© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Band 60.
Nr. 5.
Mai 1912.

LOTOS

Redaktion:
Priv.-Doz. Dr.
Ludwig Freund.

Naturwissenschaftliche Zeitschrift, herausgegeben vom deutschen naturwissenschaftlich-medizinischen Verein für Böhmen, »Lotos« in Prag.

Ueber die Methoden zur Trennung der Fettsäuren.

Vortrag gehalten in der Sitzung vom 14. Feber 1912 der chemischen Sektion des »Lotos von Dr. techn. **Robert Beer.**

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Die Fette, welchen als Reservestoffen der Pflanzen, als Nahrungsmittel für Mensch und Tier, als wichtiges Rohprodukt eines namhaften Zweiges der chemischen Industrie eine große Bedeutung zukommt, haben seit jeher in hohem Maße das Interesse der wissenschaftlichen Chemiker in Anspruch genommen. So finden wir schon bei den Altmeistern unserer Wissenschaft Untersuchungen darüber. Die Grundlage für die Erkenntnis der chemischen Zusammensetzung der Fette lieferte Scheele, indem er 1783 das Olivenöl, Schweineschmalz und die Butter durch Verseifung mit Bleiglätte in die Bleisalze von Fettsäuren und in Glyzerin zerlegte. Chevreul, der als erster wissenschaftliche Untersuchungen über die Natur der Fette schuf, untersuchte eingehend die Produkte der Einwirkung von Metalloxyden auf Fette. Er charakterisierte als erster jene Körper näher, die wir heute Fettsäuren nennen und lehrte Methoden kennen, diese Fettsäuren rein darzustellen. Bei weiterer Ausgestaltung der Fettforschung mußten allerdings viele seiner Postulate fallen, allein das Verdienst, die Natur der Fette erklärt zu haben, wird ihm dadurch keineswegs geschmälert. In Deutschland war es unter anderen besonders Liebig und seine Schule, welche Studien in der Fettreihe unternahmen. Die exakte Erforschung der Zusammensetzung eines Fettsäuregemisches scheiterte indes immer noch an den Schwierigkeiten, die die einzelnen Glieder der Trennung bieten. Erst Heintz gelang dieselbe durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Fettsäurelösungen mit alkoholischen Magnesium- und Bariumacetatlösungen. Damit fiel das erstemal die Margarinsäure Chevreuls, die sich als ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure entpuppte. Viel weiter in der Auffindung besserer Methoden der Fettsäuretrennung sind wir auch heute noch nicht. Wegen der hervorragenden Bedeutung der Fette für die Industrie machte sich schon vorzeitig das Bedürfnis fühlbar, Methoden zu kennen, welche nicht nur gestatteten, Verfälschungen der einzelnen Fette nachzuweisen, sondern auch durch leicht auszuführende Operationen Daten für die nähere Charakterisierung

MAY 24 1913

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

eines bestimmten Fetts zu finden. Wir sehen auch hier wie in vielen anderen Fällen die Technik der Wissenschaft weit voran eilen, indem die Analytik der Fette tatsächlich einen hohen Grad der Vollkommenheit erreicht hat, was wir keinesfalls von der wissenschaftlichen Durchforschung der Fette sagen können. Besonders verdient um die Analytik der Fette machten sich Benedikt und Lewkowitsch.

Ich will nun die Methoden, welche zur Trennung der Fettsäuren verwendet werden, näher besprechen, von denen eine große Anzahl vorgeschlagen und geprüft worden sind. Ich möchte auf Grund der Erfahrungen, die ich bei einer eingehenden Untersuchung des fetten Oels von Datura stramonium und von Arachisstearin, unternommen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hans Meyer, machte, nur jene Methoden hervorheben, die sich mir als die zweckmäßigsten und besten erwiesen haben, u. z. zunächst jene, die die Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren zum Ziele haben. Von diesen seien wieder vor allem jene erwähnt, die auf der Löslichkeit der Bleisalze in verschiedenen organischen Lösungsmitteln beruhen. Als solche kommen speziell Aether und Benzol in Betracht. Die Methoden beruhen auf der Löslichkeit der Bleisalze der ungesättigten Fettsäuren und der Unlöslichkeit der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren in diesen Lösungsmitteln. Ich möchte gleich im Vorhinein erwähnen, daß keine dieser Methoden, die von Varentrapp, der Aether verwendet, und die von Farnsteiner,[1]) welcher Benzol vorschlägt, quantitativ zufriedenstellende Resultate gibt; denn wenn auch die Löslichkeit der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren in den genannten Lösungsmitteln eine äußerst geringe ist, so wird sie doch durch die Anwesenheit von Bleisalzen der ungesättigten Fettsäuren bedeutend erhöht, selbst in solchem Maße, daß der Fehler dieser Trennungsmethoden oft mehrere Prozente beträgt. Die besten Resultate gibt Farnsteiners Bleisalzbenzolmethode. Die Löslichkeit der gesättigten Bleisalze in Benzol ist bedeutend geringer, als ihre Löslichkeit in Aether. Auch der Einfluß, den die ungesättigten Fettsäuren auf die Löslichkeit der Bleisalze der gesättigten Fettsäuren ausüben, ist hier geringer. Farnsteiners Methode ist mit kleinen Modifikationen auch für präparative Zwecke verwendbar. Die Ausführung dieser Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren geschieht am besten folgendermaßen:

