

Über das Vorkommen gemischter Glyceride in natürlichen Fetten

von

Dr. J. Klimont und Dr. E. Meisels.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1909.)

Das natürliche Vorkommen eines gemischten Glycerides, d. i. eines solchen, bei welchem mit einem Glycerinmolekül verschiedenartige Fettsäuren verestert sind, wurde früher als seltene Tatsache betrachtet. Allein die Untersuchungen der letzten Jahre haben zur Überzeugung geführt, daß sowohl Pflanzen- als auch Tierfette ziemlich häufig mehrsaurige Glyceride als Fettelemente enthalten. Es darf sogar vermutet werden, daß nur die Schwierigkeiten der Isolierung solcher mehrsauriger Glyceride aus einer Umgebung anderer Fettelemente die Ursache davon ist, daß deren Vorkommen nicht noch häufiger festgestellt wurde. Wir wissen heute, daß unter den Pflanzenfetten das Cacaofett, die Kokumbutter, der Japantalg, der chinesische und Borneotalg und unter den Tierfetten die Kuhbutter, der Hammel-, Schweine- und Rindstalg Träger gemischter Glyceride sind. Wir sind nunmehr in der Lage, den so zusammengesetzten Fetten auch das Fett der Hausgans und der Hausente anzureihen.

Das Fett der Hausgans wurde zuerst von Lebedeff untersucht und hierbei als ein Gemenge von Triolein, Tripalmitin und Tristearin gekennzeichnet.¹ Lebedeff fixierte das Verhältnis dieser drei Fettelemente derart, daß er ungefähr 70% Triolein und 20 bis 30% Tripalmitin nebst Tristearin annahm. Tatsächlich scheint dieses Verhältnis ziemlich schwankend zu sein, da auch die Jodzahl dieses Fettes nach den vor-

¹ Zeitschr. für physiolog. Chemie, 6, 142 (1882).

liegenden Literaturangaben zwischen 58·7 und 71·5 schwankt. Das zur Untersuchung herangezogene Fett zeigte folgende Konstanten:

Dichte (15° C.)	0·9270
Verseifungszahl.....	193·3
Jodzahl	70·1

Es war von halbweicher, körniger Konsistenz und blaß-gelber Farbe.

Das Fett wurde in Aceton unter Zusatz von ein wenig Chloroform gelöst. Letzteres Lösungsmittel mußte deshalb verwendet werden, weil es sich durch vorangegangene Versuche gezeigt hatte, daß durch Aceton allein oder in Verbindung mit Äther es nicht leicht möglich ist, die festen Bestandteile vom hartnäckig anhaftenden Triolein zu befreien. Die Lösung schied beim Stehen reichlich Krystalle aus, welche abgesaugt wurden. Das gleiche Verfahren wurde zunächst solange wiederholt, bis die Krystallmasse sich nicht mehr fettig anfühlte. In diesem Stadium besaß die Substanz einen undeutlichen Schmelzpunkt von 55 bis 57° C. Hierauf wurde bis zur Stabilität des Schmelzpunktes, welcher auf 59° C. stieg, umkrystallisiert. Das Produkt stellt ein kleinkrystallinisches, fettiges Pulver vor, welches dem Tristearin und Tripalmitin ähnlich ist. Der Schmelzpunkt würde auf unreines Palmitinsäureglycerid hinweisen; allein schon die Hydrolyse und Absonderung der Fettsäuren zeigte, daß dies nicht der Fall ist. Die mit Kalilauge verseifte Substanz wurde nämlich in Wasser gelöst und Mineralsäure hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren zeigten den Schmelzpunkt von etwas über 55° C.

Eine Aciditätsbestimmung der Fettsäuren ergab folgendes Resultat: 0·2100 g Substanz erforderten zur Neutralisation 0·004494 g KOH, woraus sich eine Säurezahl von 209·3 berechnet. Diese Zahl liegt zwischen den Säurezahlen von Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (197) und Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ (218·8).

