

Über das Öl von *Datura Stramonium*

von

Hans Meyer und **Robert Beer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1912.)

Bekanntlich hat E. Gérard¹ aus dem im Samen des Stechapfels enthaltenen fetten Öle eine neue Säure isoliert, der er den Namen Daturinsäure gab. Ihre Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{34}O_2$.

Das Vorkommen von Fettsäuren mit einer ungeraden Zahl von Kohlenstoffatomen ist nun zwar verschiedentlich im Tier- und Pflanzenreiche beobachtet worden,² aber seit Heintz³ die von Chevreul im Menschenfett aufgefundene »Margarinsäure« als ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure erkannt hat, ist man gegen die Mitteilungen vom Auffinden derartiger Säuren mit unpaarer Kohlenstoffzahl mißtrauisch geworden. Das wird um so begreiflicher, wenn man bedenkt, daß einzelne dieser Säuren, wie die Hyänasäure, die nur einmal, und zwar in den Analdrüsentaschen einer kranken Hyäne beobachtet wurde, durchaus nicht mit der notwendigen Schärfe charakterisiert worden sind.

Die von Gérard zuerst 1890 isolierte Heptadecylsäure hat denn auch das Schicksal erfahren, daß ihre Existenz angezweifelt wurde; zwar fand Nördlinger⁴ unter den festen Fettsäuren des Palmfettes eine bei 57° schmelzende Säure, deren Analyse zur Formel der Daturinsäure führte, und ähnliche

¹ Ann. chim. phys. (VI), 27, 549 (1892); cf. C. r., 111, 305 (1890).

² Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ im Meerschwein- und Delphintran; Ficocerylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ im Gondangwachs; Isocetsäure $C_{15}H_{30}O_2$ im Curcasöl(?); Hyänasäure $C_{25}H_{50}O_2$ im Fette von *Hyacna striata*(?); Psyllostearylsäure $C_{33}H_{66}O_2$ im Psyllawachs etc.

³ Pogg., 87, 553 (1852).

⁴ Z. ang., 1892, 110.

Substanzen wurden von Stange und Holde¹ aus Olivenöl und von Kreis und Hafner² aus Schweinefett gewonnen, auch Serger³ glaubt, im Extractum Tanaceti der Blüten des Rainfarns die Gérard'sche Säure gefunden zu haben; Holde¹ konnte aber bei der Wiederholung der meisten zitierten Arbeiten zeigen, daß sich beim sorgfältigen Fraktionieren aus all diesen bei 54 bis 57° schmelzenden Säuren Anteile mit höherem und niederem Molekulargewichte abtrennen lassen. Er schließt daraus, daß den bisherigen Angaben über das Vorkommen einer Heptadecylsäure im Tier- oder Pflanzenreiche kein Vertrauen entgegengebracht werden dürfe.

Vor einem Jahre hat nun der eine von uns mit Eckert im Kaffeebohnenöl eine bei 57° schmelzende Säure aufgefunden,⁵ die nach ihren Eigenschaften, der Analyse, dem Schmelzpunkte des Methylesters und des Magnesiumsalzes mit der Gérard'schen Säure identisch sein mußte.

Da die von dieser Säure erhaltenen Mengen — im Maximum $1\frac{1}{2}\%$ der festen Säuren des Kaffeebohnenöls — zu einer genauen Untersuchung der Substanz nicht ausreichten, haben wir das Studium des Stechapfelöls wieder aufgenommen. Es sei gleich hier vorgreifend erwähnt, daß es uns gelungen ist, die Gérard'sche Säure zu erhalten und ihre Existenz und Einheitlichkeit mit Sicherheit nachzuweisen. Es konnte auch mit aller Bestimmtheit festgestellt werden, daß die Daturinsäure mit der synthetisch dargestellten normalen Heptadecylsäure (Margarinsäure) identisch ist. Im folgenden wird zunächst über die Untersuchung des Daturaöls im allgemeinen berichtet und dann die Daturinsäurefrage erörtert.

Das fette Öl von *Datura Stramonium*.

E. Gérard isolierte aus dem Stechapfelöl Palmitinsäure, die fragliche Heptadecylsäure und nicht näher untersuchte

¹ B., 34, 2402 (1901); Mitt. königl. Techn. Versuchs., 19, 110 (1901), 20, 62 (1902).

² B., 36, 2770 (1903).

³ Diss., Jena 1909, 43.

⁴ B., 38, 1247 (1905).

⁵ Monatshefte für Chemie, 31, 1239 (1910).

ungesättigte Fettsäuren. Holde, welcher zunächst geneigt war, das Vorhandensein einer bei 53 bis 54° schmelzenden Säure vom Molekulargewicht > 286 und einer bei 60 bis 62° schmelzenden Substanz (Molekulargewicht 261, offenbar Palmitinsäure) neben Daturinsäure anzunehmen, konnte bei wiederholter Untersuchung des Öls nur das Vorhandensein »kleiner Mengen hochmolekularer Säuren, wie Arachissäure, Behensäure, Lignocerinsäure usw. neben Stearinsäure(?) und der in den Endfraktionen nachgewiesenen Palmitinsäure« konstatieren.

Er bestimmte noch einige Konstanten des Öls, die im folgenden zugleich mit den von uns gefundenen angeführt sind.

Andere Arbeiten über das Daturaöl, die chemisches Interesse besäßen, liegen nicht vor.

Zur Darstellung des Öls haben wir die lufttrockenen zerquetschten Samen (8 kg) mit Benzol extrahiert, im Kohlendioxidstrome das Lösungsmittel entfernt und filtriert.

Die Ausbeute betrug 18·7%, Cloëz hat 25%, Holde 16·7% erhalten.

Unser Präparat war klar, von hellgelbgrüner Farbe und eigentümlichem Geruche. Das Öl ist sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in heißem, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Bei -12° wird es dickflüssig, ohne zu erstarren. Nach langem Stehen in der Winterkälte schied es eine kleine Menge von bei 60° schmelzendem »Stearin« ab.

