

Zur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle

von

K. Hazura und A. Grüssner.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der
k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

In einer Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöles“ betitelt theilten wir mit, dass wir der Ansicht sind, dass in den meisten nicht trocknenden Ölen ausser Ölsäure noch andere ungesättigte Säuren enthalten sind. Wir haben nun die Untersuchungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles beendigt und gestatten uns, in dieser Abhandlung über die Resultate unserer Untersuchungen zu berichten.

1. Erdnussöl.

Das Erdnussöl wurde auf Grund der Untersuchungen von Schröder¹, Gössmann und Scheven² bis vor Kurzem als ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$, und Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ betrachtet.

Dagegen ist es Schön³ nicht gelungen, Hypogäsäure im Erdnussöle aufzufinden und er behauptet, dass das Erdnussöl nur aus Arachin und Oleïn bestehe.

Dass diese letztere Ansicht irrig sein müsse, geht aber daraus hervor, dass Schön die Jodzahl des von ihm untersuchten Öles mit 98·7 angibt. Da nun reines Oleïn 86 Perc. Jod addirt und das Arachin überdies die Jodzahl noch bedeutend herab-

¹ Liebig's Annalen 143. S. 22.

² Liebig's Annalen 94. S. 230.

³ Liebig's Annalen S. 244. 253.

drücken muss, so erscheint es zweifellos, dass noch eine andere Säure mit grösserem Jodadditionsvermögen vorhanden ist, welche von uns, wie unten gezeigt werden soll, als Linolsäure erkannt wurde. Es geht daraus hervor, dass die Ölsäure Schön's Linolsäure enthielt. Dass die von ihm aus Erdnussöl dargestellte flüssige Fettsäure, so wie ihre Salze und Ester die Zusammensetzung der Ölsäure und ihrer Derivate zeigte (worauf Schön eben seine Ansicht, dass er es mit reiner Ölsäure zu thun habe, gründet), findet seine Erklärung darin, dass eine Mischung von Linolsäure und Hypogäsäure annähernd die Zusammensetzung der Ölsäure zeigen kann.

Wir erlauben uns an dieser Stelle die Bemerkung zu machen, dass Schön in dieser Hinsicht nicht zu den von ihm gezogenen und irrthümlichen Schlüssen gelangt wäre, wenn er jene Methode zur Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Erdnussöls angewendet hätte, welche der Eine von uns (etwa ein Jahr vor der Mittheilung Schön's) angegeben hat.

Der Nachweis von Hypogäsäure ist uns zwar nicht mit voller Sicherheit gelungen, allein ihr Vorhandensein, wenn auch nur in geringer Menge, erscheint durch unsere Untersuchung höchst wahrscheinlich gemacht. Insbesondere nachdem Gössmann und Scheven diese bei 35° C. schmelzende Säure isolirt, genau beschrieben, in Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2Br_2$ und Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ umgewandelt haben, glauben wir an deren Vorkommen im Erdnussöl nicht zweifeln zu dürfen und sehen uns zur Annahme gedrängt, dass die Erdnussöle verschiedene Zusammensetzung haben und grosse Schwankungen in ihrem Gehalte an Hypogäsäure aufweisen. Es ist auch leicht möglich, dass sich geringe Mengen von Hypogäsaure, neben grösseren Ölsäuremengen, nach dem Verfahren von Gössmann und Scheven nicht isoliren lassen.

Um nun die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles festzustellen, haben wir dieselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Zusammensetzung der erhaltenen Oxydationsproducte erforscht. Die Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Sorten von Erdnussölen durchgeführt. Das eine stammte aus dem Wiener Handel, das andere aus der Fabrik von L. Justus, in Fünfkirchen in

Ungarn. Da aber bei beiden übereinstimmende Resultate erhalten wurden, so wollen wir nur über die Untersuchung des aus Ungarn stammenden Erdnussöles berichten, welches die Jodzahl 96·3 hatte.

Das Erdnussöl wurde mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel kaltes Wasser eingetragen, mit Essigsäure neutralisirt und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Das erhaltene Bleisalz wurde, nachdem es durch Abpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit worden war, zuerst mit kaltem und dann mit warmen Äther extrahirt. Aus den so erhaltenen ätherischen Auszügen wurden mit verdünnter Schwefelsäure die ungesättigten Fettsäuren abgeschieden. Die aus dem durch kalten Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *A*, die aus dem durch warmen Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *B* nennen.

Oxydation der Säuren *A*.

