

# Über die Bestandteile tierischer Fette<sup>1</sup>

von

**J. Klimont und K. Mayer.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Dezember 1914.)

Wir haben bereits gelegentlich der Mitteilung über die Untersuchungsergebnisse beim Pferdefett<sup>2</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß auch das aus Gänsefett isolierte Säuregemisch kein eutektisches Gemisch aus Stearin- und Palmitinsäure, sondern Heptadekylsäure enthält.<sup>3</sup> Zur Erkenntnis dieser Tatsache gelangten wir auf folgende Weise:

Aus einem Rohfett (mit den Konstanten: Dichte [ $15^{\circ}$  C.] 0·9302; Verseifungszahl: 192·9; Jodzahl: 63·7; Säurezahl: 0·92, Schmelzpunkt der Fettsäuren 37 bis  $39^{\circ}$  C.) wurden die festen Anteile von den flüssigen durch wiederholtes Auskrystallisieren aus Aceton und Chloroform getrennt.

Die ersten beiden Mutterlaugen wurden zur Untersuchung des flüssigen Anteils aufbewahrt, die folgenden unberücksichtigt gelassen.

Auf diese Weise wurden nach und nach 5 kg Rohfett verarbeitet.

Die abgenutzten festen Fettanteile wurden zur besseren Entfernung der Mutterlauge mit wenig Aceton gewaschen und hierauf so lange aus demselben Solvens umkrystallisiert, bis die Krystallmasse Merkmale weit fortgeschrittener Rein-

<sup>1</sup> Vgl. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, mathem.-naturwiss. Klasse, Bd. CXXI, Abt. II b, 2. Februar 1912; Bd. CXXII, Abt. II b, 2. Juni 1913; Bd. CXXIII, Abt. II b, Mai 1914.

<sup>2</sup> Ibid., Bd. CXXIII, Abt. II b, Mai 1914.

<sup>3</sup> Ibid., Bd. CXVIII, Abt. II b, Februar 1909.

heit aufwies. Dies war etwa nach der achten Krystallisation der Fall.

Sie besaß dann Perlmutterglanz und zeigte einen Schmelzpunkt von 59 bis 60° C. Vorversuche hatten ergeben, daß bei 60·5° C. Konstanz des Schmelzpunktes eintritt. Da dessen Erzielung aber mit zu großen Materialverlusten verbunden gewesen wäre, außerdem aber die fraktionierte Fällung der Fettsäuren ohne solche Verluste einen verlässlichen Schluß auf die Natur der vorhandenen Fettsäuren gestattet, wurde die weitere Untersuchung mit dem sehr erheblich reinen, vorliegenden Material fortgeführt. Diese Substanz wurde mittels alkoholischer Natronlauge verseift, worauf die Fettsäuren aus ihren Salzen durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurden. Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser wurde deren Schmelzpunkt zwischen 56 und 58° C. ermittelt. Die Bestimmung der Acidität ergab folgenden Wert:

1·0595 g Substanz neutralisierten 8·1 cm<sup>3</sup> KOH vom Titer: 1 cm<sup>3</sup> KOH = 0·02762 g KOH.

Molekulargewicht: 265·6, berechnet aus der Säurezahl (211·2).

Das Fettsäuregemenge wurde nunmehr behufs Trennung seiner Komponenten nach der von H. Meyer und R. Beer modifizierten Heintz'schen Methode behandelt.<sup>1</sup>

Aus 50 g des Fettsäuregemisches wurde eine bei Zimmertemperatur beständige Acetonlösung hergestellt. Die zur Fällung der Fettsäuren nötige Menge Lithiumacetat (12 g) wurde in 220 cm<sup>3</sup> 70prozentigem Alkohol gelöst und mit je 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung jede der 11 Fraktionsfällungen vorgenommen. Da in der Mutterlauge der 11. Fraktion noch ein wenig Säure ermittelt wurde, mußte mit 20 cm<sup>3</sup> einer alkoholischen Chlorcalciumlösung gefällt werden. Die auf solche Weise gewonnenen Salze wurden mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser gereinigt und nach dem Trocknen zur Schmelzpunktbestimmung gebracht. Das hierbei

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, Bd. 121 (1912).

gewonnene Resultat wird durch nachstehende Tabelle anschaulich:

|                         |        |    |                   |
|-------------------------|--------|----|-------------------|
| Fettsäuren der Fraktion | 1..... | 56 | —58° C.           |
| »                       | »      | »  | 2..... 57 —57·5   |
| »                       | »      | »  | 3..... 57 —58     |
| »                       | »      | »  | 4..... 57·5—58    |
| »                       | »      | »  | 5..... 57·5—58·5  |
| »                       | »      | »  | 6..... 58 —59     |
| »                       | »      | »  | 7..... 59·5—60·5  |
| »                       | »      | »  | 8..... 60 —61     |
| »                       | »      | »  | 9..... 61 —62° C. |
| »                       | »      | »  | 10..... 62 —62·5  |
| »                       | »      | »  | 11..... 61 —62    |
| »                       | »      | »  | 12..... 60·5—63   |

