

Über das fette Öl von *Sambucus racemosa*

von

Dr. Julius Zellner.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Die reifen Beeren des in unseren Gebirgsgegenden häufigen rothfrüchtigen Hollunders (*Sambucus racemosa* L.) enthalten in ihrem Fruchtfleisch ein fettes Öl, welches in manchen Gegenden, z. B. Obersteiermark, als Volksheilmittel innerlich und äußerlich angewendet wird. Das Öl, welches nur in verhältnismäßig geringer Menge im Zellsaft suspendiert enthalten ist, wird in der Weise gewonnen, dass die Beeren zuerst mit der Hand ausgequetscht und dann mittels einer Spindelpresse möglichst ausgepresst werden, worauf man den so erhaltenen trüben Saft zum Kochen erhitzt. Der an der Oberfläche sich abscheidende gelbe Schaum wird abgeschöpft, gesammelt und, sobald eine genügende Menge desselben gewonnen wurde, für sich soweit eingedampft, bis das Öl sich über der dicklichen braunen Masse zu einer zusammenhängenden Schichte oder wenigstens zu größeren Tropfen vereinigt hat, welche sorgfältig abgeschöpft werden. Durch Extrahieren des Rückstandes mit Petroläther können noch erhebliche Mengen des Öles gewonnen werden.

Das so erhaltene Öl ist tief rothgelb gefärbt. Der Farbstoff lässt sich durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle theilweise beseitigen. Beim Erwärmen zeigt das Öl deutlichen Hollundergeruch. Der Frierpunkt liegt bei circa 3 bis 4° C. Nach längerem Stehen bei 15° scheidet sich ein Theil des Fettes als weiße krystallinische Masse aus (wahrscheinlich Tripalmitin). Das Hollunderöl ist ein nicht trocknendes Öl.

Die folgenden Versuche werden mit einem Product angestellt, welches ich selbst auf die angegebene Weise gewonnen habe.

Die wichtigsten Constanten haben die folgenden Werte:

Specificsches Gewicht bei 15° C.....	0·9171
Brechungsexponent bei 20° für Natriumlicht	1·472
Säurezahl	3·15
Verseifungszahl	196·8
Säurezahl der Fettsäuren	204·8
Mittleres Moleculargewicht der Fettsäuren	273·4
Schmelzpunkt derselben	43° C.
Reichert-Meissl'sche Zahl	1·8
Hehner'sche Zahl.....	95·0
Acetylsäurezahl	195·7
Acetylzahl	15·5
Mittleres Moleculargewicht der acetylierten Fettsäuren	286
Schmelzpunkt derselben	47—49° C.
Hübl'sche Jodzahl	89·5
Jodzahl der Fettsäuren	93·0

Die etwas hohe Acetylzahl dürfte von Oxyssäuren herühren, deren Bildung durch die erwähnte Darstellungsweise des Öles jedenfalls begünstigt wird. Farbenreactionen nach Calvert:¹

Natronlauge (1·34 sp. Gew.): hellgelbe Seife.

Schwefelsäure (1·635 sp. Gew.): erst grünlich, dann braun.

Salpetersäure (1·33 sp. Gew.): erst grünlich, dann farblos.

Dieselbe Salpetersäure, darauf Natronlauge von obiger Concentration: gelblich weiße Trübung.

Salpeter-Schwefelsäuregemisch: braunroth, dann hellgelb.

Königswasser: Entfärbung.

Königswasser, dann Natronlauge (1·34 sp. Gew.): weiße Trübung.

Conc. Schwefelsäure: tiefgrüne Färbung.

Hinsichtlich der quantitativen Reactionen steht das Öl dem Cottonöl nahe.

¹ Benedikt, Analyse der Fette, 2. Aufl., S. 306.

Soweit die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materiales es zuließ, wurden die Fettsäuren einer genaueren Untersuchung unterzogen, welche folgende Resultate ergab:

Die Fettsäuren wurden genau mit Alkali neutralisiert und mit Bleizuckerlösung gefällt. Die klebrigen gelb gefärbten Bleisalze wurden gewaschen, im Kohlensäurestrom getrocknet und erschöpfend mit Äther extrahiert.

Die ätherische Lösung wurde zur Zersetzung der Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit abgehoben, der Äther abdestilliert und schließlich die Fettsäuren im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade getrocknet. Die so erhaltenen flüssigen Fettsäuren schieden nach längerem Stehen eine sehr geringe Menge fester Fettsäuren ab, von welchen abfiltriert wurde. Die Menge der so erhaltenen flüssigen Fettsäuren beträgt ungefähr 71% vom Gewichte der gesammten, unlöslichen Fettsäuren.

