

240. C. Paal und Karl Roth:

Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platin-
gruppe. V. Die Reduktion der Fette.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1909; mitgeteilt in d. Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In unserer letzten Mitteilung¹⁾ haben wir über die Hydrierung dreier Fette — Ricinusöl, Olivenöl und Lebertran — durch Wasserstoff in Anwesenheit geringer Mengen des nach Paal und Amberger²⁾ dargestellten kolloidalen Palladiums berichtet. Die durch die Hydrogenisation bewirkte Umwandlung der in den Fetten enthaltenen Glyceride der ungesättigten Fettsäuren in solche der gesättigten Säuren führte zu einer tiefgreifenden Veränderung der physikalischen Eigenschaften der neuen Produkte, welche hochschmelzende, pulverisierbare, krystallinische Massen bildeten. Eine vollständige Hydrierung der drei Fette bis zur Jodzahl Null war uns nicht gelungen, doch war die Menge der ungesättigten Glyceride im hydrierten Ricinusöl mit der Jodzahl 0.65 außerordentlich gering. Das Reduktionsprodukt des Olivenöls zeigte die Jodzahl 9; es waren somit ca. 90 % und beim reduzierten Lebertran mit der Jodzahl 3 ungefähr 98 % der darin enthaltenen Glyceride der ungesättigten Säuren in gesättigte Ester übergeführt worden. Im Anschlusse an diese Versuche waren wir bemüht, die katalytische Reduktion der Fette zu einer vollständigen zu gestalten. Neben dem schon in unserer ersten Mitteilung erwähnten Ricinus- und Olivenöl unterwarfen wir von pflanzlichen Fetten Croton-, Sesam-, Baumwollsamens- und Leinöl, von tierischen Fetten Butter, Schweinefett und Oleomargarine der Hydrierung. Auch bei diesen Fetten gelang nur ausnahmsweise sofort eine vollständige Hydrogenisation bis zur Jodzahl Null. Als aber die partiell hydrierten Fette einer nochmaligen Reduktion unterworfen wurden, war sie bei der Mehrzahl eine vollständige geworden. Hierbei stellten wir die bemerkenswerte Tatsache fest, daß nicht nur die in den betreffenden Fetten enthaltenen ungesättigten Glycerinester, sondern auch gewisse, in geringen Mengen in manchen Fetten vorhandene, nicht fettartige, unverseifbare Begleitstoffe eine weitgehende Veränderung, offenbar ebenfalls infolge von Hydrierung, erfuhren.

Schon in unserer letzten Mitteilung hatten wir angegeben, daß der bis zur Jodzahl 3 reduzierte Lebertran die für dieses Fett

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2282 [1908].

²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].

charakteristischen Farbenreaktionen, welche auf die Anwesenheit der sogenannten Lipochrome zurückgeführt werden, nicht mehr zeigt. Analoge Beobachtungen machten wir nun beim Sesam- und Baumwollsaamenöl, von denen ersteres nach der Reduktion die Baudouinsche Reaktion nur mehr ganz schwach, letzteres die Becchische Probe und die Halphen-Reaktion überhaupt nicht mehr zeigte. Ebenso wurde das sehr giftige Crotonöl bei vollständiger Reduktion in einen ganz ungiftigen Talg verwandelt.

Im Gegensatz zu den natürlichen Fetten, welche beim Aufbewahren mehr oder minder rasch ranzig werden, zeigen die hydrierten Fette außerordentliche Beständigkeit. Nach halb- bis einjähriger Aufbewahrung in lose verschlossenen Kölbchen waren die Präparate noch vollständig unverändert und zeigten weder ranzigen Geschmack noch Geruch.

Als Wasserstoff-Überträger dienten uns für die nachfolgend zu beschreibenden Versuche 2 nach Paal und Amberger dargestellte Präparate von kolloidalem Palladium, deren eines 46.1 %, das andere 61.7 % Pd enthielt. Beide Präparate erwiesen sich, auf gleiche Mengen Pd bezogen, gleich wirksam. Sämtliche Fette gelangten in Form wäßriger Emulsionen, die wir durch Verreiben von 1 Teil Fett mit $\frac{1}{2}$ Teil arabischem Gummi und $\frac{3}{4}$ Teil Wasser herstellten, zur Anwendung. Die entsprechend mit Wasser verdünnten Emulsionen wurden mit den aus abgewogenen Mengen der festen Palladiumkolloide dargestellten Lösungen vermischt.

Die Emulgierung der festen Fette geschah nach vorhergehendem Schmelzen derselben in einer erwärmten Reibschale. Je nach dem mehr oder minder guten Gelingen der Emulsionen war auch die Hydrierung eine mehr oder minder vollständige. Mit zunehmender Hydrogenisation erstarrten die mikroskopisch kleinen Fetttropfchen der Emulsionen immer mehr, worauf auch die Wasserstoffaufnahme sistierte. Beim Erwärmen auf 50—70°, nach eingetretener Verflüssigung der Fetttropfchen, ging dann auch die Reduktion wieder weiter. Ebenso hörte die Wasserstoffaufnahme auch bei eintretender Desemulgierung infolge Oberflächenverkleinerung des Fettes mehr und mehr auf. Das partiell hydrierte Fett mußte dann neuerdings emulgiert werden.

