der Secunde condensirt werden, und regulirt die Flamme derart, dass man etwa 1—2 Tropfen Destillat per Secunde erhält. Diese Dephlagmationseinrichtung entsprach vollständig den Erwartungen. Durch Umhüllung des Asbestmantels mit einigen Schichten Filtrirpapier konnte der Kolbenhals ganz genügend vor zu starker Abkühlung geschützt werden.

Da der Kolben jedes Mal nur etwa $\frac{1}{2}$ kg fassen konnte, wurde die erste Destillation im gewöhnlichen Fractionirkolben ausgeführt.

Die ganze Menge wurde dann drei Mal im beschriebenen Apparat durchfractionirt, das erste Mal von 10 zu 10⁰, nachher in kleineren Intervallen. Die unten abgedruckte Tabelle



giebt die Resultate der dritten Destillation, in Prozenten ausgedrückt, wieder. Ausserdem sind die Verseifungszahlen und Jodzahlen der Fractionen angegeben.

Wie man sieht, wurden drei Hauptfractionen erhalten: eine bei 186°, eine bei 206° und eine bei 224°; endlich findet sich eine Andeutung weiterer Hauptfractionen bei 161.5—165° und bei 242°.

Tabelle über die bei der letzten Destillation erhaltenen Derivate, in Prozenten ausgedrückt, sowie über die Verseifungszahlen und Jodzahlen der Derivate.

Fraction bis zur Temperatur Grad	pCt.	Verseifungszahl	Jodzahl (Hübl)	Fraction bis zur Temperatur Grad	pCt.	Verseifungszahl	Jodzahl (Hübl)
161.5	0.45	—	—	200.0	1.18	195.2	86.2
163.0	2.00	229.5	9.5	202.5	2.10	196.5	97.6
165.0	1.00	227.8	9.2	205.0	3.88	189.9	101.8
170.0	0.65	221.5	26.1	206.0	17.00	188.1	100.6
175.0	0.90	216.2	39.4	210.0	2.25	186.8	123.4
177.5	0.35	214.4	44.8	212.5	0.65	182.8	143.3
180.0	0.90	211.4	62.2	215.0	0.65	181.2	158.2
183.5	2.40	209.2	63.3	217.5	1.25	179.0	168.7
185.0	4.05	207.1	62.2	220.0	1.20	176.0	167.4
186.0	7.48	204.6	57.2	223.0	5.12	174.0	156.2
187.0	1.83	206.5	50.5	225.0	9.26	173.2	152.2
188.0	1.37	204.6	50.2	227.5	0.66	170.2	155.7
190.0	1.69	202.5	56.8	230.0	0.88	167.8	144.0
192.5	0.91	201.1	64.5	235.0	0.90	163.2	143.6
195.0	0.44	199.2	59.3	239.0	1.30	160.4	138.4
197.5	0.76	197.3	—	240.0	3.52	159.8	130.0

Zur Vergleichung seien angeführt die Verseifungszahlen der Methyl ester der

Palmitinsäure, $C_{16}H_{31}O_2(CH_3)$	207.4
Oelsäure, $C_{18}H_{33}O_2(CH_3)$	189.2
Gadoleinsäure, $C_{20}H_{37}O_2(CH_3)$	172.8
Erucasäure, $C_{22}H_{41}O_2(CH_3)$	160.9

Untersuchung der einzelnen Hauptfractionen.

Die Fraction 161.5—165° bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur theilweise krystallisirte Masse. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol unter Anwendung einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erhielt man ganz reinen Myristinsäure-methylester mit dem scharfen Schmelzpunkt 19°. Verseifungszahl: gef. 231.8, ber. 231.4.

Auch die Fraction 185—186° war bei gewöhnlicher Temperatur fest. Durch zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol bei ca. — 15°

erhielt ich eine grosse Menge von Palmitinsäure-methylester, Schmp. 29.5°, dessen Verseifungszahl 207.4 genau mit der Theorie übereinstimmte. Durch Verseifung wurde sofort reine Palmitinsäure, Schmp. 62°, erhalten.

Die alkoholische Lösung wurde mittels Kali verseift und daraus durch Zusatz von Chlorbaryumlösung das Baryumsalz dargestellt. Letzteres wurde aus Aether krystallisirt und der schwer lösliche Antheil abgetrennt und weiter verarbeitet. Eine gering darin noch enthaltene Menge Palmitinsäure wurde sorgfältig als in ganz kaltem Aether unlösliches Bleisalz abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wurde die Fettsäure in das Zinksalz umgewandelt (durch Neutralisiren mit Kalilauge und Zusetzen der berechneten Menge Zinkchlorid) und durch Erwärmen mit Aether beinahe in Lösung gebracht; aus dem ungelöst gebliebenen Zinksalz erhielt man eine geringe Menge einer Fettsäure vom Erstarrungspunkt -1.5° und der Säurezahl 219.1. Die Hauptmenge schied sich beim Erkalten der ätherischen Lösung aus. Die so gereinigte Fettsäure daraus zeigte den Erstarrungs- und Schmelz-Punkt -1° und gab eine

Ber. für $C_{16}H_{30}O_2$: Säurezahl von 219 und Jodzahl von 91.5°.
 » » 220.5 » » » 100°.

