

Über die Zusammensetzung von *Oleum stillingiae*

von

Dr. J. Klimont,

Ing.-Chemiker.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der festen Pflanzenfette,¹ ist es mir gelungen, im *Oleum stillingiae* die Existenz eines weiteren gemischten Glyzerides unzweifelhaft festzustellen. In der Abhandlung über die Zusammensetzung des *Oleum cacao*, in welcher ich die Mitteilung über dieses Glyzerid bereits ankündigte, erwähnte ich, daß die Konsistenz mancher Fette mit dem Vorhandensein von flüssigem Ölsäureglyzeride im Widerspruch stehe.

Die überaus spröde Beschaffenheit des Fettes von *Stillingia sebifera* ließen bei mir Zweifel darüber aufkommen, ob die durch Maskelyne² festgestellte Zusammensetzung dieses Fettes als eines Gemisches aus festem Palmitin und Olein der Wirklichkeit vollkommen entspräche. Ich unterzog es daher neuerlich einer Untersuchung in der Absicht, die Glyzeride als solche zu isolieren.

Das in der Wärme aus den Samen gepreßte Fett besitzt harte Konsistenz, spröde Beschaffenheit und unangenehmen erdigen Geruch und Geschmack. Es löst sich vollkommen in Äther etc. und heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem

¹ Cf. Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss., mathem.-naturw. Kl. Bd. CX, Abt. II b.

² J., 1855, 519.

Alkohol. Bei der Untersuchung zeigte das Fett folgende Konstanten:

Schmelzpunkt	36·4° C.
Jodzahl	27·6
Verseifungszahl	203·5
Säurezahl	14·2
Berechnet auf Fettsäuren	6·7 ⁰ / ₀

Das Fett wurde zur Entfernung der Fettsäuren zunächst mit kalter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion verrührt, hierauf mit Aceton behandelt, wodurch das fettsaure Natron als fester unlöslicher Niederschlag abgeschieden und durch Absaugen von der Acetonlösung befreit werden konnte.

Aus der wässrigen Lösung der fettsauren Salze wurden die Fettsäuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Der Fettsäurekuchen ergab bei der Untersuchung:

Schmelzpunkt	47·2° C.
Verseifungszahl	209·7
Jodzahl	30·7

Es waren somit an der Zersetzung des Fettes sowohl ungesättigte als auch gesättigte Fettsäuren beteiligt.

Aus der Acetonlösung wurde das Lösungsmittel in der Wärme verjagt. Der Rückstand stellte ein fettiges, konsistentes Produkt vor, das jedoch nicht in dem gleichen Maße wie früher spröde Beschaffenheit zeigte. Auch war der Schmelzpunkt merklich gesunken:

Schmelzpunkt	35·0° C.
Jodzahl	27·9
Verseifungszahl	203·1

Um das Glycerid als solches zu gewinnen, wurde das ungespaltene Fett in warmem Aceton gelöst, bei Zimmertemperatur erkalten und stehen gelassen, bis die Hauptmasse herausgefallen war. Nach den gewonnenen Erfahrungen mußte sich nämlich das gemischte Glycerid als niedrig schmelzendes Produkt — soferne höher schmelzendes Tristearin oder Tripalmitin vorhanden waren — unbedingt auch in der Mutterlauge finden. War anderseits Ölsäureglycerid vorhanden, so

konnte es auch nur in der Mutterlauge angesammelt sein und mußte dem daraus gewonnenen Fette eine höhere Jodzahl verleihen.

Nun ergab aber die von der Hauptkrystallmasse befreite Mutterlauge ein Fett mit den folgenden Zahlen:

Schmelzpunkt	29·2° C.
Jodzahl	28·0
Verseifungszahl	202·2

Anderseits lieferten die aus Aceton gewonnenen Krystalle nach deren Befreiung vom Lösungsmittel die Daten:

Schmelzpunkt	36·2° C.
Jodzahl	28·0
Verseifungszahl	204·9

Die Konstanz der Jodzahl und der Verseifungszahl ließ somit erkennen, daß nirgends eine Anhäufung von Ölsäureglyzerid erfolgt sein konnte, vielmehr die die Jodzahl liefernde ungesättigte Säure mit den festen Fettsäuren in einem konstanten Verhältnisse fest verbunden sein mußte.

Um diese Verbindung zu isolieren, wurde das rohe, von den Fettsäuren befreite Fett im Soxleth'schen Extraktionsapparate mit Aceton extrahiert und die Lösung von den zuerst herausgefallenen Krystallen abfiltriert. Die nunmehr auskrystallisierende Substanz besaß getrocknet den Schmelzpunkt 32·2° C. Nochmals umkrystallisiert, wobei wieder die zuerst herausfallenden Krystalle beseitigt wurden, zeigten sie den Schmelzpunkt 29·5° C., der nach nochmaliger fraktionierter Krystallisation auf 29·2° C. sank.

Die Substanz wurde verseift, die Fettsäuren wurden durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mehrfach aus Aceton umkrystallisiert, um die festen Fettsäuren von der Ölsäure zu befreien. Sie ergaben schließlich Krystalle von der

Jodzahl 0·22

und dem

Schmelzpunkt 61·8° C.

Ihre Elementaranalyse, an der exsikkatortrockenen Substanz vorgenommen, lieferte folgende Werte:

0·2145 g Substanz gaben 0·5890 g CO₂, 0·2475 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Für C ₁₆ H ₃₂ O ₂	
	berechnet	gefunden
C	75·00	74·89
H	12·50	12·82
O	12·50	12·29

Es lag mithin Palmitinsäure vor. Um auch das Vorhandensein von Ölsäure zu kontrollieren, wurde eine größere Partie der durch Verseifen und nachherige Zersetzung durch Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren in überschüssigem Aceton gelöst und die festen Fettsäuren durch längeres Stehen auf Eis herauskrystallisieren gelassen. Die abgesaugte Mutterlauge wurde nun nochmals auf Eis gestellt und von herauskrystallisierten Fettsäuren durch Filtration in der Kälte abermals befreit. Nach dem Verjagen des Acetons blieb ein bei Zimmertemperatur flüssiges Öl zurück, das eine Jodzahl von 81·3 besaß. Es konnte somit ohne Bedenken diese flüssige Säure als Ölsäure angesprochen werden.

An der ursprünglich aus Aceton fraktioniert krystallisierten Glyceridverbindung wurden nach dem Trocknen im Exikkator folgende Werte ermittelt:

In 100 Teilen:

	Für Dipalmitinölsäureglycerid C ₃ H ₅ (C ₁₆ H ₃₁ O ₂) ₂ ·C ₁₈ H ₃₃ O ₂	
	berechnet	gefunden
Jodzahl	30·4	29·8
Verseifungszahl	202·0	202·6

Elementaranalyse: 0·2055 g Substanz; 0·5740 g CO₂
0·2285 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Für Dipalmitinölsäureglyzerid	
	$C_{53}H_{100}O_6$	
	berechnet	gefunden
C.....	76·44	76·20
H.....	12·02	12·36
O.....	11·54	11·44

Die Verbindung selbst repräsentiert mithin ein Dipalmitinölsäureglyzerid. Allerdings weist der erhöhte Schmelzpunkt des selbst von den Fettsäuren befreiten Öles darauf hin, daß darin, wenn auch in sehr geringer Menge noch höher schmelzende Substanzen (wahrscheinlich Tripalmitin) enthalten sind.