Die Reduktion der Fette geschah in dem von Paal und Gerum¹⁾ beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr. Nachdem Bürette und Schüttelrohr mit reinem Wasserstoff gefüllt worden waren, wurde die Fett-Palladium-Mischung unter Vermeidung

¹⁾ Diese Berichte **41**, 813 [1908].

des Luftzutritts in die Schüttelröhre eingesaugt. An Stelle des von Paal und Gerum beschriebenen, etwas primitiven Schüttelmechanismus (l. c.) verwendeten wir bei allen unseren Versuchen eine Hengershoffsche Schüttelvorrichtung, welche, mittels Faden oder Draht mit dem oberen Ende einer der beiden seitlich angesetzten Röhren des Schüttelrohrs verbunden, ermöglichte, dieses in schaukelnde Bewegung zu versetzen, während es in warmes Wasser eingetaucht war. War der Inhalt der Gasbürette verbraucht, so wurde sie wieder mit Wasserstoff gefüllt und neuerdings mit dem Schüttelrohr verbunden. Dieses Verfahren gestattete eine genaue Bestimmung des katalytisch verbrauchten Wasserstoffs. Hierbei zeigte sich wieder die schon in unserer ersten Mitteilung (l. c.) erwähnte Erscheinung, daß für die Hydrogenisation bei allen Fetten mehr Wasserstoff verbraucht wurde, als sich auf Grund der Jodzahl der betreffenden ursprünglichen Fette berechnet. Dieser Mehrverbrauch war in manchen Fällen sehr beträchtlich. Ferner konnten wir wiederholt feststellen, daß hydrierte Fette, welche bei der Reduktion bereits mehr als die auf Grund der Jodzahl berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen hatten, die also keine ungesättigten Glyceride mehr enthalten sollten, bei Bestimmung der Jodzahl doch noch positive, allerdings meist nur mehr geringe Werte ergaben.

Am einfachsten ließe sich natürlich diese Beobachtung durch die Annahme eines Entweichens von Wasserstoff aus dem Apparat erklären. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß nach Verlauf einer gewissen Zeit das Wasserstoffvolumen im Apparat konstant blieb, was bei einer Undichtheit desselben ausgeschlossen wäre. Unter diesen Umständen läßt sich der Mehrverbrauch an Wasserstoff nur in dem Sinne deuten, daß neben der Hydrierung der ungesättigten Glyceride noch tiefgreifende Reduktionsprozesse partiell stattfinden, wie z. B. Reduktion von Oxyfettsäureglyceriden zu Fettsäureglyceriden, oder reduzierende Spaltung der Glyceride in Aldehyd und Alkohol usw.

Pflanzliche Fette.

I. Ricinusöl.

Von den in diesem Pflanzenfett als Glyceride enthaltenen Säuren sind mit Sicherheit Ölsäure und eine Oxy-ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, neben geringen Mengen Stearin- und Dioxystearinsäure nachgewiesen.

Die Reduktion des Ricinusöls hatten wir, wie in unserer ersten Mitteilung (l. c.) angegeben, in alkoholischer Lösung vorgenommen und so auch ein von ungesättigten Glyceriden fast freies Fett mit der Jodzahl 0.65 erhalten. Bei dem folgenden Versuch, das Öl bis zur

Jodzahl Null zu reduzieren, gingen wir von einem in alkoholischer Lösung schon bis zur Jodzahl 15 hydrierten Öl aus, welches eine spröde, krystallinische, bei 68—71° schmelzende Masse darstellte.

Für die weitere Hydrogenisation wurde das feste Fett (2.2 g) in der eingangs angegebenen Weise emulgiert und die mit etwas Wasser verdünnte Emulsion mit einer Lösung von 0.08 g kolloidalem Palladium (= 0.037 g Pd) vermischt. Das Volumen der Mischung betrug 34 ccm. Sie wurde in das »Schüttelrohr« eingesaugt, worauf auch, nachdem der Schüttelapparat in Bewegung gesetzt worden war, die Wasserstoff-Absorption begann. In der ersten Stunde wurden 14 ccm H (21°, 742 mm) aufgenommen. Dann ließ die Absorption nach, weil die feinen Fetttropfchen der Emulsion krystallinisch erstarrten. Um sie zu verflüssigen und dadurch wieder reaktionsfähig zu machen, wurde der die Emulsion enthaltende Teil des Schüttelrohrs in 70° warmes Wasser getaucht und weiter geschüttelt. Im ganzen wurden so innerhalb 20 Stunden 51.7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen. Gegen Ende des Versuchs hatte sich ein Teil des reduzierten Fettes zu größeren Tropfen vereinigt, die in der Kälte fest wurden. Der Inhalt des Schüttelrohrs wurde durch Watte filtriert, das Filtrat und die im Schüttelrohr haftenden Fetteilchen mit Chloroform extrahiert, ebenso das auf dem Filter gesammelte Fett. Hierbei bleibt das kolloidale Palladium ungelöst und wird durch Filtration von der Chloroform-Fett-Lösung getrennt.

