

Über die Zusammensetzung fester Pflanzenfette

von

I. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1905.)

In früheren Untersuchungen¹ habe ich gezeigt, daß das Kakaofett, der sogenannte chinesische Talg und der Borneotalg gemischte Glyzeride enthalten, zu welchen man gelangt, wenn man die Lösungen dieser Fette einer fraktionierten Kristallisation unterwirft.

Ich bin dabei derart vorgegangen, daß ich die Lösung der Fette in Aceton sukzessive auskristallisieren ließ, die erst ausfallenden Anteile verwarf und die niedrigeren wiederholt aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisierte. Erfahrungen, die ich mittlerweile beim Borneotalg gewonnen habe, sowie weiterhin vorgenommene Versuche zeigten mir, daß auch die erst herauskristallisierenden Bestandteile gemischte Glyzeride enthalten, die sich nicht unschwer reinigen lassen.

Außerdem wollte ich durch möglichst weitgehende Reinigungsversuche die Individualität der bisher isolierten Glyzeride sicherstellen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Schmelzpunkte gelenkt, da die meisten Glyzeride nach der Versuchsart (Aufsaugen im Röhrchen oder Schmelzen der Kristalle selbst) diesbezüglich Verschiedenheit zeigen. (Alle hier angegebenen Schmelzpunkte sind durch Schmelzen der Kristalle im Röhrchen beobachtet.) Ich unterzog daher nochmals alle drei Fette einer Untersuchung und bin dabei zu weiteren Ergebnissen gelangt,

¹ Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1901, Bd. CX, Abt. II b; 1903, Bd. CXII, Abt. II b; 1904, Bd. CXIII, Abt. II b.

welche zwar die Zusammensetzung fester Pflanzenfette noch nicht vollständig aufklären, aber die Verhältnisse durchsichtiger gestalten.

1. Oleum cacao.

Kakaofett wurde filtriert und sodann dessen Konstanten bestimmt.

Schmelzpunkt	32·5° C.
Säurezahl	1·7
Verseifungszahl	196·5
Jodzahl	35·4

100 g dieses Fettes wurden erwärmt und in 500 cm^3 Aceton gelöst, hierauf bei Zimmertemperatur auskristallisieren gelassen. Hierauf wurde vom ersten Anschuß abgesaugt und die zweite Partie wiederholt aus Aceton mit Chloroform fraktioniert kristallisiert. Schließlich wurde eine Partie gewonnen, welche fünfmal umkristallisiert, bei einer Probe Konstanz des Schmelzpunkts zeigte. Der Schmelzpunkt konnte bei der kristallisierten Substanz bis auf 44° C. getrieben werden.

	Gefunden für Oleodistearinsäureglyzerid $C_3(C_{18}H_{32}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$	Berechnet
Verseifungszahl	189·1	189·4
Jodzahl	28·7	28·5

Elementaranalyse: 0·2035 g Substanz; 0·5735 g CO_2 ; 0·2260 g H_2O .

In 100 Teilen:

C	76·86	77·02
H	12·34	12·16
O	10·80	10·81

Die Substanz wurde mit alkoholischer Kalilauge vollständig verseift, die Seifenlösung mit Wasser verdünnt, erhitzt und Schwefelsäure zugesetzt. Der Fettsäurekuchen, wiederholt aus Alkohol und Äther umkristallisiert, ergab die Zahlen:

Jodzahl	0·5
Verseifungszahl	197·5
Schmelzpunkt zirka	70° C.

Da die Säurezahl der Stearinsäure 197·5 beträgt, war ihre Anwesenheit entschieden.

Allen Anzeichen nach lag das von Fritzweiler¹ bereits beschriebene Oleodistearin vor.