Es lieferte die nachfolgenden Konstanten, die mit den von früheren Autoren gefundenen genügend übereinstimmen.

| Unver-seifbares | Erstarrungs-punkt | Spez. Gew. bei 15° | Säure-zahl | Verseifungs-zahl | Jod-zahl | Beobachter |
|-----------------|------------------------|--------------------|------------|------------------|----------|--------------------|
| — | verdickt sich bei -15° | 0·9175 | — | 186 | 113 | Holde |
| — | — | 0·9228 | — | — | — | Cloëz ¹ |
| 1·01 | verdickt sich bei -12° | 0·923 | 8·1 | 202·2 | 113·2 | Meyer und Beer |

¹ Ann. Chim. Phys. (6), 27, 551.

Das Unverseifbare zeigte sehr deutliche Phytostearinreaktion, es schmolz nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 128°.

Flüchtige Fettsäuren waren nicht vorhanden.

Zur Verseifung des Fettes wurde nach einigen Versuchen folgendermaßen vorgegangen.

Je 100 g Öl wurden mit 0·5 l 95prozentigen Alkohols emulsiert und in die zum Sieden erhitzte Mischung eine Lösung von 10 g Lithiumoxyd in 30 cm³ siedenden Wassers einfließen gelassen. Nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler war die Verseifung vollendet. Geringe Mengen von Verunreinigungen wurden abfiltriert und erkalten gelassen. Es schied sich eine reichliche Menge fast farbloser krystallinischer Lithiumsalze ab, die, mit Alkohol gewaschen und abgesaugt, Fraktion I bildeten. Bei weiterem 48stündigen Stehen bei 10° wurde eine ähnliche Fraktion II erhalten. Das von Alkohol durch Destillation befreite Filtrat von II wurde mit 15prozentiger Salzsäure angesäuert und die aufschwimmenden Fettsäuren durch Kochen geklärt. Diese auch in der Kälte nicht erstarrende Fraktion, die nochmals mit negativem Erfolg auf das Vorhandensein niedrigmolekularer flüchtiger Säuren geprüft wurde, die dritte Fraktion, wurde in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther im Kohlendioxydstrome abgedunstet und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt, um mit den ungesättigten Säuren zusammen aufgearbeitet zu werden.

Fraktion I gab die Jodzahl 39·8, enthielt also noch reichliche Mengen ungesättigter Säuren. Da fraktioniertes Umkrystallisieren der Lithiumsalze aus 50prozentigem Alkohol keine befriedigenden Resultate gab, vielmehr alle so erhaltenen Fraktionen noch beträchtliche Jodzahlen (bis zu 63·8) zeigten, wurden die einzelnen Fraktionen Ia, Ib etc. der Salze in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat umgesetzt und die getrockneten Bleiseifen nach Farnsteiner¹ mit Benzol ausgekocht, das nach dem Erkalten die Hauptmenge der ungesättigten Bleisalze in Lösung erhielt. Die nach längerem Digerieren mit Benzol pulverförmig erhaltenen unlöslichen

¹ Zeitschr. Nahr. u. Gen., 1898, 390.

Bleisalze, wesentlich der gesättigten Säuren, wurden mit konzentrierter Salzsäure verrieben, in kochendes Wasser eingetragen und erhitzt, bis die in Freiheit gesetzten Säuren als vollkommen klares, hellgelbes Öl aufschwammen. Nach dem Erstarrenlassen, gründlichem Auskochen, Trocknen und Pulvern wurden zunächst die Säuren aus Fraktion Ia in 96prozentigem Alkohol gelöst, dessen Menge so bemessen war, daß sich auch in der Kälte nichts ausschied. Zu dieser Lösung, welche 70 g Fettsäuren enthielt, wurden nun 5 cm³ einer zehnprozentigen alkoholischen Lithiumacetatlösung und einige Tropfen Ammoniakwasser hinzugefügt, kräftig umgeschüttelt und der nach mehrstündigem Stehen in der Kälte erhaltene krystallinische Niederschlag abfiltriert.

Es wurde nun mit kaltem Alkohol gewaschen, durch energische Behandlung mit Salzsäure (1:1) zersetzt und die vollkommen mineral säurefrei gewaschene Fällung nach dem Trocknen und Umschmelzen aus 75prozentigem Alkohol umkrystallisiert. In gleicher Weise wie die so gewonnene Fraktion Ia1 wurden noch weitere sechs Fraktionen erhalten. Dann gab Lithiumacetat keine Fällungen mehr, wohl aber zehnprozentige alkoholische Magnesiumacetatlösung (Fraktion Ia8 bis Ia14). Nachdem auch mittels Magnesiumacetats nichts mehr fiel, wurden noch mit Erfolg weitere Fällungen mit zehnprozentiger Bariumacetatlösung versucht (Fraktion Ia15 bis Ia25).

Die folgende Tabelle zeigt die hierbei erhaltenen Schmelzpunkte.

| | | |
|--------------|-----------------------------|-----------------------|
| Fraktion Ia: | 1 57 bis 57·5° | } mit Lithiumacetat |
| | 2 56 bis 57° | |
| | 3 57° | |
| | 4 57 bis 57·5° | |
| | 5 58·5 bis 59° | |
| | 6 58·5 bis 59° | |
| | 7 59 bis 59·5° | |
| | 8 60 bis 60·5° | } mit Magnesiumacetat |
| | 9 61·5 bis 62° | |
| | 10) | |
| | 11) | |
| | 12) 62 bis 62·5° | |
| | 13) | |
| | 14) | |

| | | | |
|-----------------|--------------------|---------------------|-------------------------------|
| Fraktion Ia: 15 | } ... 62 bis 62·5° | } mit Bariumacetat. | |
| 16 | | | |
| 17 | | | |
| 18 | | | |
| 19 | | | |
| 20 | | | |
| 21 | | | } bei Handwärme schmelzend |
| 22 | | | |
| 23 | | | |
| 24 | | | |
| 25 | | | |

Die Menge der durch diese 25 Fällungen erhaltenen Säuren betrug 50 g.

Die noch in Lösung befindlichen Säuren (20 g) wurden in die Bleisalze verwandelt und nach Farnsteiner mit Benzol ausgekocht. Sie erwiesen sich dabei als größtenteils ungesättigt.