Legt man dem Gemenge die Anwesenheit von 2 Molekülen Palmitinsäure und 1 Molekül Stearinsäure zugrunde, so berechnet sich daraus:

für	64·3	Prozent	Palmitinsäure	die	Säurezahl	140·6
»	35·7	»	Stearinsäure	»	»	70·3
für	100·0	Prozent	des Gemenges	die	Säurezahl	210·9

Damit stimmt die gefundene Säurezahl 209·3 gut überein. Daß die abgesonderten Fettsäuren Stearinsäure und Palmitin-

säure enthielten, konnte auch aus deren Schmelzpunkt entnommen werden. Der bereits angegebene Schmelzpunkt von 55° C. stieg nach wiederholtem Umkrystallisieren auf $56\cdot5^{\circ}$ C., wo er konstant blieb. Heintz¹ hat die Schmelzpunkte von Gemengen aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestimmt und gibt für ein Gemenge von 70% Palmitinsäure und 30% Stearinsäure den Schmelzpunkt von $55\cdot1^{\circ}$ C. an. Daß der Schmelzpunkt bei $56\cdot5^{\circ}$ C. konstant blieb, erklärt sich daraus, daß durch die Umkrystallisation ein Gemenge ziemlich gleicher Teile von Stearinsäure und Palmitinsäure erreicht war. Ein solches Gemenge bildet nach dem genannten Forscher und nach wiederholt bestätigten Erfahrungen anderer Chemiker ein sogenanntes eutektisches Gemisch, welches sich durch Krystallisation nicht weiter zerlegen läßt und daher den Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Diesen Daten zufolge stellt das präparierte Fettelement ein Glycerid vor, welches 2 Moleküle Palmitinsäure und 1 Molekül Stearinsäure verestert enthält.

Die Analyse bestätigte diese Annahme.

0·1850 g Substanz erforderten zur Hydrolyse 0·03756 g KOH. Für Dipalmitinsäure-Stearinsäureglycerid $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2(C_{18}H_{35}O_2)$.

Berechnet	Gefunden
201·5	203·0

Es kann demnach das Gänsefett nicht lediglich als Gemenge von Triglyceriden aufgefaßt werden, sondern es muß das Vorhandensein einer chemischen Verbindung, des Dipalmitinstearinsäureglycerides angenommen werden.

Das Fett der Hausente findet sich in der Literatur von Amthor und Zink² untersucht, welche die Konstanten folgendermaßen angaben:

¹ Ulzer-Klimont, Allgem. u. physiolog. Chemie der Fette, Berlin 1906, p. 61.

² Zeitschrift für analytische Chemie, I (1897), nach Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, Berlin 1903.

Schmelzpunkt..... 36 bis 39° C.
 Jodzahl..... 58·5

Das von mir untersuchte, von zwei Tieren ausgelassene Fett zeigte folgende Konstanten:

Dichte (bei 18° C. im Pyknometer)..... 0·912
 Schmelzpunkt nach Pohl..... 27 bis 28° C.
 Verseifungszahl..... 193·6
 Jodzahl 71·7

Das Fett war blaßgelb, von körniger Beschaffenheit und ziemlich weich.

Es wurde in analoger Weise wie das Gänsefett aus Aceton unter Zusatz von Chloroform wiederholt umkrystallisiert, wobei die herausfallende Krystallmasse schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von 59 bis 60° C. erreichte. Die Mutterlaugen wurden gesammelt, eingengt und in einer Kältemischung erstarren gelassen. Die hierbei herausfallende feste Substanz wurde abgesaugt, worauf die Mutterlauge auf gleiche Weise neuerdings behandelt wurde. Schließlich wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ein Öl gewonnen, welches untersucht die nachfolgenden Daten ergab:

0·2135 g Substanz erforderten zur Hydrolyse 0·040843 g KOH.
 0·2570 g Substanz absorbierten 0·2143 g Jod.

Daraus ergibt sich für Triolein $(C_{18}H_{33}O_2)_3C_3H_5$:

	Gefunden	Berechnet
Verseifungszahl.....	191·3	190·0
Jodzahl	83·4	86·2

Somit enthält das Entenfett Ölsäure als Triglycerid.

Die festen Anteile vom Schmelzpunkt 59 bis 60° C. gaben bei der Analyse das nachstehende Resultat:

0·9300 g Substanz erforderten zur Hydrolyse 0·18963 g KOH.

Für Dipalmitinsäure-Stearinsäureglycerid $(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)·C_3H_5$ ergibt sich als Verseifungszahl:

Gefunden	Berechnet
203·9	201·5

Die aus dem Entenfette abgeschiedenen festen Fettsäuren zeigten nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelz-

punkt, welcher höher lag als derjenige der Palmitinsäure (66° C.). Die Anwesenheit von Palmitinsäure und Stearinsäure wird auch durch das Verhalten der Fettsäuren bestätigt, welche aus dem Fettsäureglycerid selbst genommen wurden. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von 54 bis 55° C. und besaßen eine Säurezahl von 209·7, eine Zahl, welche zwischen den Säurezahlen von Stearinsäure (197) und Palmitinsäure (218·8) liegt.