Aus der fast farblosen Lösung destillierte man das Chloroform ab, worauf das hydrierte Fett als weiße, harte, pulverisierbare, krystallinische Masse hinterblieb, die bei 78° erweichte und bei 81° klar geschmolzen war. Das Fett hatte den widerlichen Geschmack des ursprünglichen Öls fast ganz verloren. Das Reduktionsprodukt löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer in viel siedendem Äther und Alkohol. Die Bestimmung der Jodzahl ergab den Wert Null. Es hatte somit vollständige Hydrogenisation stattgefunden. Die Ausbeute war quantitativ. Für 2.2 g des partiell hydrierten Ricinusöls mit der Jodzahl 15 berechnet sich zur vollständigen Hydrierung ein Verbrauch von 29 ccm H (Normalvolumen). Es hatte also ein Mehrverbrauch von ungefähr 20 ccm H stattgefunden.

II. Crotonöl.

Es besteht aus einer großen Anzahl verschiedener Glyceride, so der Ameisen-, Essig-, Isobutter-, Isovalerian-, Önanth-, Laurin-, Myristin-, Palm- und Stearinsäure, ferner von Glyceriden der ungesättigten Tiglin- und Ölsäure und der noch wenig erforschten, ungesättigten Crotonolsäure. Die sehr stark giftige und entzündungserregende Wirkung des Crotonöls wird auf die Anwesenheit des Glycerids der Crotonolsäure, die sich in älteren Ölen auch in freiem Zustande findet, zurückgeführt.

Für unsere Versuche diente ein frisch gepreßtes Öl mit der Jodzahl 99.8. Obwohl das Öl in Alkohol löslich ist, verwendeten wir es in Form seiner mit arabischem Gummi hergestellten, wäßrigen Emulsion.

1. 5 g emulgiertes Crotonöl, mit Wasser verdünnt, und 0.016 g kolloidales Palladium (= 0.01 g Pd), ebenfalls in Wasser gelöst, wurden gemischt und auf 50 ccm verdünnt. Die Reduktion wurde unter beständigem Schütteln, zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 50—60° durchgeführt. Um die Reaktion zu beschleunigen, stellten wir durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Niveaurohrs der Gasbürette im Schüttelrohr einen Überdruck von ungefähr $\frac{1}{2}$ Atmosphäre her. Die Reduktion setzte sofort ein. Der Inhalt der Gasbürette mußte siebenmal erneuert werden, bis die Reaktion zum Stillstand kam. In der nachfolgenden Tabelle sind die Zeiten und die Volumina Wasserstoff (0°, 760 mm) zusammengestellt, die für die Hydrierung verbraucht wurden.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Zeit in Min.	20	35	25	30	30	90	140	660
Verbrauchter H in ccm	51.23	79.96	80.27	71.03	83.85	77.5	85.73	63.22.

Während bei den ersten 5 Füllungen der Inhalt der Gasbürette in 20—30 Minuten absorbiert war, verlangsamte sich von da ab der Prozeß, und bei der letzten Füllung dauerte es 11 Stunden, bis endlich die Reduktion ganz aufhörte. In etwas mehr als 17 Stunden waren somit 592.8 ccm Wasserstoff (Normalvolumen) verbraucht worden. Dabei betrug die Menge des Katalysators nur den fünfhundertsten Teil des angewandten Öls. 1 Volum Pd hatte also in der angegebenen Zeit 700000 Volumina Wasserstoff aktiviert.

Nach beendiger Reduktion hatte sich der größte Teil des Fettes in festen, durch Palladium schwarz gefärbten Massen ausgeschieden, welche durch Lösen in Chloroform vom Kolloid getrennt wurden. Die geringen Mengen des in der Flüssigkeit noch als Emulsion vorhandenen Fettes extrahierten wir ebenfalls mit Chloroform.

Aus den vereinigten und getrockneten Chloroformlösungen erhielten wir das reduzierte Crotonöl nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als rötlichbraunen, harten Talg, der bei 40° zu sintern begann, bei 44—48° schmolz und die Jodzahl 4.8 zeigte. Die Ausbeute war quantitativ.

