

Über die Zusammensetzung von Oleum cacao

von

J. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. December 1901.)

Das in der Cacaobohne enthaltene Fett war bereits öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen, zunächst im Jahre 1837 durch Boussingault,² welcher darin das Vorhandensein von Stearinsäure und Ölsäure feststellte. Späterhin durch Stenhouse,³ der die Existenz der Stearinsäure bestätigte, jedoch neben der Ölsäure auch Margarinsäure vermuthete; schließlich durch Specht und Gössmann,⁴ welche durch fractionierte Fällung mit Magnesiumacetat aus der alkoholischen Lösung der Fettsäuren des Cacaoöles Stearinsäure und Palmitinsäure, desgleichen nach der Überführung des öligen Rückstandes in Bleioleat aus letzterem Ölsäure isolierten. Der Untersuchungsgang bei allen diesen Arbeiten besaß indessen das gemeinsam, dass die Fette verseift und lediglich die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren untersucht wurden. Aus der Anwesenheit der genannten Säuren im Fettsäuregemische schlossen die Experimentatoren auf die Präexistenz von »Stearin«, »Palmitin« und »Eläin«.

Allein Traub⁵ fand bereits in dem niedrigen Schmelzpunkte des Cacaofettes, welcher höchstens $34\cdot5^{\circ}$ C. beträgt,

¹ Vergl. die vorläufige Mittheilung in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft«, 34, 2636 (1901).

² Berzel. Jahresber., 1837, 276.

³ Lieb. Annal., 36, 56.

⁴ Lieb. Annal., 90, 126.

⁵ Jahresber., 1883, S. 1422.

einen Widerspruch zu dem Vorhandensein so hoch schmelzender Substanzen, wie Stearin und Palmitin, insbesondere, da die harte Consistenz der Cacaobutter ein überreichliches Vorhandensein von Ölsäureglycerid, das den Schmelzpunkt der hochschmelzenden Stearin- und Palmitinsäureglyceride so tief hätte herabdrücken können, ausschließt. Traub nahm daher nochmals eine Untersuchung des aus dem verseiften Fette abgeschiedenen Fettsäuregemisches vor, bestätigte die Existenz von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure und fand als neuen Bestandtheil Laurinsäure und Arachinsäure. Den niedrigen Schmelzpunkt des Fettes im Vereine mit der festen Consistenz glaubte er durch die eigenthümlichen Mischungsverhältnisse dieser Fettsäuren, ähnlich wie bei manchen Metallegierungen erklären zu können.

Indessen kann man sich durch einfache Versuche überzeugen, dass beim Verschmelzen verschiedener Fette und Fettsäuren keineswegs, wie dies bei Metallen vorzukommen pflegt, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bis zu einer unterhalb des Schmelzpunktes der Componenten liegenden Temperatur stattfindet. Ja, es kann nicht einmal ein arithmetisches Mittel der Schmelzpunkttemperaturen mehrerer Componenten erzielt werden. Vielmehr wird das Vorhandensein höher schmelzender Componenten stets dadurch angezeigt, dass der Schmelzpunkt des Gemisches über das arithmetische Mittel hinausgeht. Es mussten daher Zweifel darüber entstehen, ob das Cacaoöl wirklich nichts anderes als ein Gemisch von Arachin-, Stearin-, Palmitin-, Laurin- und Ölsäureglycerid vorstelle, umsomehr, als auch die sonstigen Eigenschaften dieses Fettes, wie die relativ schwierigere Verseifbarkeit und die große Haltbarkeit, für eine anders geartete Zusammensetzung sprachen.

In der That lehrt ein Versuch, dass man im Cacaoöl keineswegs ein beispielsweise mit Talg ähnlich zusammengesetztes Fett vor sich habe. Aceton eignet sich vorzüglich zur Trennung der festen Fettsäureverbindungen von denjenigen der flüssigen Ölsäure aus Gemischen; denn es hält auch in der Kälte Ölsäureglycerid ziemlich leicht gelöst, während die Glyceride der festen Fettsäuren in der Wärme leicht, in der Kälte schwieriger löslich sind. Versetzt man daher in einem

Reagenzrohre erwärmten Talg mit soviel Aceton, dass die warme Lösung klar bleibt, und kühlt sodann rasch ab, so fällt Stearin- und Palmitinsäureglycerid fast momentan heraus. Nicht das gleiche Ergebnis liefert derselbe Versuch mit Cacaofett. Die Lösung bleibt noch lange nach der Abkühlung klar, erst nach einiger Zeit erscheinen Krystalsplitterchen, die sich aber nicht besonders stark vermehren, und erst nach der Verflüchtigung eines Theiles des Lösungsmittels bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine weiche Krystalschichte, welche anders geartet ist als krystallisiertes Tristearin und Tripalmitin.