Aus der kalten Zinksalzlösung erhielt ich eine etwas unreinere Fettsäure, die erst bei -4° erstarrte und deren Säurezahl 216.4 war.

Analyse der Fettsäure vom Schmp. -1° :

0.1808 g Sbst.: 0.4982 g CO_2 , 0.1942 g H_2O . — 0.1732 g Sbst.: 0.4762 g CO_2 , 0.1845 g H_2O .

$C_{16}H_{30}O_2$. Ber. C 75.50, H 11.92.
 Gef. » 75.15, 74.98, » 12.04, 11.94.

Die neue Fettsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Schmp. -1° , gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eiskalter, alkalischer Lösung eine Dioxy-palmitinsäure, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als blendend weisse Krystallblättchen, Schmp. 125° erhalten wurde.

0.1005 g Sbst.: 0.2466 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$. Ber. C 66.60, H 11.20.
 Gef. » 66.91, » 11.61.

Das Acetylproduct dieser Dihydroxysäure gab die Acetylzahl 355.7; die Theorie verlangt 355.2.

Die Fettsäure $C_{16}H_{30}O_2$ ist zu etwa 6 pCt. im Dorschleberöl enthalten. Sie ist von der Fettsäure gleicher Zusammensetzung aus

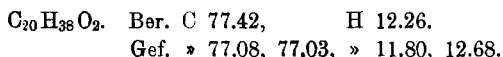
dem Thrane des kaspischen Seehundes verschieden, da das Dihydroxyderivat aus letzterer nach Lubarsky¹⁾ bei 115° schmilzt.

Die hier beschriebene Fettsäure scheint auch im Heringsöl und im Walthran enthalten zu sein.

Die Fraction 205—206° wurde mit alkoholischem Kali verseift, das nach dem Abkühlen abgeschiedene Kaliumsalz durch Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und das feste Kaliumsalz in das Bleisalz umgewandelt. Durch Lösen in Aether und längeres Stehenlassen wurde eine kleine Menge Bleistearat abgeschieden.

Die Fettsäure aus dem löslichen Bleisalz erstarrte bei + 4°. Säurezahl (198) und Jodzahl (90.0) stimmten genau mit der Theorie für Oelsäure überein; das Gleiche gilt für die Löslichkeitsverhältnisse der Kalium- und Natrium-Salze in Alkohol. Die Säure muss somit als Oelsäure angesprochen werden.

Aus der Fraction 223—225° wurde durch Verseifen etc. die Fettsäure dargestellt. Die eine Hälfte wurde mit alkoholischem Kali neutralisirt und dann die andere Hälfte hinzugefügt. Beim Abkühlen schied sich in grosser Menge ein saures Kaliumsalz aus, das noch zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die aus dem Salz freigemachte Fettsäure schmolz bei 24.5°; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus eiskaltem Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert.



Zur Verbrennung diente ein mehrere Jahr altes Präparat, vielleicht mag eine geringe eingetretene Oxydation die wenig gute Uebereinstimmung erklären.

Säurezahl (180.5) und Jodzahl (80.3) wurden mit der Theorie übereinstimmend gefunden.

Die neue Säure, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, ich will sie Gadoleïnsäure nennen (aus gadus = der Dorsch), kommt in reichlicher Menge im Dorschleberöl und auch im Heringsöl und dem Walthran vor.

Sowohl das saure wie das neutrale Kaliumsalz sind in kaltem Alkohol recht schwer löslich. Die Löslichkeit des Bleisalzes in Aether steht in der Mitte zwischen derjenigen des ölsäuren und des eruca-säuren Bleis. Die Scharling'sche Döglingsäure dürfte ein Gemisch von Oelsäure und Gadoleïnsäure gewesen sein.

Die Gadoleïnsäure giebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eiskalter, alkalischer Lösung eine Dihydroxysäure, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in blendend weissen Krystallen, Schmp. 127.5—128°, erhalten wurde.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1898, 26.

0.1002 g Subst.: 0.2559 g CO₂, 0.1054 g H₂O.

C₂₀H₃₈O₂(OH)₂. Ber. C 69.69, H 11.73.

Gef. » 69.64, » 11.79.

Diese Oxysäure, man könnte sie Dihydroxy-gadinsäure nennen, gab die Säurezahl 161.7 statt 162.8 nach der Theorie.

Aus der Destillationscurve kann man ersehen, dass Heyerdahl's¹⁾ Jecoleinsäure, C₁₉H₃₆O₂, nicht in merkbaren Mengen hat anwesend sein können.