Behufs vollständiger Reduktion wurden 4 g des Crotonöls mit der Jodzahl 4.8 abermals emulgiert und mit einer wäßrigen Lösung von 0.081 g kolloidalem Pd (= 0.05 g Pd) vermischt. Das Flüssigkeitsvolumen betrug 40 ccm. In der vorstehend beschriebenen Weise hydriert wurden in 20 Stunden, wobei jedoch nur während 5 $\frac{1}{2}$ Stunden unter Druck erwärmt und geschüttelt worden war, 48 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht.

In angegebener Art isoliert, wurde ein Fett erhalten, das die schon oben erwähnten, äußeren Eigenschaften zeigte, jedoch etwas

höher, bei 49—51° schmolz und die Jodzahl Null besaß. Es löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Löslichkeit in Alkohol war gegen die des ursprünglichen Öls, das sich im doppelten Volum siedenden Alkohols löst, etwas {vermindert. Beim Erkalten trübte sich die alkoholische Lösung des hydrierten Crotonöls und erstarrte nach einiger Zeit zu einem Magma von radialfaserigen Kügelchen. Das reduzierte Fett hat den furchtbar brennenden Geschmack des Crotonöls ganz eingebüßt.

Da es von Interesse schien, die physiologischen Wirkungen nicht nur des vollständig, sondern auch eines partiell hydrierten Crotonöls kennen zu lernen, wurden noch 2 weitere Reduktionsversuche angestellt¹⁾.

II. In dem einen Versuch wurden 2 g Crotonöl emulgiert und mit 0.04 g kolloid. Palladium (= 0.025 g Pd) in angegebener Art reduziert. In 13 Stunden wurden 173.9 ccm Wasserstoff absorbiert. Das durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff isolierte Fett schmolz zwischen 39—42° und zeigte die Jodzahl 15.26.

III. Bei dem anderen Versuch emulgierten wir 5 g Crotonöl und reduzierten unter Zusatz von 0.081 g kolloid. Pd. (= 0.05 g Pd). Nachdem 463 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert worden waren, kam der Prozeß zum Stillstand. Das hydrierte Fett schmolz bei 44—48° und ergab die Jodzahl 5.53.

Da 1 g Crotonöl mit der Jodzahl 99.8 zur vollständigen Reduktion nur 87.4 ccm H (Normalvolum) erfordert, so sind bei allen 3 vorstehend beschriebenen Hydrierungen erheblich mehr als die theoretischen Mengen Wasserstoff verbraucht worden.

Für die physiologischen Versuche, welche Hr. Professor Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut ausführte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken, kamen neben dem zum Vergleich dienenden ursprünglichen Crotonöl das partiell reduzierte Fett mit der Jodzahl 5.53 und das vollständig hydrierte Crotonöl zur Verwendung. Hr. Professor Heintz teilt uns über die Versuche Folgendes mit:

Von den 3 Fetten wurden 10-prozentige Lösungen in Olivenöl hergestellt. Während ein paar Tropfen der Lösung des ursprünglichen Crotonöls, in das Auge eines Kaninchens gebracht, starke Rötung und enorme Schwellung der Bindehaut erzeugten, entstand durch die Olivenöllösung des partiell hydrierten Fettes an Kaninchenauge nur geringe Rötung, und erst nach wiederholter Einträufelung stellte sich stärkere Reizung ein, die aber weit hinter der des Crotonöls zurücksteht. Innerlich gegeben, bewirkt 0.01 g Crotonöl beim Kaninchen starken Durchfall: 0.025 g führten unter blutiger Darmschleimhautentzündung den Tod des Tieres herbei. Dagegen waren 0.02 g des partiell

¹⁾ Ausführliche Angaben über die Reduktion der Fette finden sich in der demnächst erscheinenden Dissertation des einen von uns, auf die wir hiermit verweisen.

hydrierten Crotonöls beim Kaninchen ganz wirkungslos, die zehnfache Menge (0.2g) erzeugte eine langsam eintretende, nach 5 Tagen zum Tod des Kaninchens führende, blutige Entzündung der Darmschleimhaut. Das vollständig reduzierte Crotonöl zeigte weder eine Reizwirkung auf das Auge, noch führte es beim Kaninchen und Hund, in großen Dosen innerlich gegeben, Durchfall oder Entzündung herbei.

Durch die vollständige Reduktion des Crotonöls verschwindet somit seine physiologische Wirkung ebenso vollständig.

III. Olivenöl.

Das Öl besteht wesentlich aus den Glyceriden der Öl-, Palmitin- und Stearinsäure neben wenig Linol- und Arachinsäureglycerid.

Bei der Reduktion dieses Fettes hatten wir, wie in unserer ersten Mitteilung berichtet wurde, ein festes, bei 43—47° schmelzendes Produkt mit der Jodzahl 9 erhalten.

