

# Über die fetten Öle von *Sambucus racemosa* L.

II. Mitteilung

Von

Julius Zellner

(Vorgelegt in der Sitzung vom 22. November 1917)

## 1.

Im Jahre 1902 habe ich in diesen Akademieberichten<sup>1</sup> eine Mitteilung über die chemische Zusammensetzung des fetten Öles veröffentlicht, das im Fruchtfleisch der roten Beeren des Traubenholunders (*Sambucus racemosa* L.) vorkommt; im gleichen Jahre ist eine Arbeit von Byers und Hopkins<sup>2</sup> über das fette Öl der in Nordamerika heimischen Abart, *Sambucus racemosa* var. *arborescens*, erschienen, deren Ergebnisse, obwohl im wesentlichen mit den meinen übereinstimmend, doch in einigen Punkten größere Differenzen zeigen als sie bei artgleichen Präparaten verschiedener Herkunft zu erwarten sind.

Dies zeigen unter anderem die folgenden Zahlen:

	Byers und Hopkins	Zellner
Verseifungszahl . . . . .	209·3	196·8
Hübl'sche Jodzahl . . .	81·44	89·5
Hehner'sche Zahl . . . .	91·75	95·0
Erstarrungspunkt . . . .	-8° C.	+3-4° C.

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, 1902, Bd. 101, 61, 757.

<sup>2</sup> Journ. Americ. Chemic. Soc. 1902, 24, 771.

Um diese Differenzen aufzuklären, habe ich neuerlich Holunderbeerenöl dargestellt; die Gewinnung geschah ähnlich wie das erstemal, nur wurde zur Verbesserung der Ausbeute der Beerensaft direkt zum dicken Brei eingedampft und sodann mit Äther ausgeschüttelt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. Spezifisches Gewicht bei 15° . . . . . 0·9205
2. Brechungsquotient für Natriumlicht bei 20° C. . . . . 1·477
3. Verseifungszahl im Mittel . . . . . 196·3

1·4498 g Öl verbrauchten 10·05 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·028204 g KOH). V. Z. = 195·51.

1·3351 g Öl verbrauchten 9·3 cm<sup>3</sup> derselben Lauge. V. Z. = 196·46.

1·5465 g Öl verbrauchten 11·0 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·02754 g KOH). V. Z. = 195·88.

1·5401 g Öl verbrauchten 10·8 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·028130 g KOH). V. Z. = 197·26.

4. Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren im Mittel 205·6.

1·6026 g Fettsäuren benötigten zur Neutralisation 11·9 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·027805 g KOH). S. V. = 206·46.

2·3424 g Fettsäuren benötigten 17·25 cm<sup>3</sup> derselben Lauge zur Neutralisation. S. Z. = 204·74.

5. Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren 272·3.

Genau genommen sollte das Unverseifbare berücksichtigt werden, was aber in der Regel nicht geschieht; ist  $u$  die Menge des Unverseifbaren und  $h$  die Hehnerzahl, so ist  $h-u$  die wahre Hehnerzahl und demgemäß der obige Wert mit  $\frac{h}{h-u}$  zu multiplizieren; dadurch würde sich derselbe um einige Einheiten erhöhen.

6. Schmelzpunkt der Fettsäuren 42—44°; der Erstarrungspunkt liegt scharf bei 43°, doch bleibt die Masse bis 20° salbenartig und wird erst unter dieser Temperatur fest.

7. Hehner'sche Zahl 95·1.

12·0120 g Öl lieferten 11·4235 g unlösliche Fettsäuren.

## 8. Hübl'sche Jodzahl im Mittel 88·6.

0·7676 g Öl verbrauchten 49·12 cm<sup>3</sup> Jodlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·013819 g Jod),  
daher Jodzahl: 88·43.

0·8634 g Öl verbrauchten 55·30 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, daher Jodzahl: 88·50.

0·3165 g Öl verbrauchten 22·41 cm<sup>3</sup> Jodlösung (1 cm<sup>3</sup> = 0·012329 g Jod),  
daher Jodzahl: 87·29.

0·3186 g Öl verbrauchten 23·31 cm<sup>3</sup> derselben Lösung, daher Jodzahl: 90·20.