Die Analyse dieser flüssigen Säuren ergab:

	Berechnet für	
	$C_{18}H_{34}O_2$	$C_{18}H_{32}O_2$
Verseifungszahl	188·2	198·5 200
Jodzahl	120·4	90·0 180

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass noch höher zusammengesetzte Fettsäuren vielleicht Oxysäuren in dem flüssigen Antheil enthalten sind. Annähernd dürften jedoch zwei Drittel des Gewichtes auf Ölsäure entfallen. Die Anwesenheit derselben wurde durch die Elaidinprobe, bei welcher die flüssigen Fettsäuren jedoch nur klebrig-gallertig, nicht fest werden, sowie durch die Bildung von Dioxystearinsäure (s. u.) nachgewiesen. Die hohe Jodzahl weist auf das Vorhandensein mehrfach ungesättigter Säuren hin (Linolsäuren u. dgl.). Thatsächlich erhält man bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren nach Saitzeff¹ und Hazura² mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein Gemisch mehrerer Oxysäuren. Linusinsäuren sind nicht, oder nur in Spuren vorhanden.

¹ Journ. für prakt. Chemie, 37, 53.

² Monatshefte, 1887—1889.

Dioxytearinsäure, in erheblicher Menge anwesend, wurde durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse identifiziert. Außerdem sind in dem Säuregemisch noch beträchtliche Mengen von Säuren enthalten, welche in Äther sehr schwer löslich sind und einen weit höheren Schmelzpunkt zeigen als die Dioxytearinsäure ($136\cdot5^{\circ}$ C.). Wahrscheinlich liegt hier Sativinsäure¹ oder eine ähnliche Säure vor: leider wurde eine genauere Untersuchung durch einen Unfall unmöglich gemacht.

Die in Äther unlöslichen Bleisalze wurden mit Schwefelsäure zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung abdestilliert und die Säuren schließlich auf einer porösen Thonplatte getrocknet. Sie erschienen blendend weiß, färben sich aber mit der Zeit infolge noch anhaftender oxydierbarer Säuren gelblich. Ihre Menge beträgt beiläufig 29% der Gesamtfettsäuren. Der Schmelzpunkt liegt bei 65 bis 67° C.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für			
	$C_{14}H_{28}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$	$C_{18}H_{36}O_2$	$C_{20}H_{40}O_2$
Verseifungszahl 220	245·6	218·7	197·5	179·5
Jodzahl 2·65	—	—	—	—

Daraus ergibt sich, dass die festen Fettsäuren der Hauptsache nach aus gesättigten Säuren bestehen. Um ein beiläufiges Urtheil über die Natur derselben zu gewinnen, wurde trotz der geringen zur Verfügung stehenden Menge die fractionierte Fällung derselben mit Magnesiumacetat durchgeführt. Von den 14 erhaltenen Fractionen wurden die beiden ersten, welche einen Schmelzpunkt über 70° zeigten, vereinigt; dieselben ergaben nach dem Umkrystallisieren ein Product, welches im Wesentlichen aus Arachinsäure bestehen dürfte:

	Gefunden	Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$
Schmelzpunkt	71—73° C.	75° C.
Verseifungszahl	180·8	179·5

Die Fractionen 6 bis 10, welche Schmelzpunkte zwischen 59 und 63° C. zeigten, wurden vereinigt, nochmals mit

¹ Bauer und Hazura, Monatsheft 7, 216.

Magnesiumacetat fractioniert gefällt (drei Fractionen) und die mittlere Fraction durch Umkrystallisieren gereinigt. Dieselbe erwies sich als Palmitinsäure.

Schmelzpunkt 61—62° C.

Verseifungszahl 218·2

Analyse des Baryumsalzes:

0·718 g Substanz gaben 0·254 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O ₂
Verseifungszahl	218·2	218·7
Ba	20·79	21·17

Die Palmitinsäure bildet dem Anscheine nach die Hauptmenge der im Sambucusöl enthaltenen festen Fettsäuren.

Stearinsäure konnte, obwohl ihre Anwesenheit ja sehr wahrscheinlich ist, nicht in einigermaßen reinem Zustande isoliert werden. Sie kann in den höher (63 bis 70° C.) wie auch in den niederer (55 bis 60° C.) schmelzenden Fractionen¹ enthalten sein. Die letzten Fractionen enthalten außer den geringen Mengen der noch vorhandenen flüssigen Fettsäuren jedenfalls auch noch eine Säure von geringerem Moleculargewicht. Darauf weist schon die hohe Verseifungszahl der festen Fettsäuren hin. Zur Identificierung dieser letzteren Säure müssten weit größere Mengen des Öles in Arbeit genommen werden, als mir zur Verfügung standen.

Nach dem Gesagten ist daher die Zusammensetzung der Fettsäuren des Hollunderöles folgende:

Flüssige Fettsäuren (79⁰/₀) bestehend zu circa zwei Drittel aus Ölsäure, daneben Linolsäuren, vielleicht auch Oxysäuren.

Feste Fettsäuren (21⁰/₀), bestehend aus Palmitinsäure, daneben Arachinsäure und geringe Mengen einer Säure von kleinerem Moleculargewicht.

¹ Heintz, Ann. Chem. Pharm. 92, 295.