Fraktion Ib wurde nun in gleicher Weise behandelt. Es wurden erhalten:

| | | | | | |
|----------------|-----|--------------|---------------|---------------------|------------------------|
| Fraktion Ib: 1 | ... | Schmelzpunkt | 58° | } mit Lithiumacetat | |
| 2 | ... | " | 56° | | |
| 3 | ... | " | 55·5° | | |
| 4 | ... | " | 56° | | |
| 5 | ... | " | 57° | | |
| 6 | ... | " | 59° | | |
| 7 | ... | " | 59·5° | | } mit Magnesiumacetat. |
| 8 | ... | " | 60·5° | | |
| 9 | ... | " | 61° | | |
| 10 | ... | " | 61° | | |
| 11 | ... | " | 62° | | |
| 12 | ... | " | 62·5° | | |
| 13 | ... | " | 62·5° | | |
| 14 | ... | " | } halbflüssig | | |
| 15 | ... | " | | | |

Fraktion 14 und 15, wieder in Alkohol gelöst und mit Bariumacetat gefällt, lieferten geringe Mengen einer bei 61° schmelzenden Säure (Fraktion Ib, 16).

Es lag nahe, in den Fraktionen Ia, 9 bis Ia, 17 und Ib, 9 bis Ib, 16 das Vorhandensein von Palmitinsäure anzunehmen. Der Mischungsschmelzpunkt dieser Proben untereinander blieb unverändert und als diese Fraktionen vereint und nochmals

aus 75prozentigem Alkohol mit kleiner Lauge umkrystallisiert wurden, schmolz die in mehreren Fraktionen als Lithiumsalz gefällte und wieder regenerierte Säure durchwegs bei 62.5° , gab, mit reiner Palmitinsäure gemischt, keine Schmelzpunktsdepression und lieferte bei der Analyse der Kopf- und Endfraktion die gleichen Säurezahlen.

I. 1.3026 g verbrauchten 31.1 cm^3 Lauge ($J = 0.1626$).

II. 1.0032 g verbrauchten 23.9 cm^3 Lauge ($J = 0.1626$).

| | Berechnet für | Gefunden | |
|------------------------|--|----------|-------|
| | $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ | I | II |
| Säurezahl | 219.1 | 217.8 | 218.9 |
| Molekulargewicht . . . | 256.3 | 257.5 | 256.9 |

Auch die übrigen Eigenschaften der Säure entsprechen denen der Palmitinsäure.

Fraktion II bestand zum größten Teil aus ungesättigten Säuren. Nach dreimaliger Anwendung der Bleisalz-Benzolmethode wurden aus ihr 9 g reiner Palmitinsäure herausgeholt, die auch wieder titriert wurde.

0.9487 g verbrauchten 39.5 cm^3 Lauge ($J = 0.09281$).

| | Berechnet | Gefunden |
|----------------------------|-----------|----------|
| Säurezahl | 219.1 | 216.7 |
| Molekulargewicht | 256.3 | 258.8 |

Andere feste Fettsäuren konnten ebensowenig wie flüchtige gesättigte Säuren aufgefunden werden.

Das gleiche Verfahren, wie für Fraktion I, wurde nun mit weiteren Mengen fester Säuren aus dem Daturaöl, insgesamt mit 140 g gesättigter Säuren, ausgeführt. Die aus Palmitinsäure bestehenden Endfraktionen wurden abgestellt und nun jede Einzelfraktion, eventuell mit einer gleichschmelzenden Nachbarfraktion vereint, für sich fraktioniert mit Lithiumacetat gefällt. Die Endfraktionen lieferten immer wieder Palmitinsäure, von der im ganzen über 100 g in reiner Form aus den verarbeiteten 140 g Fettsäuren abgetrennt werden.

So wurde z. B. folgende Fällungsreihe erhalten:

Fraktion αI , Smp. 56 bis 57·5°:

| | | | |
|--------------------------|------------------|------------------|----------------------|
| Fraktion αI , 1: | Smp. 62 bis 68°, | Molekulargewicht | 283·5. |
| 2: | » 58° | » | 272·3. |
| 3: | » 59° | » | 269·2. |
| 4: | » 61° | } | 256 (Palmitinsäure). |
| 5: | » 62° | | |

Fraktion αII , Smp. 57·5 bis 59°:

| | |
|---------------------------|-------------------------------|
| Fraktion αII , 1: | Smp. 59 bis 59·5°. |
| 2: | » 59°. |
| 3: | » 61 bis 62° (Palmitinsäure). |

Fraktion αIII , Smp. 59 bis 60°:

| | | | |
|----------------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| Fraktion αIII , 1: | Smp. 59 bis 59·5°, | Molekulargewicht | 269·2. |
| 2: | » 60° | » | 270·1. |
| 3: | » 62° | » | 256 (Palmitinsäure). |

Fraktion αIV , Smp. 60 bis 62°:

| | | | |
|---------------------------|-----------------|---|--|
| Fraktion αIV , 1: | Smp. 61 bis 62° | } | umkrystallisiert 62°, Molekulargewicht 256 (Palmitinsäure). |
| 2: | » 62° | | |

Fraktion αI , 1 konnte wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht werden; es wurde nur konstatiert, daß sie sicher keine Stearinsäure enthält.

Die weiteren Fraktionen von Fraktion αI ergaben:

Fraktion αI , 2, Smp. 58°:

| | |
|--------------------------|---|
| Fraktion αI , 2: | a) Smp. 58·5°, umkrystallisiert aus 75proz. Alkohol Smp. 59°. |
| | b) » 59° » » » » » 59°. |
| | c) » 59° » » » » » 59°. |

b, *c*, vereint umkrystallisiert, gaben Molekulargewicht 271·4, Schmelzpunkt 59°.

Fraktion αI , 3, Smp. 59°:

| | |
|--------------------------|---|
| Fraktion αI , 3: | a) Smp. 59°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 59°. |
| | b) » 59°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 59 bis 59·5°. |
| | c) » 59 bis 59·5°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 59 bis 59·5°. |

a, *b*, *c*, vereint umkrystallisiert, gaben Molekulargewicht 270·1, Schmelzpunkt 59 bis 59·5°.