60 *g* dieser Säuren wurden in der üblichen Weise oxydirt. Die aus dem Filtrate vom Manganniederschlag durch verdünnte Schwefelsäure gefällten Oxydationsproducte wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahirt. Den in Äther unlöslichen Antheil wollen wir *A*_I, den löslichen *A*_{II} nennen.

Untersuchung von *A*_I. Das 45 *g* wiegende Product *A*_I wurde mit Wasser so lange ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die aus den wässrigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen zeigten unter dem Mikroskope die charakteristischen Formen der Sativinsäure und wogen zusammen 7 *g*. Sie wurden vereinigt aus Alkohol umkrystallisirt und gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2104 *g* Substanz gaben 0·4791 *g* Kohlensäure und 0·1963 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für
		$C_{18}H_{32}O_2 (OH)_4$
C	62·10	62·07
H	10·36	10·34

Die Säurezahl wurde zu 161·5 gefunden und daraus das Molekulargewicht zu 346·7 berechnet.

Der in Wasser unlösliche Antheil von A_I wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskope zeigte die erhaltene Krystallisation die rhombischen Krystalle der Dioxy-stearinsäure und gab bei der Analyse die Säurezahl 176·9, aus welcher das Molekulargewicht von 315 berechnet wurde. Bei der Elementaranalyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten.

0·2197 *g* Substanz gaben 0·5485 *g* Kohlensäure und 0·2257 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
O 68·07	68·35
H 11·42	11·39

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass A_I aus einem Gemenge von Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Dioxy-stearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ besteht.

Oxydation der Säuren *B*.

70 *g* der Säuren *B* wurden in der üblichen Weise oxydirt. Das aus dem Filtrat vom Maganniederschlage mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Säuregemisch wurde in 45 *g* eines in Äther unlöslichen Antheiles B_I und 14 *g* eines in Äther löslichen Antheiles B_{II} getrennt.

Die Untersuchung von B_I ergab dasselbe Resultat wie jene von A_I , wir wollen daher auf den Bericht derselben verzichten.

Untersuchung von A_{II} und B_{II} . Die in Äther löslichen Antheile der Oxydationsproducte von *A* und *B* wurden vereinigt und zusammen aus Alkohol umkrystallisirt. Die ersten zwei Krystallisationen wurden mit kaltem Äther gewaschen, um sie von anhängenden öligen Beimengungen zu befreien und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen dann, nach-

dem sie lufttrocken geworden waren, bei 122—124° C. und zeigten unter dem Mikroskope undentlich ausgebildete warzenförmige Krystalle. In Alkohol und Äther war dieses Oxydationsproduct viel leichter löslich als die Dioxystearinsäure, und wir glauben, dass es der Hauptmenge nach die der Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ entsprechende Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ enthält. Denn die Dioxypalmitinsäure, welche aus dem Hypogäsäuredibromid und feuchtem Silberoxyd erhalten wurde¹, ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 116° C. Da aber die bei der Oxydation der Erdnussölsäure entstehende Dioxystearinsäure auch in Äther etwas löslich ist, so mussten wir darauf gefasst sein, dass sie in den Oxydationsproducten A_{II} und B_{II} enthalten sei.

Wir erhielten auch thatsächlich bei der Analyse des bei 122—124° C. schmelzenden Oxydationsproductes Zahlen, welche in der Mitte zwischen den Zahlen der Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure liegen.

Demnach können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Oxydationsproducte A_{II} und B_{II} aus Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure bestehen. Die Isolirung der Dioxypalmitinsäure ist uns leider nicht gelungen.

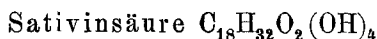
Um einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von Hypogäsäure im Erdnussöl zu erbringen, haben wir versucht die Säure aus den Erdnussölen, welche wir unserer Untersuchung zu Grunde gelegt hatten, darzustellen. Wir gingen genau nach der von Gössmann und Scheven angegebenen Methode vor und erhielten eine Säure vom Schmelzpunkt 45° C., welche wohl der Hauptmenge nach Hypogäsäure enthielt; die Menge derselben war jedoch gering im Verhältniss zu dem in Arbeit genommenen Erdnussöl. Es scheint, dass es nur dann gelingt, nach dieser Methode die Hypogäsäure zu isoliren, wenn man eine Sorte Erdnussöl hat, in welcher die Hypogäsäure in grosser Menge vorhanden ist. Aus Erdnussölen, welche Hypogäsäure in geringerer Menge enthalten, lässt sie sich schwerer isoliren, da ihre Trennung von Arachinsäure und Ölsäure mit grossen Verlusten verbunden ist.

¹ Liebig's Annalen 143. S. 36.

Zusammenfassung der Resultate.