Die ersten sechs Fraktionen, deren Schmelzpunktintervall nur 3° C. beträgt, wurden vereinigt, filtriert und mittels Aceton und Äther umkrystallisiert. Hierbei wurde bei drei damit vorgenommenen Krystallisationen folgendes Verhalten des Schmelzpunktes beobachtet:

- I. Krystallisation aus Aceton..... 56·5—57·5° C.
- II. » » » ..... 57·5—58° C.
- III. » (aus Äther)..... 57·5—58° C.

Mithin konnten die gewonnenen, perlmutterartig glänzenden Krystalle, da sie in bezug auf zwei verschiedene Lösungsmittel einen konstanten Schmelzpunkt ergaben, als ein chemisches Individuum betrachtet werden. Die Aciditätsbestimmung dieser Substanz hatte folgendes Ergebnis:

0·8835 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 6·6 cm<sup>3</sup> KOH vom Titer: 1 cm<sup>3</sup> KOH = 0·02763 g KOH.

Molekulargewicht: 271·8.

Säurezahl: 206·4.

Der durch die Analyse ermittelte Wert stimmt gut mit den für Margarinsäure berechneten Zahlen überein: Molekulargewicht 270; Säurezahl 207·7.

Die letzten sechs Fraktionen, denen gleichfalls ein Schmelzpunktsintervall von  $3^{\circ}\text{C}$ . zukommt, wurden ebenso durch Krystallisation gereinigt. Hier wurde zuerst aus Aceton, dann mittels Alkohols und schließlich mit Äther umkrystallisiert.

Die Schmelzpunktergebnisse waren folgende:

|      |                                 |             |
|------|---------------------------------|-------------|
| I.   | Krystallisation aus Aceton..... | 59·5—60° C. |
| II.  | » » Alkohol.....                | 60 —61      |
| III. | » » Äther.....                  | 60 —61      |

Die Konstanz des Schmelzpunktes ließ erkennen, daß auch hier ein chemisches Individuum vorliege, weshalb die Substanz zur Analyse herangezogen wurde. Sie hatte folgendes Ergebnis:

0·5270 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation  $4\cdot1\text{ cm}^3$  KOH vom Titer:  $1\text{ cm}^3\text{ KOH} = 0\cdot02745\text{ g KOH}$ .

Molekulargewicht: 262·6.

Säurezahl: 213·6.

Diese Daten nähern sich der Palmitinsäure, deren Säurezahl 218·8 und deren Molekulargewicht 256 beträgt. Trotz der Differenz, welche zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen besteht, muß die Anwesenheit von Palmitinsäure der Hauptsache nach angenommen werden, weil auch der erhaltene Schmelzpunkt von 60 bis  $61^{\circ}\text{C}$ . dem theoretischen von 62·6 nahekommt. Die Verunreinigung ist wahrscheinlich auf Beimengung von Heptadekylsäure, vielleicht auch wenig Stearinsäure zurückzuführen, welche sich von Palmitinsäure nicht absolut trennen lassen. Die gleiche Erfahrung hat H. Meyer gemacht.<sup>1</sup>

Behufs Feststellung der Ölsäure im Glycerid selbst wurden die von den ersten zwei Krystallisationen des Rohfettes aufbewahrten Mutterlaugen vereinigt, mit noch etwas Aceton

<sup>1</sup> Meyer und Eckert, Meyer und Beer, Monatshefte für Chemie, Bd. 1910, p. 991 und Bd. 1912.

versetzt und 3 Stunden hindurch im Schnee stehen gelassen. Es schieden sich reichlich krystallisierte Glyceride ab, die eine halb feste Konsistenz zeigten. Sie wurden von der Mutterlauge befreit, welche selbst zur weiteren Untersuchung herangezogen wurde.