Für die in 2 Etappen durchgeführte, vollständige Hydrierung des Olivenöls wurden 2 g desselben (Jodzahl 81) in der schon angegebenen Weise reduziert und so ein talgartiges Produkt mit der Jodzahl 39.7 in quantitativer Ausbeute erhalten. Von diesem wurden 1.8 g für die weitere Hydrierung emulgiert, 0.081 g kolloidales Palladium (= 0.05 g Pd), in Wasser gelöst, zugegeben und das Volumen der Mischung auf 37 ccm gebracht. Die im Schüttelrohr vorgenommene Hydrogenisation verlief gegen Ende des Versuchs recht langsam, so daß der Prozeß trotz Erwärmens, ständigen Schüttelns und eines Wasserstoff-Überdruckes von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre erst nach mehr als 29 Stunden zum Stillstand kam. In dieser Zeit waren 77.68 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden. Da das angewandte Fett mit der Jodzahl 39.7 theoretisch nur 62.5 ccm H zur vollständigen Hydrierung erfordert, so ergibt sich unter Berücksichtigung des vom Palladium fixierten Wasserstoffs ein Mehrverbrauch von ca. 11—12 ccm.

Das nach Beendigung des Versuchs erstarrte Reduktionsprodukt wurde in schon angegebener Weise extrahiert.

Das reine, geschmolzene Fett erstarrte zu einer weißen, kristallinen, pulverisierbaren Masse von kreideartigem Aussehen, erweichte bei 61° und war bei 68.5° klar geschmolzen. Es besaß einen ganz schwachen, angenehm gewürzhaften Geschmack.

Das Fett zeigte die Jodzahl Null und löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und siedendem Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

IV. Sesamöl.

Das Fett enthält als Hauptbestandteile die Glyceride der Öl- und Linolsäure neben denen der Palmitin- und Stearinsäure.

Das als Ausgangsmaterial dienende Sesamöl besaß die Jodzahl 108.7.

I. Die aus 2 g des Öls hergestellte Emulsion wurde mit einer Lösung von 0.04 g kolloidalem Palladium (= 0.018 g Pd) versetzt und auf 26 ccm mit Wasser verdünnt.

Die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Emulsion vollzog sich in der bewegten Schüttelröhre unter einem Überdruck von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre rasch schon bei Zimmertemperatur:

Zeit in Minuten . . .	2,	4,	22,	27,	35,	54,	58,	90.
Absorb. H in ccm . . .	1.6,	6,	45,	54,	71.6,	84,	99,	125.

Da nach dieser Zeit die Fetttröpfchen der Emulsion infolge fortschreitender Hydrierung zu erstarren begannen, wurde in der Folge das Schüttelrohr in 60° warmes Wasser gebracht.

Auf diese Weise wurden in 18 Stunden im ganzen 200.3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht. Da 2 g Öl mit der Jodzahl 108.7 theoretisch zur vollständigen Hydrogenisation nur 190.3 ccm H bedürfen, so konnte die Reaktion vollendet sein. Das reduzierte Fett wurde in der schon angegebenen Weise isoliert.

Nach dem Abdestillieren des als Extraktionsmittel dienenden Chloroforms hinterblieb eine schwach gelbliche, spröde Masse, die bei 59° anfang zu sintern und bei 69° klar geschmolzen war. Eine Jodzahl-Bestimmung ergab den Wert 4.2.

Sesamöl färbt sich bekanntlich, mit ein paar Tropfen einer 2-prozentigen, alkoholischen Furfurollösung und einem der Menge des Öls gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und geschüttelt, schon in der Kälte intensiv rot (Baudouinsche Reaktion). Unser fast vollständig reduziertes Fett, der gleichen Reaktion unterworfen, blieb in der Kälte unverändert. Erst als bis zum Schmelzen des Fettes erwärmt worden war, färbten sich Fett und Säure schwach rötlich. Im Vergleich zu der des ursprünglichen Öls war die Reaktion sehr schwach. Der im Sesamöl in geringer Menge vorhandene Träger der Baudouinschen Reaktion, eine unverseifbare, ölige Substanz unbekannter Konstitution, war somit ebenfalls zum größten Teil reduziert worden.

II. Da noch keine vollständige Hydrogenisation des Fettes stattgefunden hatte, wurden 1.5 g des Reduktionsprodukts neuerdings emulgiert, mit einer Lösung von 0.081 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) gemischt, auf 20 ccm verdünnt und wie gewöhnlich hydriert. In 2 Tagen wurden 33.24 ccm Wasserstoff (Normalvol.) aufgenommen, also ein beträchtlicher Überschuß, da theoretisch kaum 8 ccm H zur vollständigen Reduktion erforderlich gewesen wären. Gegen Ende des Versuchs hatte sich das Fett größtenteils desmulgiert und in erstarrenden Fettropfen abgeschieden.