Fraktion *aI*, 4, 5, Smp. 61 bis 62°:

Fraktion *aI*, 4, 5: *a)* Smp. 60°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 62°.

b) 61·5 bis 62°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 62°.

c) 62°, umkrystallisiert aus 75prozentigem Alkohol 62°.

a, *b*, *c*, vereint umkrystallisiert, gaben Molekulargewicht 256·1, Schmelzpunkt 62° (Palmitinsäure).

Nunmehr wurden alle bei 59 bis 59·5° schmelzenden Kopffractionen mit den Molekulargewichten 269·2 bis 271·4 vereinigt und nochmals mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt, jede Fällung nach der Zersetzung fraktioniert aus Alkohol umkrystallisiert und dann noch jede einzelne Teilfraktion aus Petroläther und Benzol krystallisiert. Die aus den Mutterlaugen erhaltenen und die zuerst ausgeschiedenen Säuren schmolzen insgesamt bei 59 bis 59·5°. Die Molekulargewichtsbestimmungen der einzelnen Fractionen änderten sich kaum um mehr als $\pm 0\cdot5$ gegen den Mittelwert 269·5. Nun wurden die Säuren noch in die Magnesium- und hierauf in die Bariumsalze übergeführt und wieder sorgfältig fraktioniert, ohne daß sich Schmelzpunkt oder Molekulargewicht geändert hätten.

Für diese letzte Versuchsreihe standen uns noch zirka 15 g der Säure zur Verfügung. Nach dem Vorstehenden kann wohl kein Zweifel an der Einheitlichkeit dieser Säure bestehen: sie ist dem Alkalibindungsvermögen nach als Heptadecylsäure anzusprechen; ihre Identität mit normaler Margarinsäure wird weiter unten bewiesen werden.

Untersuchung der ungesättigten Fettsäuren.

Die von der Extraktion der Bleisalze mit Benzol stammenden ungesättigten Fettsäuren wurden zusammen mit den in gleicher Weise aus Fraktion III gewonnenen verarbeitet.

Wir haben in der üblichen Weise, einestheils durch Oxydation, andererseits durch Bromierung, Einblick in die Zusammensetzung des öligen Säuregemisches zu erlangen getrachtet. Dabei war es außerdem möglich, durch Wiederabspaltung des Halogens aus den getrennten Bromierungsprodukten zu den einzelnen ungesättigten Säuren selbst zu gelangen.

Oxydation der ungesättigten Säuren.

Je 30 g der Säuren wurden mit der nahezu gleichen Menge 50prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade digeriert, bis eine völlig homogene Seifenlösung entstanden war. Hierauf wurde mit 3 l Wasser verdünnt und in die kalte klare Flüssigkeit unter Turbinieren eine zweiprozentige Permanganatlösung in dünnem Strahle einfließen gelassen, bis die anfangs licht- bis dunkelgrüne Lösung schwarzviolette Färbung annahm. Nach kurzem Stehen wurde durch Eintragen von gepulvertem Natriumbisulfit und Zufließenlassen von verdünnter Schwefelsäure bei gutem Rühren der Braunstein gelöst und eine farblose, schwach saure Flüssigkeit erhalten, in der große weiße Flocken der entstandenen Oxydationsprodukte schwammen.

Letztere ließen sich gut abfiltrieren und wurden nach dem Waschen und Trocknen im Exsikkator zur Entfernung unangegriffener Fettsäuren mit Petroläther digeriert.

Hierauf wurde im Soxhlet'schen Apparat andauernd mit Äther extrahiert. Der filtrierte Extrakt schied in der Kälte kristallinische Massen ab, die nach dem Lösen in 75prozentigem Alkohol vollkommen rein mit dem konstanten Schmelzpunkte $134\cdot5^\circ$ erhalten wurden.

Oxysäuren gleichen Schmelzpunktes und gleicher Löslichkeitsverhältnisse sind nun bisher bloß zwei bekannt: die Dioxybehensäure, für die der Schmelzpunkt 127° (Urwanzoff), 130 bis 131° (Stohmann und Langbein) und 132 bis 133° (Hazura) angegeben ist, und Dioxystearinsäure, für die sich die Schmelzpunkte $136\cdot5^\circ$ (Saytzeff), 134° (Albitzky, Hans Meyer und Eckert), 132 bis 133° (Lewkowitsch) und $131\cdot5$ bis 132° (Le Sueur) verzeichnet finden.

Da Holde im Daturaöl das Vorkommen einer festen, ungesättigten, leicht oxydierbaren Fettsäure vermutet, als welche in erster Linie Erucasäure in Betracht käme, haben wir uns schon früher sehr bemüht, aus den leicht schmelzenden Endfraktionen der aus den Barium- und Magnesiumsalzfällungen erhaltenen Säuren dieses Produkt zu isolieren. Aber weder diese noch eine andere feste ungesättigte Säure konnte aufgefunden werden.

Um das fragliche Oxydationsprodukt mit Dioxybehensäure vergleichen zu können, haben wir Erucasäure nach der Vorschrift von Saytzeff oxydiert, das so erhaltene Präparat durch Waschen mit Äther von unverändertem Ausgangsmaterial befreit und hierauf aus 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die gereinigte Dioxybehensäure schmolz bei $133\cdot5^\circ$, war auch äußerlich der Oxysäure aus Daturaöl ähnlich, aber doch nicht mit ihr identisch, da eine Mischung gleicher Mengen der beiden Säuren bei 124 bis 126° schmolz.

Dagegen erwies sich unsere Säure als Dioxystearinsäure, da eine Probe mit der aus Kaffeebohnenöl von Hans Meyer und Eckert erhaltenen Säure bei der Schmelzpunktsbestimmung keine Depression erkennen ließ und auch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse der beiden Substanzen völlige Gleichartigkeit zeigten.