9. Unverseifbares 0·93 $\frac{0}{0}$ .

7·0965 g Öl lieferten 0·0665 g unverseifbare Stoffe.

Mit Rücksicht auf die stets zu beobachtende Veränderlichkeit der Kennzahlen und auf die nach Ort und Zeit verschiedene Herkunft der beiden von mir untersuchten Ölproben<sup>1</sup> ist die Übereinstimmung eine sehr gute und beweist, daß das Holunderbeerenöl eine recht konstante Zusammensetzung hat. Nur bezüglich des spezifischen Gewichtes hat sich eine größere, aber nicht übermäßige Differenz ergeben.

Nachdem die Richtigkeit meiner früher veröffentlichten Angaben bestätigt ist, bleibt zur Erklärung der oben erwähnten Differenzen nur die Annahme übrig, daß die von Byers und Hopkins veröffentlichten Daten, falls sie zu Recht bestehen, deshalb teilweise von den meinigen abweichen, weil die amerikanische und europäische Form des roten Holunders doch wesentlich voneinander verschieden sind.

Zur Feststellung des systematischen Verhältnisses der beiden Pflanzenformen hat Herr Dr. Karl Reching er über meine Bitte auf Grundlage des reichhaltigen, in der botanischen Abteilung des naturhistorischen Hofmuseums in Wien befindlichen Herbarmaterials die beiden Formen verglichen und dabei folgendes festgestellt: die als *Sambucus racemosa* var. *arborescens* (ohne Autorangabe) bezeichnete Pflanze ist identisch mit der als eigene Art beschriebenen *Sambucus pubens Michaux* var. *arborescens* Torrey et Gray; dieselbe unterscheidet sich von der europäischen Form durch eine

<sup>1</sup> Die 1902 untersuchte stammte aus Admont in Steiermark, die jetzt analysierte aus Hassbach in Niederösterreich.

kurze und spärliche Behaarung der Blätter und jungen Triebe sowie dadurch, daß die Blätter etwas größer sind wie bei unserer Pflanze. Außerdem zeigen nach Byers und Hopkins die Beeren einen unangenehmen Geruch, der sich auch dem fetten Öl mitteilt, während die Beeren der europäischen Form geruchlos sind: endlich hat noch die amerikanische Pflanze, wie auch der Name sagt, einen mehr baumförmigen Wuchs. Die beiden letztgenannten Eigenschaften lassen sich natürlich am Herbarmaterial nicht kontrollieren.

Diese Unterschiede sind zwar keine sehr erheblichen, berechtigen aber doch zu der Auffassung, daß die amerikanische Form, wenn schon nicht eine distinkte Art, so doch eine deutlich geschiedene, örtliche Rasse der *Sambucus racemosa* L. darstellt:

Diese Anschauung teilt auch Wehmer<sup>1</sup> in seinen »Pflanzenstoffen«, der die Chemie der beiden Pflanzen getrennt behandelt hat.

Zur Ergänzung meiner früheren Angaben möchte ich noch folgendes hinzufügen: ich habe seinerzeit das Öl als ein nicht trocknendes bezeichnet; es hat sich aber inzwischen herausgestellt, daß das Öl bei sehr langer Aufbewahrung doch Veränderungen aufweist, die es als ein, wenn auch äußerst schwach trocknendes Öl erscheinen lassen. So war eine Probe, die noch von meiner ersten Untersuchung herrührte und 15 Jahre in einer Flasche mit eingeschlifftem Glasstöpsel, vor direktem Sonnenlicht geschützt, aufbewahrt worden war, sehr auffallend verändert; sie war lichtgelb und sehr dickflüssig geworden und glich im Aussehen etwa dem Rizinusöl. Sie zeigte folgende Kennzahlen:

1. Verseifungszahl im Mittel 228·7.

1·6803 g Öl verbrauchten 13·85 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·027543 g KOH). V. Z. = 227·02.

1·4932 g Öl verbrauchten 12·2 cm<sup>3</sup> alkoholische Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·028204 g KOH). V. Z. = 230·43.

2. Säurezahl 43·3.

3·3025 g Öl verbrauchten 5·3 cm<sup>3</sup> Lauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·026990 g KOH).

<sup>1</sup> Pflanzenstoffe, 1911, 743 und 744.