Das isolierte Fett bildete eine weiße, spröde, fast geschmacklose Masse mit muscheligen Bruch vom Schmp. 65—69°, leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer löslich in Äther und Alkohol. Überraschenderweise war noch keine vollstän-

dige Hydrierung eingetreten, denn das Fett zeigte die Jodzahl 2. Die Baudouinsche Reaktion gab es nur mehr ganz schwach, noch undeutlicher wie das Produkt mit der Jodzahl 4.2. Als jedoch mit einer Probe des Fettes mit der Jodzahl 2 nach achtmonatlicher Aufbewahrung die Baudouinsche Reaktion wiederholt wurde, trat eine ziemlich starke Rotfärbung beim Erwärmen ein, allerdings nicht so stark wie beim ursprünglichen Öl. Daraus ergibt sich, daß der zugleich mit dem Fett reduzierte Träger der Baudouinschen Reaktion im Laufe der Zeit durch den Luftsauerstoff, wenigstens zum Teil reoxydiert worden war, während sich das Fett selbst innerhalb dieser Zeit nicht verändert hatte.

V. Baumwollsamensöl (Cottonöl).

Es enthält die Glyceride der Stearin- und Palmitinsäure, sowie der ungesättigten Öl-, Linol- und Linolensäure.

Das für die Versuche verwendete Öl besaß die Jodzahl 104.3.

I. Für die Reduktion wurden 5 g Öl emulgiert, mit einer Lösung von 0.081 g kolloidalem Palladium (= 0.037 g Pd) gemischt und mit Wasser auf 40 ccm verdünnt.

Die Hydrierung ging unter Wasserstoffüberdruck und Schütteln schon in der Kälte ziemlich rasch vor sich. In $13\frac{3}{4}$ Stunden wurden 460.44 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen, wozu die Gasbürette sechsmal mit Wasserstoff gefüllt werden mußte. Da das Fett nunmehr schon weitgehend hydriert war, erstarrten die Fetttropfen der Emulsion, so daß eine weitere Wasserstoff-Addition nicht mehr stattfand. Das Schüttelrohr wurde daher auf 70° erwärmt, worauf die Reduktion von neuem einsetzte und in 17 Stunden noch weitere 385.33 ccm H (0°, 760 mm) verschwanden. Im ganzen wurden also 847.77 ccm Wasserstoff verbraucht, während sich auf Grund der Jodzahl unseres Öls nur 456.5 ccm H für die Hydrierung berechnen. Es ist also fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Gasmenge absorbiert worden.

Das reduzierte Fett hatte sich größtenteils in rasch erstarrenden Öltropfen abgeschieden, die ebenso wie die Flüssigkeit mit Chloroform extrahiert wurden.

Das hydrierte Cottonöl bildete eine gelblichweiße, spröde, bei 56—60° schmelzende Masse mit der Jodzahl 1.9. Ausbeute quantitativ.

II. Zur vollständigen Hydrierung wurden 4.5 g des Fettes mit der Jodzahl 1.9 neuerdings in der vorstehend angegebenen Weise reduziert. In 21 Stunden nahm die Emulsion 42.76 ccm H (Normalvol.) auf, also wieder beträchtlich mehr als nach der Theorie (5 ccm) erforderlich wäre.

Das Fett bildete eine nahezu geschmacklose, harte, spröde Masse von fast weißer Farbe, die bei 57—60° schmolz und sich leicht in

Schwefelkohlenstoff und siedendem Chloroform, sehr schwer in Alkohol und Äther löste.

Die Jodzahl-Bestimmung ergab den Wert Null.

Das Baumwollisamenöl gibt die Becchische und Halphensche Reaktion, welche in der Nahrungsmittelchemie zum Nachweis dieses vielfach zu Fälschungen verwendeten Öls dienen. Der Träger der ersteren Reaktion ist eine im Öl in geringer Menge als unverseifbarer Bestandteil enthaltene, chemisch nicht näher charakterisierte Substanz, die eine alkoholisch-ätherische Silbernitratlösung in der Wärme zu elementarem Silber reduziert. Die eingetretene Reaktion gibt sich durch Dunkelfärbung der Lösung zu erkennen. Auch der Träger der Halphen-Reaktion — Rotfärbung beim Erhitzen des Öls mit einer Mischung von Amylalkohol und schwefelhaltigem Schwefelkohlenstoff —, findet sich in dem unverseifbaren Anteil des Baumwollisamenöls. Ob er mit der Silbernitrat reduzierenden Substanz identisch ist, steht noch nicht fest.

Als wir unser vollständig hydriertes Baumwollisamenöl der Becchischen und Halphen-Reaktion unterwarfen, gaben beide ein negatives Resultat. Mithin sind auch die nicht verseifbaren Bestandteile des Öls bei der katalytischen Reduktion chemisch verändert worden, und zwar dauernd, denn als beide Reaktionen nach zehnmonatlicher Aufbewahrung des reduzierten Fettes nochmals angestellt wurden, verliefen sie wieder negativ.