Im Einklange hiermit steht auch das Resultat der Titration:

$0\cdot7712$ g Säure neutralisierten $14\cdot85$ cm^3 Lauge ($J = 0\cdot1626$).

| | Berechnet für <u>$C_{18}H_{36}O_4$</u> | <u>Gefunden</u> |
|----------------------|--|-----------------|
| Säurezahl..... | 177·3 | 175·3 |
| Molekulargewicht ... | 316·3 | 319·5 |

Der ätherunlösliche Extraktionsrückstand, mit viel Wasser ausgekocht, lieferte große Mengen mikroskopisch kleiner, seidenglänzender Nadelchen, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus 25prozentigem Alkohol und hierauf aus viel Wasser meist bei 162 bis 163° lag.

Die Analyse von Proben verschiedener Darstellungen ergab übereinstimmend das Alkalibindungsvermögen und das Molekulargewicht der Sativinsäure.

$0\cdot6868$ g, bei 110° getrocknet, verbrauchten $11\cdot65$ cm^3 Lauge ($J = 0\cdot1626$).

$0\cdot6138$ g, bei 130° getrocknet, verbrauchten $10\cdot65$ cm^3 Lauge ($J = 0\cdot1626$).

$0\cdot9471$ g, bei 120° getrocknet, verbrauchten $26\cdot557$ cm^3 n_{10}^2 normaler Lauge.

| | Berechnet für <u>$C_{18}H_{36}O_6$</u> | <u>Gefunden</u> | | |
|----------------------|--|-----------------|-------|-------|
| Säurezahl..... | 161·2 | 154·4 | 157·9 | 157·0 |
| Molekulargewicht ... | 348·2 | 362·7 | 354·6 | 356·6 |

Bekanntlich ist die Frage, ob es nur eine (bekannte) Sativinsäure gäbe, deren von 152 bis 174° verschieden gefundener Schmelzpunkt von Verunreinigungen beeinflusst sein könnte, oder ob, wie Lewkowitsch annimmt, mehrere Isomere derselben existieren, die man eventuell auf isomere Linolsäuren zurückzuführen hätte, noch nicht entschieden.

Wir haben Beobachtungen gemacht, die zunächst die erstere Ansicht als wahrscheinlicher erscheinen ließen: es gelang uns nämlich nachzuweisen, daß die Sativinsäure sehr hartnäckig Dioxystearinsäure festzuhalten vermag, so daß man letztere durch Umkrystallisieren nicht völlig zu entfernen vermag. Verreibt man aber eine solche Sativinsäure mit viel ausgeglühtem Sand und extrahiert sie andauernd mit siedendem Äther, so läßt sich die Verunreinigung entfernen und die regenerierte Säure pflegt einen höheren Schmelzpunkt zu besitzen. Es war auf diese Art möglich, auch die aus Kaffeebohnenöl erhaltene, bei 158 bis 159° schmelzende Säure auf den Schmelzpunkt 163° zu bringen.

Weiter oben haben wir angegeben, daß der Schmelzpunkt der aus Daturaöl erhaltenen Tetraoxystearinsäure »meist bei 162 bis 163°« lag. Wir haben aber auch aus demselben Material Fraktionen erhalten, die ohne besondere Reinigung konstant bei 173°, also dem höchsten für Sativinsäure angegebenen Schmelzpunkte, sich verflüssigten. Wurden große Mengen von bei 162 bis 163° schmelzender Daturasativinsäure nach der oben beschriebenen Methode mit Äther erschöpft, so gelang es, beim fraktionierten Lösen des Rückstandes in sehr viel Wasser kleine Fraktionen zu erhalten, deren Schmelzpunkt über 163°, bis zu 168° war. Die Hauptmenge der vollständig von Dioxystearinsäure befreiten Tetraoxysäure schmolz aber nach wie vor bei 162 bis 163°. Auch aus der Kaffeebohnenativinsäure ließ sich nichts Höher-schmelzendes abtrennen. Mischt man die niedriger und die höher schmelzende Säure, so liegt der Schmelzpunkt zwischen den beiden den einzelnen Präparaten entsprechenden Temperaturgraden.

Die Titration der bei 173° schmelzenden Säure ergab:

0·4487 g verbrauchten 7·9 cm^3 Lauge ($J = 0·1626$).

| | Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$ | Gefunden |
|------------------------|------------------------------------|----------|
| Molekulargewicht . . . | 348·2 | 349·3 |

Aus dem Mitgeteilten möchten wir den Schluß ziehen, daß die tiefer schmelzenden Sativinsäuren sich wohl stets durch geeignete Reinigungsoperationen auf den Schmelzpunkt 162 bis 163° bringen lassen werden, welcher der Schmelzpunkt der einen Sativinsäuremodifikation sein muß.

Die bei 173° schmelzende Säure fassen wir als eine zweite Modifikation auf und werden weiter unten für diese Ansicht noch weitere Gründe anführen.

Wir wollen hier nur noch erwähnen, daß wir versucht haben, durch Behandeln der niedriger schmelzenden Säure mit Wasser unter Druck und mit Alkalien eventuelle Laktonbindungen, die man zur Erklärung der Verschiedenheit der Säuren anzunehmen versucht sein könnte, aufzusprengen. Die so behandelten Präparate änderten aber ihren Schmelzpunkt nicht.

Chemisch sind die beiden Säuren, soweit wir bis jetzt die Untersuchung treiben konnten, nicht verschieden, sie werden aber unverändert aus ihren Derivaten zurückerhalten. Die höher schmelzende Säure ist in Wasser etwas schwerer löslich. Die Säuren krystallisieren in mikroskopischen langgestreckten Nadeln; die Angabe im »Beilstein« und bei Lewkowitsch, daß die Sativinsäure aus Wasser in »langen« Nadeln krystallisiere, beruht auf einer irrigen Auffassung der betreffenden Stellen in den Arbeiten Hazura's.

Wir möchten vorschlagen, die niedriger schmelzende Sativinsäure als α -Säure, die höher schmelzende als β -Säure zu bezeichnen. Diesen Säuren würde dann wohl eine α - und eine β -Linolsäure entsprechen.

Der in Wasser unlösliche Rückstand von der Extraktion der Sativinsäure wurde aus Alkohol umkrystallisiert und, da er unscharf schmolz, mit Sand verrieben und wieder mit Äther extrahiert. Es ging wieder Dioxystearinsäure in Lösung, während der Rückstand beim Auskochen mit viel Wasser β -Sativinsäure lieferte.