## 3. Jodzahl 40·5.

0·2404 g Öl verbrauchten 7·9  $cm^3$  Jodlösung ( $1\ cm^3 = 0·012329\ g\ Jod$ ).

## 4. Hehner'sche Zahl 87·9.

10·1195 g Öl lieferten 8·898 g unlösliche Fettsäuren.

## 5. Acetylzahl 98·7.

Acetylsäurezahl 175·7.

3·0426 g acetylierte Fettsäuren verbrauchten zur Neutralisation 19·8  $cm^3$  Lauge ( $1\ cm^3 = 0·026990\ g\ KOH$ ) und zur Verseifung des Acetyls 10·9  $cm^3$  alkoholische Lauge ( $1\ cm = 0·027543\ g\ KOH$ ).

Die Veränderungen, die das Öl erlitten hat, sind somit sehr groß: die Säurezahl stark erhöht (Bildung freier Fettsäuren), die Jodzahl bedeutend erniedrigt (Oxydation der ungesättigten Säuren zu Oxysäuren), demgemäß die Acetylsäurezahl herabgesetzt und die Acetylzahl beträchtlich erhöht, weiters die Verseifungszahl erhöht (Bildung von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht), endlich die Hehnerzahl wesentlich erniedrigt (Abspaltung von Glycerin, Bildung niedriger wasserlöslicher Fettsäuren).

Andere Öle, unter gleichen Umständen ebenso lang aufbewahrt, zeigten auch nicht annähernd so tiefgreifende Veränderungen.

Der rotgelbe Farbstoff des frischen Öles ist recht lichtempfindlich; in dünner Schicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, wird er in 3 bis 4 Tagen vollkommen zerstört.

Endlich ist noch zu bemerken, daß der unverseifbare Anteil hauptsächlich aus einem Phytosterin besteht; aus Alkohol umkrystallisiert, erscheint der Körper unter dem Mikroskop in Gestalt dicker schief abgeschnittener Prismen; die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure (Hesse-Salkowski) sowie diejenige mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (Liebermann) treten in voller Schärfe ein.

Außerdem findet sich noch eine amorphe gelbe Substanz im unverseifbaren Anteil vor.

Lezithin ist nicht vorhanden, da in der Verseifungslauge keine Spur Phosphorsäure nachweisbar ist.

## 2.

Außer dem im Fruchtfleisch vorkommenden Öl findet sich in den Beeren des roten Holunders aber noch ein zweites Öl vor, und zwar in den Samen. Die letzteren enthalten im lufttrockenen Zustand (mit  $8\cdot04\%$   $\text{H}_2\text{O}$ )  $27\cdot36\%$  dieses Öles. Es wurde durch Extraktion mit Benzol isoliert, die letzten Anteile des Lösungsmittels wurden im Kohlen-säurestrom bei  $130^\circ$  abgetrieben. Dieses Samenöl ist schon äußerlich von dem oben beschriebenen durch seine blaßgelbe Farbe, die größere Viskosität und durch den Geruch unterschieden. Die Werte für einige wichtigere Konstanten sind folgende:

1. Spezifisches Gewicht bei  $15^\circ$  .....  $0\cdot9340$
  2. Brechungsvermögen für Natriumlicht bei  $20^\circ$  ..  $1\cdot485$
  3. Verseifungszahl im Mittel .....  $190\cdot8$
- $1\cdot3250\text{ g}$  Öl verbrauchten  $9\cdot0\text{ cm}^3$  alkoholische Lauge ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot028130\text{ g}$  KOH). V. Z. =  $191\cdot07$ .
- $1\cdot7428\text{ g}$  Öl verbrauchten  $11\cdot8\text{ cm}^3$  derselben Lauge. V. Z. =  $190\cdot46$ .
4. Säurezahl der unlöslichen Fettsäuren im Mittel  $192\cdot4$ .
- $2\cdot4700\text{ g}$  Öl verbrauchen  $17\cdot08\text{ cm}^3$  Lauge ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot027805\text{ g}$  KOH).  
Daher S. Z. =  $192\cdot27$ .
- $2\cdot7196\text{ g}$  Öl benötigten  $18\cdot61\text{ cm}^3$  Lauge ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot028130\text{ g}$  KOH).  
S. Z. =  $192\cdot49$ .
5. Mittleres Molekulargewicht der unlöslichen Fettsäuren  $291\cdot1$ .
  6. Hehner'sche Zahl  $93\cdot9$ .
- $5\cdot2838\text{ g}$  Öl lieferten  $4\cdot9620\text{ g}$  unlösliche Fettsäuren.
7. Hübl'sche Jodzahl im Mittel  $162\cdot0$ .
- $0\cdot4520\text{ g}$  Öl verbrauchten  $53\cdot15\text{ cm}^3$  Jodlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot013819\text{ g}$  Jod),  
daher Jodzahl =  $162\cdot49$ .
- $0\cdot5060\text{ g}$  Öl benötigten  $59\cdot0\text{ cm}^3$  derselben Jodlösung, daher Jodzahl =  $161\cdot13$ .
- $0\cdot4620\text{ g}$  Öl benötigten  $55\cdot0\text{ cm}^3$  derselben Jodlösung, daher Jodzahl =  $164\cdot51$ .
- $0\cdot3650\text{ g}$  Öl verbrauchten  $42\cdot12\text{ cm}^3$  Jodlösung ( $1\text{ cm}^3 = 0\cdot013843\text{ g}$  Jod),  
Jodzahl =  $159\cdot74$ .
8. Unverseifbares  $0\cdot61\%$ .

Vor allem fällt die hohe Jodzahl ins Auge; auf Grund derselben war zu erwarten, daß das Öl ein stark trocknendes sei; dies wurde durch den Versuch bestätigt. Nach M. Weger<sup>1</sup> in so dünner Schicht auf Glasplatten aufgestrichen, daß auf den  $cm^2$  nicht mehr als 1 mg entfällt, trocknet das Öl bei 15° im hellen, zerstreuten Tageslicht binnen 8 Tagen zu einem glashellen, farblosen, in Äther fast unlöslichen Firnis ein. Den Oxydationsverlauf zeigt folgende Tabelle:

Versuchsdauer	Gewicht der Ölprobe in Grammen	Gewichtsveränderung in Prozenten	Versuchsdauer	Gewicht der Ölprobe in Grammen	Gewichtsveränderung in Prozenten
Beginn	0·1930	—	10 Tage	0·2233	15·69
1 Tag	0·1930	—	11 »	0·2215	14·76
2 Tage	0·1935	0·26	12 »	0·2205	14·25
3 »	0·1963	1·71	13 »	0·2201	14·04
4 »	0·1978	2·48	14 »	0·2201	14·04
5 »	0·2060	6·73	15 »	0·2195	13·73
6 »	0·2145	10·62	16 »	0·2185	13·21
7 »	0·2213	14·66	17 »	0·2182	13·05
8 »	0·2230	15·44	18 »	0·2179	12·90
9 »	0·2235	15·80 Maximum			

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve zeigt in ihrem Verlauf und ihrem Maximum große Ähnlichkeit mit der von Weger für das Leinöl angegebenen; das Trocknungsvermögen ist nur wenig geringer als bei diesem.

Im Sonnenlicht geht der Erhärtungsprozeß noch viel rascher vor sich und ist (bei gleicher Schichtdicke) in 3 bis 4 Tagen vollendet; bei 100° im Dunkeln erfolgt das Trocknen in 7 Stunden, wobei sich jedoch die Substanz gelbfärbt.

Auch der hohe Brechungsquotient, das hohe spezifische Gewicht und die Verseifungszahl rücken das Öl in die Nähe des Leinöls.

<sup>1</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie, 1898, 11, 490 und 1899, 12, 297.

Die Fettsäuren sind flüssig und geben keine deutliche Elaidinreaktion; sie enthalten kleine Mengen fester Fettsäuren, welche letztere in bekannter Weise durch die Trennung der Bleiseifen mittels Äthers gewonnen wurden. Zu einer Trennung der verschiedenen Fettsäuren reichte die Menge des Öles nicht aus. Erwähnt sei noch, daß ähnlich wie bei manchen Leinölen in dem frischen Öl schleimartige Stoffe gelöst sind, die sich bei längerem Stehen als eine feine Trübung ausscheiden. Lezithin konnte nicht nachgewiesen werden.

---