VI. Leinöl.

Dieses trocknende Öl enthält besonders reichlich die Glyceride ungesättigter Säuren (80—90 %), und zwar neben wenig Ölsäureglycerid das der Linol- und Linolensäure. In geringer Menge finden sich darin auch Palmitin- und Stearinsäureglycerid.

Das für unsere Versuche verwendete Öl zeigte die Jodzahl 181.7.

I. 2 g Öl wurden emulgiert, mit einer Lösung von 0.04 g kolloidalem Palladium (= 0.025 g Pd) vermischt, mit Wasser auf 25 ccm verdünnt und in der angegebenen Weise hydrogenisiert. Bei Zimmertemperatur wurden in 2 Stunden 154.84 ccm H (0°, 760 mm) aufgenommen, dann erwärmten wir auf 70°, worauf in 20 Stunden noch 167.69 ccm H, also im ganzen 322.53 ccm Wasserstoff (Normalvolumen) auf das Fett übertrager wurden. Auf Grund der Jodzahl würden für 2 g des Öls zur totalen Hydrierung nur 283 ccm H erforderlich sein.

Das isolierte Fett, eine harte, bei 56—63° schmelzende, weiße Masse ergab die Jodzahl 5.58.

II. Zur weiteren Hydrierung wurden 1.5 g des die Jodzahl 5.58 zeigenden Fettes in der Wärme emulgiert, mit einer wäßrigen Lösung von 0.081 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) versetzt und die Mischung (35 ccm) in bekannter Art zuerst in der Kälte, dann bei 60—70° mit Wasserstoff behandelt. Im Verlauf von 2½ Tagen wurden 35.13 ccm (0°, 760 mm) adsorbiert.

Das isolierte Fett stellte ein hartes, pulverisierbares, weißes, in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform leicht lösliches Produkt dar, das bei 61—65° schmolz und die Jodzahl Null zeigte.

Tierische Fette.

VII. Butterfett.

Das Butterfett (Kuhmilchfett) ist durch eine besonders komplizierte Zusammensetzung gekennzeichnet. Sicher darin nachgewiesen sind die Glyceride der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Ölsäure. Das Vorhandensein der Glyceride der Stearin- und Arachinsäure ist sehr fraglich.

Für unsere Versuche gienten 2 reine Butterproben verschiedener Provenienz, aus denen das Butterfett durch Erwärmen auf 60° und Filtrieren des geschmolzenen Fettes durch trockne Filter gewonnen wurde.

I. Die erste Probe des Fettes besaß die Jodzahl 37. Davon wurden 3 g emulgiert, wobei wir die Erfahrung machten, daß die Herstellung haltbarer Emulsionen nicht immer gut gelingt. Die Emulsion wurde mit einer Lösung von 0.04 g kolloidalem Palladium (0.025 g Pd) vermischt und auf 25 cem verdünnt. Die Wasserstoff-Aufnahme ging unter den bekannten Versuchsbedingungen ziemlich langsam von statten, anfangs bei Zimmertemperatur, später mußte auf 50° erwärmt werden. In 24 $\frac{1}{4}$ Stunden wurden 113.83 cem Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht. Theoretisch wären nur 97.17 cem H erforderlich gewesen.

Das hydrierte Fett war ziemlich hart, spröde, von weißer Farbe, erweichte bei 36° und war bei 44° klar geschmolzen. Es löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Das Fett besaß schwachen, angenehm nußartigen, etwas an Kakaofett erinnernden Geschmack, gänzlich verschieden von dem charakteristischen Geschmack der zerlassenen Butter. Nach drei-vierteljähriger Aufbewahrung zeigte das Produkt noch keine Veränderung.

Die Jodzahl-Bestimmung ergab den Wert Null. Es war also ausnahmsweise die vollständige Hydrierung bei einmaliger Reduktion eingetreten.

Daß dies auch bei Butterfett nicht immer gelingt, beweist der Versuch mit der zweiten Butterprobe mit der Jodzahl 33.

II. 7.5 g des Fettes wurden emulgiert, dazu eine Lösung von 0.121 g kolloidalem Palladium (= 0.075 g Pd) gegeben, entsprechend 1 Teil Pd auf 100 Teile Fett, die Mischung auf 50 cem verdünnt und in der angegebenen Art hydriert. In 35 Stunden wurden 239.92 cem Wasserstoff (0°, 760 mm) anstatt der theoretisch erforderlichen 217.3 cem H absorbiert. Trotz des Mehrverbrauchs an Wasserstoff waren die im Fett vorhandenen ungesättigten

Glyceride noch nicht ganz reduziert, denn die Jodzahl-Bestimmung des bei 39.5—41° schmelzenden Reduktionsprodukts ergab 13.6. 6 g des so erhaltenen Fettes wurden daher abermals emulgiert, wieder mit der oben angegebenen Menge kolloidalen Palladiums versetzt, auf 50 ccm verdünnt und mit Wasserstoff behandelt. In 9½ Stunden wurden 71.5 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht. Diesmal entsprach die Wasserstoffaufnahme der aus der Jodzahl 13.6 berechneten Menge von 71.4 ccm.