Diese Ergebnisse veranlassten mich, nochmals eine ausführliche Untersuchung des Cacaofettes vorzunehmen, welche ich jedoch nicht über die Zusammensetzung der Fettsäuren, sondern womöglich über deren Glyceride selbst auf dem Wege der fractionierten Krystallisation vornehmen wollte.

Die Wahl des Lösungsmittels für die Untersuchung von Fettsäureglyceriden ist nicht gleichgiltig, da hievon die Möglichkeit einer raschen und reinlichen fractionierten Krystallisation wesentlich abhängt. Soweit mir bekannt, wurde zu diesem Zwecke meist ein Gemisch von Alkohol und Äther verwendet, welches den Nachtheil besitzt, dass durch die Verdunstung des Äthers die Lösungscapazität des Mittels und in den einzelnen Schichten ungleichmäßig geändert wird, so dass an der Oberfläche der Flüssigkeit schon leichter lösliche Antheile herausfallen, während im Inneren erst schwerer lösliche Antheile zur Krystallisation gelangen.

Aus diesen und den bereits früher angeführten Gründen wählte ich Aceton als Lösungsmittel, das als chemisches Individuum jene Nachtheile nicht in gleichem Maße besitzt. Als Ausgangsmaterial wurde ein Cacaofett in Verwendung genommen, das bei der Untersuchung folgende Constanten zeigte:

Dichte (50° C.)	Q·892
Schmelzpunkt (im Capillarröhrchen)	34·5° C.
Jodzahl	34·4
Verseifungszahl	194·4
Säurezahl	0·5

Es besaß normalen Cacaogeruch und Geschmack.

Circa 20 g dieses Fettes wurden geschmolzen und in der dreißigfachen Menge Aceton gelöst, hierauf der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nachdem die ersten Antheile des Lösungsmittels sich verflüchtigt hatten, wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt, durch Abpressen vom Lösungsmittel befreit und für sich in der gleichen Weise mit Aceton behandelt. Die Krystalle waren ziemlich hart und zeigten ursprünglich einen Schmelzpunkt von 56° C., sowie eine Jodzahl von 12·3. Nach weiterem Umkrystallisieren gelang es, ein Product von der Jodzahl 0, der Verseifungszahl 198·5 und dem Schmelzpunkte 64° C. zu erreichen. Nach wiederholter Krystallisation stieg schließlich der Schmelzpunkt auf 70° C.

Eine Analyse der exsiccatorgetrockneten Substanz ergab die Constanten:

	Gefunden	Berechnet für Tristearin
Säurezahl	0·12	0
Verseifungszahl	186·4	188·7

Bei der Elementaranalyse:

0·2330 g Substanz 0·6515 g CO_2 , 0·2710 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{57}\text{H}_{100}\text{O}_6$
C	76·24	76·86
H	12·91	12·36
O	10·86	10·78

Es lag somit Tristearin vor, welches Spuren freier Stearinsäure beigemischt enthält. Arachinsäure direct nachzuweisen, gelang nicht, ebensowenig die Isolierung von Arachinsäureglycerid. Das erwähnte Product vom Schmelzpunkte 64° C. repräsentierte seiner Verseifungszahl 198·5 nach ein Gemenge von Tristearin und Tripalmitin, da die theoretischen Verseifungszahlen dieser beiden Verbindungen sich zu 188·7 und 208·4 berechnen.

Die von den ersten Krystallisationen befreite Flüssigkeit wurde abermals der freiwilligen Verdunstung überlassen, die hierauf herausgefallene Krystallmasse abgesaugt und nochmals in Aceton gelöst. Nachdem die ersten Krystalle angeschlossen waren, wurde die Lösung von ihnen befreit, abermals krystallisieren gelassen und die neuerdings herausgefallenen Krystalle vom Lösungsmittel durch Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier befreit und im Exsiccator getrocknet.

Die in schönen weißen Drusen krystallisierende Substanz besaß einen Schmelzpunkt von $31\cdot4^{\circ}$ C. Da sich nach nochmaligem, unter den geeigneten Vorsichtsmaßregeln vorgenommenen Umkrystallisieren der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich änderte ($31\cdot3^{\circ}$ C.), wurde die Substanz einer Analyse unterworfen.