Die vereinigten Mutterlaugen der verschiedenen Kristallpartien wurden vom Aceton durch Destillation befreit und die Substanz nunmehr einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei die erst anschließenden Teile für sich separiert wurden. Eine systematische Zerlegung ist äußerst mühselig. Ich ging diesmal so vor, daß ich einzelne Partien auf ihre Verseifungszahl prüfte und diejenigen Kristallsorten, welche sich darin nahestanden, vereinigte. So wurden alle Anschüsse mit einer Verseifungszahl von 200 bis 205 zusammengeschmolzen und diese Partie für sich bearbeitet. Sie wurde aus einer Lösung von Aceton und Chloroform umkristallisiert. Ursprünglich lag der Schmelzpunkt der frisch kristallisierten Substanz bei 33° und schien sich bei 35° nicht mehr zu ändern. Als ich jedoch die Substanz in etwa der zehnfachen Menge mit etwas Chloroform versetzten Acetons löste und sehr langsam auskristallisieren ließ, stieg der Schmelzpunkt wieder. Ich konnte durch Anwendung dieses Lösungsmittels und sehr langsames Verdunsten nach häufigem Umkristallisieren den Schmelzpunkt bis auf 38° C. treiben. Der Analyse nach lag ein Oleodipalmitinsäureglyzerid vor.

Schmelzpunkt der frisch kristallisierten Substanz 38° C.

	Gefunden für Oleodipalmitinsäureglyzerid $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2C_{18}H_{33}O_2$	Berechnet
Verseifungszahl	202·6	202·0
Jodzahl	29·9	30·4

¹ Arbeiten aus dem Gesundheitsamte, 1902, 371.

Elementaranalyse: 0·2795 g Substanz; 0·3055 g H₂O;
0·7855 g CO₂.

In 100 Teilen:

C	76·64	76·44
H	12·14	12·02
O s.....	11·22	11·54

Die Substanz wurde wieder mit alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Schwefelsäure und Kochen wurden die Fettsäuren abgetrennt. Wiederholt aus Alkohol und Äther umkristallisiert, ergaben sie schließlich die Daten:

Schmelzpunkt	61·6
Jodzahl	0·3
Verseifungszahl	216·4

Dieselben sprechen für Palmitinsäure.

Diese Erfahrungen veranlaßten mich, auch die aus dem *Oleum stillingiae* und dem Borneotalg isolierten Präparate, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt gezeigt hatten, nochmals zu untersuchen. Ich unterwarf beide Substanzen der Kristallisation aus Aceton und Chloroform bei stark überschüssigem Lösungsmittel. Tatsächlich stieg der Schmelzpunkt nach fünfmaligem beziehungsweise sechsmaligem Umkristallisieren bei sehr langsamer Verdunstung des Lösungsmittels bei dem Präparat aus Borneotalg auf 38°, bei demjenigen aus *Oleum stillingiae* konnte ich jedoch nicht über 37° gelangen.

I. Oleodipalmitinsäureglycerid aus *Oleum stillingiae*. Schmelzpunkt der kristallisierten Substanz 37° C.

	Gefunden	Berechnet
Verseifungszahl ..	202·2	202·0
Jodzahl	30·1	30·4

Elementaranalyse: 2·3070 g Substanz; 0·6455 g CO₂;
0·2565 g H₂O.

In 100 Teilen:

C	76·26	76·44
H	12·36	12·02
O	11·38	11·54

II. Oleodipalmitinsäureglyzerid aus Borneotalg.
Schmelzpunkt der kristallisierten Substanz 38° C.

	Gefunden	Berechnet
Verseifungszahl...	202·3	202·0
Jodzahl.....	30·3	30·4

Elementaranalyse: 2·6125 g Substanz; 0·7335 g CO₂;
0·2845 g H₂O.

In 100 Teilen:

C.....	76·57	76·44
H.....	12·09	12·02
O.....	11·34	11·54

Die Zahlen deuten ebenfalls darauf hin, daß die Präparate selbst wesentlich reiner waren. Es haften offenbar solchen Kristallpartien, welche zwischen höher und niedriger, jedoch nicht stark divergierend schmelzenden und ähnlich zusammengesetzten Kristallfraktionen gelegen sind, Partikelchen an, die durch ledigliches Umkristallisieren aus einem leichten Lösungsmittel, wie es Aceton allein vorstellt, nur schwierig zu entfernen sind. Da jedoch die ursprünglichen Verunreinigungen offenbar von Individuen stammen, deren Daten sehr nahe denjenigen der Hauptsubstanz gelegen sind, so war die Verunreinigung durch die Analyse nicht erkenntlich. Ich habe mich bei dieser Gelegenheit davon überzeugt, daß der Schmelzpunkt, welcher der geschmolzenen Substanz bei allen diesen Glyzeriden zukommt, durchaus je nach der Schnelligkeit, mit der die Substanz erstarrt, variiert. Rascheres Abkühlen z. B. hat sehr erhebliche Depressionen zur Folge.