Durch mehrfaches Wiederholen dieser Operationen konnte schließlich die Gesamtmenge des Gemisches in die beiden genannten Säuren zerlegt werden; es sind also die beiden Tetraoxystearinsäuren und die Dioxystearinsäure die einzigen primären Oxydationsprodukte der ungesättigten Daturaölfettsäuren.

Als sekundäre Zerfallsprodukte wurden in üblicher Weise Azelainsäure und Buttersäure charakterisiert; Linusin- oder Isolinusinsäure waren nicht vorhanden.

Bromierung der ungesättigten Fettsäuren.

Mit dem obigen Befunde, der das Vorhandensein von Säuren der Linolen- und Isolinolensäurereihe ausschließt, stimmt überein, daß die Hehner-Mitschell'sche Hexabromidprobe negativ ausfiel.

Zur Darstellung von Tetrabromiden wurden je 10 g Säuren in 100 cm^3 Petroläther (oder fast ebensogut Eisessig) gelöst, auf 5° abgekühlt und nach und nach 10 g Brom in 100 cm^3 gekühlten Petroläthers (Eisessigs) einfließen gelassen. Nach längerem Stehen setzten sich konzentrisch gruppierte Nadeln in reichlicher Menge ab, die auf Ton abgepreßt und aus bei 60° siedendem Petroläther und aus Eisessig bis zur Schmelzpunktkonstanz (117°) umkrystallisiert wurden.

Die Analyse ergab das Vorliegen einer Tetrabromstearinsäure:

0·7579 g verbrauchten 8·0 cm^3 Lauge (J = 0·1593).

0·0924 g lieferten 0·1155 g AgBr.

| | Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ | Gefunden |
|------------------------|--|----------|
| Molekulargewicht . . . | 600·0 | 596·2 |
| Br | 53·3 0% | 53·5 0% |

Auch die Löslichkeitsverhältnisse und die Krystallform stimmen mit den für die bekannte Tetrabromstearinsäure beobachteten überein; nur der Schmelzpunkt liegt etwas höher, als den Angaben von Farnsteiner (113°), Hazura (114 bis 115°) und Hans Meyer und Eckert (112 bis 113°) entsprechen würde.

Es war nun sehr interessant zu untersuchen, welcher der beiden Sativinsäuren dieses Tetrabromid koordiniert sei. Wir haben daher zunächst versucht, die Tetrabromstearinsäure mittels Silberacetats in Acetylsativinsäure zu verwandeln, aus der dann durch Verseifen die α - oder β -Säure resultieren müßte.

Es gelang uns nun zwar, alles Brom aus der Verbindung zu eliminieren und ein öliges Produkt zu erhalten, das der Beschreibung, die Hazura von der Tetraacetylsativinsäure gibt, entsprach; aber bei der Verseifung erhielten wir nur unkrystallisierbare Substanzen neben einer ganz kleinen Menge bei 160° schmelzender Säure, deren Quantität zu einer eingehenden Untersuchung unzureichend war.

Glücklicher waren wir, als wir nach bekannten Verfahren, wie sie z. B. für die Hexabromstearinsäuren angewendet wurden, die bromierte Säure wieder in Linolsäure verwandelten und letztere durch Oxydation in Sativinsäure überführten.

Die Tetrabromstearinsäure wurde in der zehnfachen Menge 96prozentigen Alkohols gelöst und mit geraspeltem¹ Zink 3 Stunden lang gekocht, filtriert und der Alkohol im Kohlendioxidstrome abdestilliert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, in Äther aufgenommen, der Äther entfernt, der Rückstand mit verdünnter Lauge aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Permanganatlösung oxydiert. Schließlich wurde eine sehr reine Sativinsäure gewonnen, die aber entgegen unseren Erwartungen trotz vielfachen Umkrystallisierens etc. nicht höher als bei 163° schmolz.

Da, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, außer der bei 117° schmelzenden Tetrabromstearinsäure kein anderes Bromierungsprodukt der Linolsäure sich bildet, muß man wohl schließen, daß die Isomerie der beiden Linolsäuren, welche die α - und β -Sativinsäure liefern, nicht auf verschiedener Stellung der Doppelbindungen beruht, da bei der vorsichtigen Art, nach der die Bromierung ausgeführt wurde, eine Umlagerung nicht wahrscheinlich ist. Ist aber die Verschiedenheit der Sativinsäuren durch Cis-Transisomerie zu erklären, dann wird man in der niedriger schmelzenden, leichter löslichen α -Sativinsäure

¹ Bedford, Diss., Halle 1906, 19.

die Cisform anzunehmen haben. Wir sind im Begriffe, an Sativinsäuren und Linolsäuren verschiedener Herkunft diese Frage genauer zu studieren.¹

Aus der Mutterlauge, welche die Tetrabromstearinsäure ergeben hatte, konnte durch Abkühlen auf -10° noch etwas von dieser Substanz erhalten werden. Das Filtrat wurde von Petroläther befreit und der dunkle flüssige Rückstand in der oben angegebenen Weise entbromt. Die filtrierte alkoholische Lösung der Zinksalze wurde siedend mit überschüssigem Bariumacetat gefällt, der Niederschlag abgesaugt, gewaschen, auf Ton abgepreßt, getrocknet und gepulvert.

Um daraus die Ölsäure, deren Anwesenheit aus dem weiter oben mitgeteilten Auftreten von Dioxystearinsäure unter den Oxydationsprodukten der Daturafettsäuren erschlossen worden war, als solche zu isolieren, wurde mit Benzol, das 5% Alkohol enthielt, ausgekocht, da nach Farnsteiner² die Bariumsalze der Reihen $C_nH_{2n-4}O_2$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ in diesem Gemische schon in der Kälte leicht löslich sind, während oleinsaures Barium unter diesen Umständen fast ungelöst bleibt.