	I.	II.
Schmelzpunkt	$31\cdot4^{\circ}$ C.	$31\cdot3^{\circ}$ C.
Jodzahl	29·0	28·9
Verseifungszahl	198·9	197·3

Ein Theil der Krystallmasse wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit Schwefelsäure zersetzt und die Fettsäuren nach den üblichen Verfahren abgeschieden; sie zeigten einen Schmelzpunkt von ungefähr $54\cdot5^{\circ}$ C. und eine Jodzahl von $31\cdot6$; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton schmolzen sie zwischen 66 bis 67° C.; die Jodzahl war auf $4\cdot2$ gesunken. Eine dritte Krystallisation steigerte den Schmelzpunkt auf $68\cdot6^{\circ}$ C., die Jodzahl betrug 0. Die Fettsäuren bestanden also offenbar ursprünglich aus Ölsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, nach der zweiten Krystallisation vorwiegend Stearinsäure, Palmitinsäure und schließlich aus ziemlich reiner Stearinsäure.

Die Stabilität der Jodzahl des Glycerides bewies, dass hier ein gemischtes Glycerid vorliege, für welches die Constanten folgender Verbindungen eventuell in Betracht kamen:

	Verseifungszahl	Jodzahl
Dipalmitinölsäureglycerid	202·0	30·4
Palmitin-Stearin-Ölsäureglycerid	195·4	29·4
Distearin-Ölsäureglycerid	189·4	28·5

Die gefundenen Zahlen kommen somit einem Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerid am nächsten. Wenn sie mit den für diese Verbindung berechneten Zahlen nicht genauer übereinstimmen, so ist dies wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, dass das Cacaofett, wie späterhin gezeigt werden wird, außer diesem noch ein anderes gemischtes Glycerid enthält, dessen Eigenschaften die Verseifungszahl sehr wohl zu erhöhen imstande sind.

Bedenkt man übrigens, wie schwierig sich bei dieser Art von Trennung die Reinigung der Krystallfractionen ausführen lässt, da immer wieder leichter lösliche Substanzen mit den schwerer löslichen herausfallen, so wird man die Übereinstimmung der ermittelten mit den berechneten Zahlen genügend finden. Trotzdem war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass hier ein Dipalmitinölsäureglycerid vorliege, welchem noch Tristearin beigemischt war, das sich lediglich durch Krystallisation nicht beseitigen ließ. (Die Beimischung von Tripalmitin war unwahrscheinlich, da dessen hohe Verseifungszahl — 208·4 — die Verseifungszahl des Dipalmitins noch erhöht hätte.) Wenngleich diese Beimischung quantitativ nicht bedeutend sein konnte, da sie sonst die Jodzahl energischer herabgedrückt hätte, so musste dennoch nach weiteren überzeugenden Merkmalen gesucht werden.

Die Elementaranalyse konnte in diesem Falle keinen genauen Aufschluss verschaffen, da die procentische Zusammensetzung nur ungenügenden Raum für die unvermeidlichen Analysendifferenzen lässt. Sie verlief folgendermaßen:

0·1840 g Substanz gaben 0·5150 g CO₂ und 0·1955 g H₂O.

In 100 Theilen:

		Berechnet für	
		C ₅₅ H ₁₀₀ O ₆ Palmitin- Palmitin- Ölsäure-Gl.	C ₅₅ H ₁₀₄ O ₆ Palmitin- Stearin-Öl- säure-Gl.
	Gefunden		
C	76·32	76·44	76·74
H	11·80	12·02	12·12
O	11·88	11·54	11·16

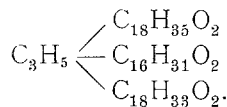
Für das Vorhandensein eines Stearin-Palmitin-Ölsäure-glycerids sprach indessen das mittlere Moleculargewicht der Fettsäuren dieser Verbindung, welches zu 202·3 gefunden wurde:

0·3590 g Substanz erforderten 3·4 cm³ KOH vom Titer: 1 cm³ KOH = 0·021378 g KOH.

Nach der Theorie beträgt das mittlere Moleculargewicht für äquimoleculare Mengen

von Stearinsäure-Palmitinsäure-Ölsäure 204·6
für Palmitinsäure-Palmitinsäure-Ölsäure 211·8.

Die ermittelte Zahl von 202·3 entschied somit abermals für ein Stearinsäure-Palmitinsäure-Ölsäureglycerid.