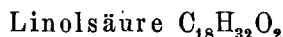
Wenn wir die bei der Untersuchung des Erdnussöles erhaltenen Resultate überblicken, so ergibt sich Folgendes:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles entstehen

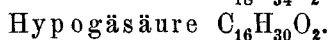


Dioxytearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ und wahrscheinlich auch Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$.

2. Demnach bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles aus



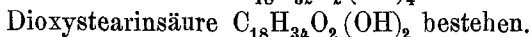
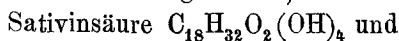
Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und wahrscheinlich aus



3. Erdnussöle verschiedener Abstammung enthalten auch verschiedene Mengen von Hypogäsäure, so dass es manchmal schwierig wird, die Hypogäsäure zu isoliren.

Mandelöl und Sesamöl.

Da das Mandelöl die Jodzahl 100, das Sesamöl eine Jodzahl von 108 hat, so können die flüssigen Fettsäuren dieser beiden Öle nicht aus Ölsäure allein bestehen, sondern sie müssen noch eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren enthalten, deren Jodzahl höher ist, als jene der Ölsäure. Um zu entscheiden, welche Säure noch in diesen beiden Ölen enthalten ist, haben wir aus beiden Ölen die flüssigen Fettsäuren dargestellt und in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die erhaltenen Oxydationsproducte wurden in derselben Weise untersucht, wie dies in der Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöls“ beschrieben ist und wir haben gefunden, dass sie aus



Daraus folgt, dass Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch das Glycerid der Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ enthalten. Die Menge der Linolsäure ist in beiden Ölen eine ziemlich bedeutende, denn wir erhielten bei der Oxydation

von 30 g der Mandelölsäure 3·8 g Sativinsäure und 18 g Dioxy-stearinsäure. Aus 30 g Sesamölsäure erhielten wir 7 g Sativinsäure und 12 g Dioxystearinsäure.

Das Vorkommen von Linolsäure im Mandelöl erklärt auch den Umstand, dass Saytzeff bei der Oxydation der Mandelölsäure ¹ ein Oxydationsproduct erhielt, welches, der Analyse unterworfen, Zahlenresultate gab, die schlecht mit den für Dioxystearinsäure berechneten Zahlen übereinstimmten. Erst nachdem er das Oxydationsproduct mit heissem Wasser gewaschen, und dadurch die Sativinsäure entfernt hatte, bekam er besser stimmende Zahlen.

Aus den von uns erhaltenen Resultaten folgt auch, dass die Annahme unrichtig sei, dass man aus dem Mandelöl die reinste Ölsäure darstellen kann. Diese Annahme war es auch, welche Saytzeff veranlasste, bei seinen Untersuchungen über Ölsäure vom Mandelöl auszugehen.

Da bis nun in allen bisher untersuchten nicht trocknenden Ölen neben Ölsäuren immer Linolsäure gefunden wurde, so werden weitere Untersuchungen abzuwarten sein, um zu entscheiden, aus welchen Ölen und Fetten man reine, von Linolsäure freie Ölsäure darstellen kann.

Das Mandelöl, welches wir unseren Untersuchungen zu Grunde legten, wurde in der k. k. Hofapotheke zu Wien durch kaltes Pressen süsser Mandeln bereitet und wir verdanken dasselbe der Güte des Herrn Kremel. Das Sesamöl, welches wir untersuchten, verdanken wir Herrn Dr. Benedikt und erhielten die Versicherung, dass es unverfälscht sei.

Olivenöl.

In der am 21. Juli 1888 der kais. Akademie vorgelegten Abhandlung haben wir unseren Ausführungen die in der Literatur vorgefundenen Angaben zu Grunde gelegt, dass das Olivenöl 28 Proc. Arachin und Stearin enthalte. Da wir aber bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren eines Olivenöles, welches die

¹ Journal f. pr. Ch. 33. S. 300.

Jodzahl 83 hatte, ein Oxydationsproduct erhalten, welches nur 6 Perc. Sativinsäure neben 94 Perc. Dioxystearinsäure enthält, so stiegen uns Zweifel auf, ob denn die Menge der Glyceride der gesättigten Fettsäuren wirklich eine so bedeutende sei. Wir haben daher nach der Methode von Oudemans die Zusammensetzung der Fettsäuren unseres Olivenöls bestimmt und als Mittel mehrerer übereinstimmender Analysen gefunden, dass 100 Theile dieses Olivenöls 13 Theile von Glyceriden gesättigter Fettsäuren und 87 Theile an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren enthalten.