Die siedend von geringen anorganischen Verunreinigungen abfiltrierte Lösung ließ beim längeren Verweilen im Eisschrank eine feinkrystallinische Ausscheidung entstehen, die als reines Bariumoleat erkannt wurde. Bei der Oxydation wurde zudem ausschließlich Dioxystearinsäure erhalten.

Die löslichen Bariumsalze, in gleicher Weise behandelt, ergaben ein Gemisch von Dioxystearinsäure und α -Sativinsäure, bestanden also bloß aus Salzen der Öl- und Linolsäure, die sonach die einzigen ungesättigten Fettsäuren repräsentieren, die wir im Daturaöl auffinden konnten.

Nachweis der Identität der Daturasäure mit normaler Heptadecylsäure (Margarinsäure).

Wie weiter oben gezeigt wurde, ist die Daturasäure als einheitliche Heptadecylsäure vom Schmelzpunkt 59 bis 59.5°

¹ Es sei noch erwähnt, daß auch Hartley (Journ. of Physiol., 38, 353 [1909]) aus dem Leberfett zwei Sativinsäuren (Schmelzpunkt unter 160° und bei 175°) erhalten zu haben glaubt.

² Z. Unters. Nahr. Gen., 1899, 1; 1903, 161.

anzusprechen. Um sie mit der synthetischen, gleich hoch schmelzenden normalen Säure zu vergleichen, haben wir uns letztere nach dem Verfahren von Krafft¹ dargestellt.

Das hierbei als Zwischenprodukt erhaltene Methylheptadecylketon schmolz etwas niedriger (52 bis 52·5°), als Krafft angibt (55·5°), war aber vollkommen rein. Aus Alkohol kristallisiert, bildete es perlmutterglänzende Schuppen. Die aus dem Keton durch Oxydation erhaltene Säure schmolz bei 59·5 bis 60° und war analysenrein.

0·1226 g verbrauchten 4·9 cm³ Lauge (J = 0·093).

| | Berechnet für C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | Gefunden |
|------------------------|---|----------|
| Molekulargewicht . . . | 270·3 | 269·0 |

Diese Säure wurde nach den verschiedensten Richtungen mit der Daturinsäure verglichen; in allen Punkten ergab sich Identität. Der Mischungsschmelzpunkt lag bei 59·5°.

Es erscheint sonach als zweifellos festgestellt, daß die Daturinsäure als normale Heptadecylsäure anzusehen ist; es muß nur noch erklärt werden, warum die Forscher, die sich vor uns mit dieser Säure beschäftigt haben, soweit sie diese überhaupt als Individuum anerkannt haben, ihre Verschiedenheit von der synthetisch erhaltenen Margarinsäure betont haben.

Zunächst wurde der Schmelzpunkt etwas niedriger gefunden, von 54·5 bis 57·0°. Das kann aber wenig beweisen, da die Verschiedenheit der angewandten Bestimmungsmethode, ja der Definition des Schmelzpunktes selbst, schon Differenzen von 1 bis 2° bedingt; auch werden die Schmelzpunkte der Fettsäuren bekanntlich sehr stark selbst durch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen alteriert. Läßt man z. B. eine solche Säure längere Zeit mit alkoholischer Mutterlauge in Berührung, so wird durch spurenweise Esterbildung der Schmelzpunkt oftmals um einen halben bis ganzen Grad herabgedrückt.

Auch ist es nur durch das Arbeiten mit großen Materialmengen möglich, vermittels der verschiedenen Trennungs-

¹ B., 12, 1672 (1879).

methoden die letzten Spuren beigemengter homologer Säuren zu entfernen. So konnten wir ohne Schwierigkeit synthetische Behensäure vom Schmelzpunkte 85° herstellen, während ein aus *Moringa oleifera* erhaltenes Präparat im besten Falle bei 83° schmolz.

Bei der Daturinsäure kommt noch hinzu, daß sie in Alkohol leichter löslich ist, als die sie begleitende Palmitinsäure; trachtet man daher, erstere durch Umkrystallisieren aus diesem meist benutzten Lösungsmittel zu reinigen, so reichert man vielmehr das Präparat mit Palmitinsäure an.

Ein gewichtigerer Einwand gegen die Identität der Daturin- und der Margarinsäure wäre die von Lewkowitsch¹ referierte Angabe von Holde,² daß molekulare Mengen der beiden Säuren den Mischungsschmelzpunkt 53.5 bis 54.5° ergäben.

Wie weiter oben ausgeführt, trifft dies für die reine Daturinsäure durchaus nicht zu, sie schmilzt vielmehr, mit Margarinsäure gemischt, ebenso wie diese bei 59.5° . Trotzdem ist aber die Holde'sche Beobachtung an sich richtig, nur hat dieser Forscher offenbar eine palmitinsäurehaltige Daturinsäure zu seinem Versuche verwendet, wie ja überhaupt bis jetzt noch niemals reine Heptadecylsäure aus einem Naturprodukt isoliert worden sein dürfte.

Um in die herrschenden Verhältnisse Einblick zu erlangen, haben wir die Schmelzpunktskurve eines Daturin-Palmitinsäuregemisches aufgenommen. Die betreffenden Zahlen sind in der folgenden Tabelle angeführt.

| Daturinsäure | Palmitinsäure | Daturin- säure | Palmitin- säure | Schmelzpunkt |
|--------------|---------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| 0.5 g | + 0 g | 100% | 0 % | 59.5° |
| 0.5 | + 0.0504 | 90.6 | 9.4 | 56.5 bis 57° |
| 0.5 | + 0.1004 | 83.3 | 16.7 | 55 » 56° |
| 0.5 | + 0.1804 | 73.5 | 26.5 | 54.5 » 55.5° |
| 0.5 | + 0.2304 | 68.5 | 31.5 | 54.5 » 56° |

¹ Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, I, 102 (1905).