Die nach dem Ausscheiden der zweiten Gesamtkrystallfraction zurückgebliebene Mutterlauge hinterließ nach vollständiger Verdunstung eine weiche Krystallmasse. Einzelne Krystalle verflüssigten sich bereits bei Handwärme. Nach dem Schmelzen auf dem Wasserbade stellten sie eine weiße porzellanartige Masse dar, welche einer zweimaligen fractionierten Krystallisation unterworfen wurde, wobei sich der ursprünglich beobachtete Schmelzpunkt von 27° C. auf 25° C. erniedrigte.

Eine Analyse der exsiccatorrockenen Substanz ergab:

	I.	II.	III.
Schmelzpunkt	27° C.	25° C.	25° C.
Verseifungszahl	210·5	212·2	212·4
Jodzahl	31·7	32·1	32·6

Die Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und die Fettsäuren abgeschieden. Schmelztemperatur der Gesamtfettsäuren circa 41° C.

Die Fettsäuren wurden mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und schließlich Krystalle vom Schmelzpunkte 61·5° C.

erhalten, wodurch die Anwesenheit von Palmitinsäure festgestellt werden konnte.

Die an der ursprünglichen exsiccator-trockenen Substanz vorgenommene Elementaranalyse ließ auf die Formel $C_{51}H_{96}O_6$ schließen.

0·1935 g Substanz gaben 0·5390 g CO_2 und 0·2090 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{51}H_{96}O_6$	$C_{49}H_{92}O_6$
C	76·04	76·12	75·77
H	12·01	11·94	11·85
O	11·95	11·94	12·38

Der Formel $C_{51}H_{96}O_6$ würde Myristinsäure-Palmitinsäure-Ölsäureglycerid, derjenigen von $C_{49}H_{92}O_6$ sowohl ein Laurin-Palmitin-Ölsäureglycerid, als auch ein Dimyristin-Ölsäureglycerid entsprechen. Für diese Verbindungen sieht die Theorie folgende Constanten voraus:

	Verseifungszahl	Jodzahl
Myristin-Palmitin-Ölsäureglycerid	209·0	31·4
Laurin-Palmitin-Ölsäureglycerid }	216·0	32·6
Dimyristin-Ölsäureglycerid }		

Die Anwesenheit von größeren Mengen Palmitinsäure in den Fettsäuren wurde, wie bereits erwähnt, durch den Schmelzpunkt dargethan. Vergleicht man die gefundenen Constanten mit den berechneten, so wird man im Vereine mit dieser Thatsache mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von Myristin-Palmitin-Ölsäureglycerid schließen müssen, wodurch freilich die Anwesenheit eines Glycerides von noch niedrigeren molecularen Fettsäuren umsoweniger ausgeschlossen ist, als die der Theorie gegenüber erhöhte Verseifungszahl sie andeutet. Bei der Schwierigkeit, mit welcher im vorliegenden Falle die Reinigungsoperationen verbunden sind, habe ich diesbezüglich noch keine sichere Entscheidung herbeiführen können, doch hoffe ich, diese Arbeit gelegentlich wieder aufnehmen zu können.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern den unzweifelhaften Beweis, dass das Oleum cacao in Abweichung von der bisherigen Ansicht kein Gemenge von Tristearin, Tripalmitin und

Triolein ist, dass es vielmehr Tristearin und Tripalmitin nur accessorisch, dem Wesen nach jedoch ein gemischtes Stearin-Palmitin-Ölsäureglycerid nebst anderen gemischten Glyceriden niedrigerer molecularer Fettsäuren mit Ölsäure verbunden enthält. Diese Erkenntnis schließt sich denjenigen von Blith und Robertson,¹ Bell,² Heise,³ Henriques und Kühne⁴ und neuerdings von Holde und Stange⁵ an, nach welchen in der Natur die gemischten Glyceride häufiger, als man früher annahm, vorkommen. Ich habe noch in einem zweiten festen Pflanzenfette die Anwesenheit gemischter Glyceride constatirt und hoffe, die Ergebnisse dieser Forschung baldigst mittheilen zu können.

Ich möchte schließlich noch erwähnen, dass ich mit Herrn Dr. Holde das Arbeitsgebiet derart getheilt habe, dass, während er die Untersuchung flüssiger Fette fortsetzt, ich diejenige fester Fette hinsichtlich gemischter Glyceride übernommen habe.

¹ Chem. Zeit., 1889, 128.

² Lewkowitsch, Anal. of fats etc., 1895, 489.

³ Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie, 1899, 45.

⁴ Ibid.

⁵ Ber. d. D. chem. Ges., 34, 2402 (1901).