Vom größten Anteil an Chloroform und Aceton durch Erhitzen auf dem Wasserbad (unter gleichzeitiger Durchleitung von Kohlensäure) befreit, zeigte das Öl eine hellgelbe Farbe und ergab eine Verseifungszahl von  $190 \cdot 87$  und eine Jodzahl von  $76 \cdot 86\%$  J. Da schon für ein Glycerid einfach ungesättigter Säuren die Jodzahl höher ausfallen müßte (Triolein =  $86 \cdot 2\%$  J), so waren im Öl zweifellos noch Glyceride fester, gesättigter Fettsäuren vorhanden. Ihre vollständige Entfernung wäre sehr umständlich, wenn überhaupt möglich, gewesen; um nun einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Ölsäure als Glycerid zu gewinnen, wurde, wie beim Pferdefett, der Weg über die stereoisomeren festen Produkte genommen. Das flüssige Produkt wurde in gleicher Weise, wie beim Pferdefett beschrieben, mit konzentrierter Salpetersäure und Kupfer in der Kälte behandelt. Es mußte auch hier der Reaktionsvorgang an mehreren Tagen wiederholt werden, bis sich schließlich ein festes weißes Produkt neben einer geringeren Menge einer öligen Flüssigkeit abschied, die wahrscheinlich aus Glyceriden mehrfach ungesättigter Fettsäuren bestand. Diese Annahme wurde späterhin durch die Untersuchung des Öles bestätigt. Nach Entfernung des gebildeten Kupfernitrates und nach mehrmaligem Waschen mit heißem Wasser wurden die zurückgebliebenen Glyceride behufs Entfernung der noch flüssigen Anteile aus Aceton umkrystallisiert. Es trat erst Schichtenbildung auf, die aber in dem Maße, als die festen Glyceride ausfielen, beim Durchmischen verschwand. Nach dreimaligem Umkrystallisieren wurde eine Krystallmasse erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $40$  bis  $40 \cdot 5^\circ$  C. lag. Die Jodzahlbestimmung an diesem Produkte ergab folgenden Wert:

$0 \cdot 3940$  g Substanz addierten  $0 \cdot 20599$  g Jod,

Jodzahl:  $52 \cdot 24\%$  J.

Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit des vorbezeichneten Schmelzpunktes ist an der Anwesenheit von Ölsäure als Glycerid nicht zu zweifeln.

Wie bereits erwähnt, ließen die bei der Elaidinierung aufgetretenen flüssigen Anteile vermuten, daß im Gänsefett sich auch Glyceride einer Säure vorfinden, die einen ungesättigteren Charakter als die Ölsäure besitzt. Es wurde daher die Umwandlung in Bromstearinsäure nach Farnsteiner durchgeführt, indem aus dem von festen Glyceriden befreiten Öl nach dessen Verseifen mit alkoholischer Natronlauge die Fettsäuren ausgeschieden, in Petroläther gelöst und mit einer Auflösung von Brom in Petroläther versetzt wurden. In der Kälte schied sich das unlösliche Bromprodukt aus. Es dürfte somit auch Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  vorhanden sein.

Bezüglich der höchstschmelzenden Verbindung, welche im Gänsefett vorkommt, kann eine absolute Entscheidung schwer getroffen werden. Die aus den festen Fettanteilen mit Äther unter erheblichen Verlusten wiederholt auskrystallisierten Fraktionen ließen schließlich einen konstanten Schmelzpunkt von  $60\cdot5^\circ C$ . erzielen.

Bei deren Analyse ergab sich die Wahl verschiedener isomerer gemischter Glyceride:

I.  $1\cdot2950 g$  Substanz erforderten  $9\cdot6 cm^3$  KOH (Titer  $1 cm^3 = 0\cdot02762 g$  KOH).

II.  $1\cdot3445 g$  Substanz erforderten  $9\cdot95 cm^3$  KOH (Titer  $1 cm^3 = 0\cdot02762 g$  KOH).

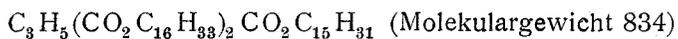
I. Molekulargewicht:  $822\cdot17$ , berechnet aus der Verseifungszahl:  $204\cdot7$ .

II. Molekulargewicht:  $823\cdot44$ , berechnet aus der Verseifungszahl:  $204\cdot4$ .

Mit Rücksicht auf die Anwesenheit von Margarinsäure und darauf, daß Stearinsäure in dem isolierten Fettsäuregemisch nicht erheblich nachgewiesen werden konnte, kann diese Verbindung der Hauptsache nach nicht Dipalmitin-stearinsäureglycerid<sup>1</sup> sein. Vielmehr muß mit großer Wahrschein-

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXVIII, Abt. II b, Februar 1909.

lichkeit auf Dipalmitomargarin  $C_3H_5(CO_2C_{15}H_{31})_2CO_2C_{16}H_{33}$  (berechnetes Molekulargewicht 821·01) geschlossen werden; es ist aber auch ein Dimargaropalmitin



nicht ausgeschlossen.

Die Erfahrung auf diesem Gebiet lehrt, daß die genaue Definition der in natürlichen Fetten vorkommenden gemischten Glyceride nur mit Vorsicht und größerer Wahrscheinlichkeit gegeben werden kann, insbesondere dort, wo das natürliche Fett aus mehreren Glyceriden von ähnlicher physikalischer und chemischer Beschaffenheit besteht.

Analoge Verhältnisse dürften beim Entenfett obwalten, welche demnächst festgestellt werden sollen.