Die von Heyerdahl isolirte Dihydroxysäure, C₁₉H₃₆O₂(OH)₂, Schmp. 114—116°, mag eine eutektische Verbindung²⁾ der Oxyderivate der Oelsäure und der Gadoleinsäure gewesen sein.

Die Fraction 239—240° wurde mit alkoholischem Kali verseift und das Kaliumsalz sowie die daraus frei gemachte Fettsäure aus Alkohol umkrystallisirt. Die Fettsäure hatte den scharfen Schmelzpunkt 34° und die Säurezahl 165.4 (für die Erucasäure, C₂₂H₄₂O₂, berechnet sich 165.9). Das Bleisalz ist in Aether sehr schwer löslich, und das neutrale sowie das saure Kaliumsalz sind nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Alles deutet mit Bestimmtheit auf die Erucasäure hin; man erhielt 15 g davon.

Bekanntlich erhält man beim Isoliren der gesättigten Fettsäuren aus den Fischölen in Form ihrer in Aether schwer löslichen Bleiseifen jene niemals frei von ungesättigten Fettsäuren. Bedenkt man, dass sowohl die Gadoleinsäure wie auch die Erucasäure beide in Aether schwer lösliche Bleisalze geben, und dass dieselben, wie es scheint, in den meisten Fischölen vorkommen, so ist dies Verhalten durchaus nicht befremdend.

Interessant ist ferner ein Vergleich der Schmelzpunkte der in dieser Arbeit untersuchten Glieder der Oelsäurereihe. Der Schmelzpunkt ist

für die neue Säure	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	— 1°
» »	gewöhnliche Oelsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ 14°
» »	Gadoleinsäure	C ₂₀ H ₃₈ O ₂ 24.5°
» »	Erucasäure	C ₂₂ H ₄₂ O ₂ 34°.

Der Schmelzpunkt der Gadoleinsäure liegt somit fast genau in der Mitte zwischen denen der benachbarten Säuren, während der Schmelzpunkt der Säure C₁₆H₃₀O₂ tiefer als erwartet liegt und darauf hindeutet, dass diese Säure noch nicht völlig rein war. In Einklang hiermit wurde auch die Jodzahl zu niedrig gefunden.

¹⁾ Cod liver oil and its chemistry, p. 98.

²⁾ Vergl. Lubarsky, Journ. für prakt. Chem. 1898, 26.

Betrachtet man die in der Destillationstabelle angeführten Säurezahlen und Jodzahlen der Fractionen, so ersieht man sofort, dass besonders die höheren Fractionen beträchtliche Mengen stärker ungesättigter Fettsäuren enthalten müssen; wegen Zeitmangel konnte indessen auf ein näheres Studium derselben nicht eingegangen werden.

565. A. D. Maurenbrecher und B. Tollens: Untersuchungen über die Kohlenhydrate des Cacaos¹⁾.

(Eingegangen am 9. October 1906.)

1. Allgemeines.

Trotz der grossen Zahl von Untersuchungen, welche über den Cacao ausgeführt sind, schien es uns interessant zu sein, die Kohlenhydrate der Cacaobohnen und Früchte einer Untersuchung zu unterwerfen, da die vorhandenen Arbeiten besonders das Fett des Cacaos, das Theobromin, sowie allenfalls die Stärke und die Kohlenhydrate des Cacaos im allgemeinen, aber weniger die einzelnen im Cacao vorhandenen Kohlenhydrate berücksichtigt haben²⁾.

Wir haben nach einem nicht weiter fortgesetzten Versuche, in Wasser lösliche Kohlenhydrate aus dem Cacao durch directe Krystallisation zu erhalten, unser Augenmerk besonders der Hydrolyse der von Fett befreiten Cacaobohnen zugewandt, um die der Hydrolyse zugänglichen, »Hemicellulosen« in Lösung zu bringen, und die entstehenden Glykosen auf ihre Natur zu prüfen.

Es ist uns gelungen, auf diese Weise aus den von ihren dünnen Häuten, den sogenannten Cacaoschalen, betreiten Cacaobohnen *l*-Arabinose, *d*-Galactose, *d*-Glucose bestimmt, und Xylose mit Wahrscheinlichkeit zu erhalten; in den Producten aus Cacaoschalen gelang es, Arabinose, Galactose und Glucose, sowie wahrscheinlich Xylose nachzuweisen, und ebenso in den äusseren dicken Schalen der Cacaofrüchte Arabinose und Galactose.

¹⁾ Von B. Tollens mitgeteilter Auszug aus der Dissertation von Dr. A. D. Maurenbrecher, Göttingen 1906, und einer ausführlicheren, in der Zeitschrift des Vereins der deutschen Zuckerindustrie erscheinenden Abhandlung.

²⁾ S. König, Chemie der menschlichen Nahrungsmittel, 3. Aufl., 2. Bd., S. 1101. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 1905, und sonstige in der Dissertation befindliche Notizen.