² Mitteil. der königl. Techn. Versuchsanst., 1902, 62. Das Original war uns nicht zugänglich.

| Daturinsäure | Palmitinsäure | Daturin- säure | Palmitin- säure | Schmelzpunkt |
|--------------|---------------|-------------------|--------------------|---------------|
| 0·5 g + | 0·3004 g | 62·4% | 37·6% | 54·5 bis 56 ° |
| 0·5 + | 0·4004 | 55·5 | 44·5 | 55·5 » 57·5 |
| 0·5 + | 0·5 | 50·0 | 50·0 | 56 » 58·5 |
| 0·5 + | 0·7 | 41·7 | 58·3 | 58 » 59·5 |
| 0·5 + | 1·1 | 31·2 | 68·8 | 58·5 » 60 |
| 0·5 + | 1·9 | 20·8 | 79·2 | 59·5 » 60·5 |
| 0·5 + | 4·0 | 11·1 | 88·9 | 60 » 61·5 |
| 0 + | 0·5 | 0 | 100 | 62 |

Aus der Tabelle geht hervor, daß Gemische von 50 bis 80% Daturinsäure mit 50 bis 20% Palmitinsäure nahezu den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Das sind offenbar die Gemische, die unsere Vorgänger bearbeitet haben.

Wenn zu einem solchen Gemische vom Schmelzpunkt 56 bis 57°, das zirka 50% Daturinsäure enthält, reine synthetische (oder auch natürliche) Säure vom Schmelzpunkte 59·5° in äquivalenter Menge hinzugefügt wird, so muß eine Schmelzpunktsdepression auf 54·5 bis 56° resultieren; solche werden wohl die Versuchsbedingungen Holde's gewesen sein.

Wir haben schließlich noch eine weitere entscheidende Versuchsreihe angestellt. Angenommen, die Daturinsäure wäre ein Gemisch mehrerer Säuren, von denen eine Palmitinsäure sein könnte, so würde die Schmelzpunktskurve dieses Gemisches mit wechselnden Palmitinsäuremengen jedenfalls anders verlaufen als die Schmelzpunktskurve von synthetischer Heptadecylsäure mit Palmitinsäure, wenn auch natürlich Anfangs- und Endpunkt der Kurven die gleichen sein müßten.

Wir haben deshalb in gleicher Weise wie für die Daturinsäure-Palmitinsäuremischungen für Mischungen mit synthetischer Margarinsäure und Palmitinsäure die Schmelzpunkte bestimmt:

| Margarinsäure | Palmitinsäure | Schmelzpunkt |
|---------------|---------------|--------------|
| 100 % | 0 % | 59·5° |
| 83·7 | 16·3 | 55 bis 56 ° |
| 72·0 | 28·0 | 54·5 » 56 |
| 63·1 | 36·9 | 54·5 » 55·5 |

| Margarinsäure | Palmitinsäure | Schmelzpunkt |
|---------------|---------------|--------------|
| 50·0% | 50·0% | 56 bis 57·5° |
| 30·8 | 69·2 | 58·5 » 59·5 |
| 20·0 | 80·0 | 59·5 » 60 |
| 0 | 100 | 62 |

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine vollständige.

Quantitative Bestimmung der Bestandteile des Daturaöls.

Zur quantitativen Bestimmung der gesättigten Säuren wurde im wesentlichen nach den oben geschilderten Methoden vorgegangen, nur wurde nach dem Vorschlage von Tortelli und Ruggeri¹ die Isolierung der gesamten Fettsäuren umgangen.

7·3330 g Öl wurden mit alkoholischem Kali verseift, die Seifenlösung mit Essigsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator neutralisiert und die neutrale Lösung in 80 cm³ zehnpromentiger Bleiacetatlösung siedend heiß eingegossen. Die ausgefallenen Bleisalze wurden nach der Farnsteiner'schen Methode getrennt. Es wurden so 0·8294 g gesättigte und 5·6322 g ungesättigte Fettsäuren erhalten. Die Jodzahl der gesättigten Säuren betrug 2, also etwa soviel (bis 1·83 nach Lewkowitsch), wie selbst ganz reine gesättigte Säuren zu zeigen pflegen. Auf eine derart kleine Jodaddition brauchte also nicht weiter Rücksicht genommen zu werden. Die Menge der gesättigten Fettsäuren berechnet sich sonach zu 11·3%, jene der ungesättigten zu 76·8%.

Die Jodzahl der ungesättigten Fettsäuren betrug 108·1. Da nur Ölsäure und Linolsäure vorhanden sind, kann man, wenn man für erstere die Jodzahl 90·07, für letztere die Jodzahl 181·42 annimmt, den Ölsäuregehalt des Daturaöls zu 61·7%, den Linolsäuregehalt zu 15·1% berechnen.

Die Menge des Glycerins berechnet sich zu 9·6%, das Unverseifbare macht 1% aus. Daturinsäure und Palmitinsäure lassen sich nicht quantitativ voneinander trennen; schätzungs-

¹ Gazz., 1898, II, 1.

weise beträgt die Menge der Heptadecylsäure ein Viertel bis ein Fünftel der gesättigten Fettsäuren.

Zusammenfassung der Resultate.

Das fette Öl des Stechapfelsamens besteht aus den Glyceriden der normalen Heptadecylsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Linolsäure. Es enthält ferner in äußerst kleinen Mengen hochmolekulare Säuren, aber keine Stearinsäure, und ein Phytostearin.

Die Linolsäure gab bei der Bromierung ausschließlich die bei 117° schmelzende, bereits bekannte Tetrabromstearinsäure; bei der Oxydation wurden aber zwei Modifikationen der Sativinsäure, eine bei 162 bis 163° und eine bei 173° schmelzend, erhalten. Führt man die Tetrabromstearinsäure wieder in Linolsäure über und oxydiert, so erhält man nur die niedriger schmelzende (α -) Sativinsäure. Beruht, wie dies wahrscheinlich ist, der Unterschied zwischen den beiden Sativinsäuren auf Stereoisomerie, so ist die leichter lösliche α -Sativinsäure als Cisform anzusprechen. Diese Frage wird noch näher studiert.

Die quantitative Zusammensetzung des Daturaöls ist annähernd die folgende:

| | | |
|---|-----|---|
| Palmitinsäure | 10 | % |
| Daturinsäure (normale Heptadecylsäure)..... | 2·5 | |
| Ölsäure | 62 | |
| Linolsäure..... | 15 | |
| Unverseifbares (Phytostearin) | 1 | |
| Glycerin | 9·6 | |