2. Oleum stillingiae.

Das Vorhandensein des Oleodistearinsäureglyzerids im Borneotalg und Kakaofett veranlaßten mich, auch die erst auskristallisierenden Anteile aus dem Oleum stillingiae in dieser Hinsicht zu prüfen. Leider standen mir von diesen nur 15 g zur Verfügung. Ich löste sie in 150 g mit $\frac{1}{3}$ Chloroform versetztem Aceton und verfuhr wie beim Oleum cacao.

Ich gelangte schließlich zu einer geringen Menge einer Substanz, welche kristallisiert etwas über 44° C schmolz. Da sie den Schmelzpunkt der vermuteten Verbindung zeigte und es an Substanz mangelte, wurde lediglich die Bestimmung der Verseifungszahl vorgenommen.

	Gefunden	Berechnet
Verseifungszahl. . .	190·5	189·4

Es ist kaum zweifelhaft, daß auch im *Oleum stillingiae* das Olsäuredistearinsäureglyzerid vorkommt.

Daß das Kakaofett vorwiegend aus gemischten Glyceriden zusammengesetzt ist, muß als festgestellt betrachtet werden. Desgleichen ist das Vorhandensein von Oleodistearinsäureglyzerid und Oleodipalmitinsäureglyzerid sichergestellt. Das Vorhandensein noch anderer gemischter Glyceride geht zwar schon daraus hervor, daß die Verseifungszahl häufig zu 202 beobachtet wird, was sich mit der lediglichen Anwesenheit der genannten beiden Glyceride schwer vereinigen läßt, insbesondere da die Jodzahl meist 34 bis 35 beträgt und bis 37 beobachtet wurde, während das Mittel der Jodzahlen von Oleodistearin und Oleodipalmitin nur 29·45 beträgt. Allein bezüglich derjenigen Substanz, in welcher ich ein Stearinsäurepalmitinsäureölsäureglyzerid zu erkennen geglaubt habe, bin ich bei fortgesetzten Untersuchungen zur Überzeugung gelangt, daß hier kein chemisch reines Individuum vorgelegen war. Das Oleodistearinsäurepalmitinsäureglyzerid rein zu fassen, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Ich bin sowohl mit der Aufklärung der Natur dieser Substanz sowie überhaupt mit den niedrig schmelzenden Anteilen des Kakaofettes beschäftigt. Bedenkt man, daß hier ein kompliziertes Gemisch der verschiedensten Glyceride homologer und wahrscheinlich auch isomerer Natur vorliegt, so wird man die Schwierigkeiten, die sich einer einwandfreien Isolierung entgegenstellen, nicht unterschätzen.

Was *Oleum stillingiae* und das Fett aus den *Dipterocarpus*-Arten anbelangt, obwalten ähnliche Verhältnisse wie beim

Kakaofett. Es sind Gemische verschiedener gemischter Glyceride. Ich möchte nur noch erwähnen, daß alle diese Fette gewisse gemeinsame Eigenschaften aufweisen, und zwar:

Erstens relativ schwierige Verseifbarkeit und zweitens Beständigkeit gegen atmosphärische Einflüsse.

Daß diese beiden Erscheinungen im Zusammenhange stehen, läßt sich nicht bezweifeln. Allein die zweitgenannte Eigenschaft, der Widerstand gegen das Ranzigwerden hat möglicherweise noch eine andere Ursache. Bei gemischten Glyceriden mit zwei gleichartigen Säureresten kann der Ölsäurerest mit einem primären oder sekundären Hydroxyl des Glycerins verestert sein. Ist das letztere der Fall, so ist er durch die beiden anderen Säurereste geschützt und die am leichtesten durch Sauerstoff und Wasser angreifbare Doppelbindung der Ölsäure kann sich diesen beiden Agentien gegenüber resistenter erweisen, als wenn sie frei liegt.

Seltenere feste Pflanzenfette kommen zuweilen in den europäischen Handel, werden gereinigt und zur Verfälschung der Kakaobutter verwendet. Gemäß der Zusammensetzung dieser Fette entzieht sich, wie leicht verständlich, ein solches Produkt der chemischen Kontrolle.

Die Arbeit über die Bestandteile fester Pflanzenfette wird fortgesetzt.