Somit muß auch in diesem Fette das Vorhandensein des Dipalmitinstearinsäureglycerides angenommen werden.

Von Hansen wurde eine Verbindung gleicher Zusammensetzung mit dem Schmelzpunkt 55° C. aus Talg präpariert. Da indessen Guth¹ aus α -Monostearinsäureglycerid das α -Stearinsäuredipalmitinsäureglycerid und aus α -Dipalmitinsäureglycerid das α -Dipalmitinsäure- β -Stearinsäureglycerid, beide mit dem Schmelzpunkt von 60° C. synthetisch herstellte, so darf wohl angenommen werden, daß unsere Präparate vom Schmelzpunkt 59 bis 60° C. mit einem oder beiden der synthetisch hergestellten Präparate identisch sind. In welcher Stellung die Fettsäurereste mit den Glycerinhydroxylen verestert sind, bleibt freilich hierbei unentschieden.

Die Erfahrung beim Arbeiten mit gemischten Glyceriden mahnt zur Vorsicht, da es nicht unmöglich ist, daß isomorphe oder eutektische Gemische die Individualität einer Verbindung vortäuschen. Es ist nämlich bekannt, daß die höheren Fettsäuren zur Bildung solcher Gemische neigen und daß wiederholt ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure für eine aliphatische Fettsäure von 17 Kohlenstoffatomen bis in die neueste Zeit angesehen wurde. Von Triglyceriden ist dies bisher nicht festgestellt worden, aber die Möglichkeit hierzu läßt sich vermuten.

Um nun festzustellen, ob bei Triglyceriden Gemenge mit konstanten Schmelzpunkten möglich sind, haben wir Tristearin und Tripalmitin zum Ausgang unserer Versuche gewählt. Die synthetisch hergestellten Produkte wurden durch wiederholte Krystallisationen solange gereinigt, bis die für sie eigenartigen Schmelzpunkte von 71° C., respektive 65° C. erreicht waren

¹ Zeitschrift für Biologie, 1902, 78 bis 110.

und die Analyse die chemische Reinheit bestätigte. Hierauf wurden gleiche Teile zusammengesmolzen und aus Aceton umkrystallisiert. Die erste Krystallisation zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt von 60 bis 61° C. Abermals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert, ergab das sorgfältig getrocknete Gemisch den Schmelzpunkt 63° C. Dieses Verfahren wurde fortgesetzt, wobei die einzelnen Krystallpartien die langsam ansteigenden Schmelzpunkte von 64° C., 65·5° C., 66° C. aufwiesen. Mit 66° C. war Konstanz eingetreten. Der Schmelzpunkt war zwar nicht ganz scharf, da das Produkt schon bei 65° C. zu erweichen begann, aber es ließ sich durch dreimaliges weiteres Umkrystallisieren ein höherer Schmelzpunkt nicht erzielen.

Die Analyse dieses Produktes ergab eine Verseifungszahl von 194·1. Aus den Einzelverseifungen von Tristearin (188·7) und Tripalmitin (208·4) berechnet sich hieraus ein Gemenge von ungefähr 70% Tristearin und 30% Tripalmitin.

Für den vorliegenden Fall lehrt dieser Versuch, daß das aus dem Gänsefett und Entenfett gewonnene Präparat nicht etwa ein Gemenge aus Tristearin und Tripalmitin ist, sondern eine faktische Verbindung vorstellt, welche in ihren Eigenschaften mit dem synthetisch hergestellten Produkt übereinstimmt. Indessen dürften auf ähnliche, wie die vorstehend beschriebenen Verhältnisse manche Produkte zurückzuführen sein, welche zwar zweifellos mehrsaurige Fettglyceride, aber nicht einheitliche Verbindungen vorstellen, so z. B. das aus dem Olivenöl¹ gewonnene als Daturasäureölsäureglycerid und das aus dem Cacaofett² gewonnene als Stearinsäure-Palmitinsäure-Ölsäureglycerid beschriebene Produkt. Vermutlich liegen hier ähnliche Gemenge von mehrsaurigen Glyceriden vor, welche sich jedoch durch Krystallisation nur schwer trennen lassen.

Ist es doch beim hochschmelzenden Tristearin, welches in natürlichen Fetten mit Tripalmitin zugleich vorkommt, bekanntlich unmöglich, durch Krystallisation ein reines Tristearin zu gewinnen.

¹ Holde und Stange, Ber. der Deutschen chem. Ges. (1901), 2402 u. f.; ferner Holde, Ber. der Deutschen chem. Ges. (1905), 1247 u. f.

² Klimont, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd CXIV, Abt. IIb, 1905, p. 166.