Das aus der Emulsion extrahierte Fett war eine weiße, talgige Masse vom Schmp. 41—42°, welche die schon angegebenen Eigenschaften und die Jodzahl Null zeigte.

VIII. Schweinefett.

Das Fett enthält die Glyceride der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure.

Für die Versuche diente ein geschmolzenes und filtriertes Fett mit der Jodzahl 52.

I. 5 g Fett wurden emulgiert, mit 0.162 g kolloidalem Palladium (= 0.1 g Pd) in Lösung versetzt und das Gemisch auf 54 ccm verdünnt.

Die Reduktion verlief in der Kälte ziemlich langsam. In 3½ Stunden wurden 40.81 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) aufgenommen.

Dann erwärmten wir auf 50—55°, worauf in weiteren 19 Stunden noch 250.47 ccm, demnach insgesamt 291.28 ccm H (Normalvolumen) verbraucht wurden. Auf Grund der oben angeführten Jodzahl des Schweinefetts berechnen sich für die vollständige Hydrogenisation 227.6 ccm H.

Das aus der Emulsion gewonnene Reduktionsprodukt bildete eine harte, weiße, talgige Masse vom Schmp. 53—59°. Die Jodzahl war 0.3, mithin lag ein fast ganz hydriertes Fett vor.

II. Um es vollständig zu reduzieren, haben wir 3.5 g des so erhaltenen Fettes abermals emulgiert und mit 0.081 g kolloidalem Palladium (= 0.05 g Pd) und Wasser vermischt. Volum der Mischung 50 ccm. Obwohl zur Hydrierung des bis zur Jodzahl 0.3 hydrogenisierten Fettes nur ungefähr 1 ccm Wasserstoff erforderlich wäre, wurden bei einer Temperatur von 60° in 8¾ Stunden noch 69.35 ccm H (0°, 760 mm) aufgenommen.

Das so gewonnene Fett, ein harter, zerreiblicher, weißer, fast geschmackloser Talg, schmolz bei 56—60°, zeigte die Jodzahl Null, löste sich leicht in Schwefelkohlenstoff und heißem Chloroform, schwer in Alkohol und Äther und war nach zehnmonatlicher Aufbewahrung in lose verschlossenem Kölbchen ganz unverändert geblieben.

IX. Oleomargarine.

Das Fett wird aus Rindertalg durch Auspressen bei gelinder Wärme gewonnen und enthält die leichter schmelzbaren Anteile desselben. Oleomargarine besteht aus einem Gemisch von Glyceriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure. Das Glycerid der letzteren Säure

findet sich darin reichlicher als im Ausgangsmaterial, während die Menge des Glycerids der Stearinsäure herabgesetzt ist.

2 g Oleomargarine mit der Jodzahl 48,5, von salbenartiger Konsistenz, wurden emulgiert, mit 0,081 g kolloidalem Palladium (= 0,05 g Pd) und Wasser gemischt und auf 21 ccm verdünnt. Zuerst in der Kälte, nach Verlauf einer Stunde bei 50° wurden innerhalb 17½ Stunden im Ganzen 128,25 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) absorbiert. Theoretisch erforderliche Wasserstoffmenge = 84,9 ccm.

Das in quantitativer Ausbeute erhaltene, reduzierte Fett war weiß, spröde, krystallinisch, fast geschmacklos, erweichte bei 47° und war bei 55° geschmolzen; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Jodzahl betrug 1,2.

241. C. Paal und Josef Gerum: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VI. Reduktionskatalysen mit kolloidalem Palladium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 20. April 1909; mitget. in d. Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

In unserer 3. Mitteilung¹⁾ haben wir über die durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin bewirkte Reduktion ungesättigter Säuren berichtet und bei dieser Gelegenheit erwähnt, daß wir das Verfahren auch auf andere reduktionsfähige, organische Verbindungen angewendet haben. Die Reduktion verläuft je nach der Natur der betreffenden organischen Substanzen und der angewandten Platinmetall-Hydrosole in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur mehr oder minder leicht und vollständig. Die Einwirkung des Wasserstoffs geschieht durch Vermittlung der flüssigen Platinmetallhydrosole, welche das Gas adsorbieren und auf die zu reduzierenden Verbindungen übertragen. Auf diese Weise können durch sehr kleine Mengen des Kolloids große Quantitäten Wasserstoffs zur Einwirkung gebracht werden.

Nachstehend berichten wir über die katalytische Reduktion des Benzonitrils, Benzaldehyd-cyanhydrins und Benzaldoxims unter Anwendung des nach dem Verfahren von Paal und Amberger²⁾ dargestellten Palladiums.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2273 [1908].

²⁾ Diese Berichte **37**, 124 [1904]; **38**, 1398 [1905].