Das Fett wird mit einem Ueberschuß alkoholischer Lauge verseift, hierauf mit Essigsäure und Phenolphtaleïn gerade neutralisiert und in die siedende Seifenlösung ein geringer Ueberschuß siedender 10%iger Bleiazetatlösung (wässerig oder alkoholisch)

[1]) Z. f. N. u. G. 1898. 390.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

in dünnem Strahl hinzugegeben und unter öfterem Schütteln ca $^1/_4$ Stunde im Kochen erhalten. Nach dieser Zeit sind die Bleisalze am Boden des Kolbens geschmolzen und werden durch Umschwenken des Kolbens unter der Wasserleitung an die Kolbenwandung gleichmäßig verteilt. Nach völligem Erkalten wird die im Kolben befindliche Flüssigkeit abgegossen, einigemal mit etwas Wasser nachgewaschen und das Wasser schließlich zum größten Teil abtropfen gelassen. Die letzten Reste Wassers werden mittels eines Filtrierpapierröllchens entfernt und die Bleisalze schließlich im Kohlensäurestrome auf dem Wasserbad vollends getrocknet. Dieses Trocknen muß äußerst sorgfältig geschehen, da von demselben das Gelingen der Trennung sehr abhängt. Hierauf werden die Bleisalze mit Benzol übergossen, (man verwendet ca 50 cm^3 für 1 g Fett) und solange unter Anwendung eines Rückflußkühlers gekocht, bis sich die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren als feines Pulver absetzen. Nun wird abkühlen gelassen und nach längerem Stehen in der Kälte filtriert. Das Filtrat enthält die Bleisalze der ungesättigten, der Rückstand die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren, die nun mit Salzsäure (1 : 1) zersetzt werden. Die Jodzahl der erhaltenen gesättigten Fettsäuren beträgt, wenn man die Behandlung der gesättigten Bleisalze mit Benzol zwei- bis dreimal wiederholt, nie mehr als 2—5 und sie können daher als fast frei von ungesättigten Fettsäuren zur weiteren Verarbeitung genommen werden. Bei der Verarbeitung eines Trans nach dieser Methode wurden gesättigte Fettsäuren erhalten, deren Jodzahl 15 war; Lewkowitsch erhält bei der Untersuchung eines Trans nach der Bleisalzäthermethode gesättigte Fettsäuren mit der Jodzahl 70.

Andere Methoden zur Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren sind von Twitchell vorgeschlagen worden. Dieser verwendet zur Trennung der Bleisalze Petroläther, der unter 80° siedet. Sowohl diese Methode, wie die Trennung nach Twitchell, die auf der verschiedenen Einwirkung der Schwefelsäure auf diese Fettsäuregruppen beruht, sind für präparative, wie analytische Zwecke nicht brauchbar. Eine andere Grundlage zur Trennung der verschiedenen Fettsäuren glaubten Partheil und Ferié[1]) beim Studium der Löslichkeit der Lithiumsalze der Fettsäuren gefunden zu haben. Sie geben in ihrer Arbeit eine eingehende Beschreibung der einzelnen Lithiumsalze und zeigen, daß man auf Grund ihrer Löslichkeit in Alkohol von verschiedener Stärke eine Trennung, u. zw. nicht nur der gesättigten von den ungesättigten, sondern auch der gesättigten Fettsäuren untereinander vornehmen kann. Eine Nachprüfung dieser Methode

---

[1]) Archiv f. Pharm. 241. 545.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

durch Farnsteiner[1]) hat ihre Unhaltbarkeit im Vergleich mit anderen Methoden ergeben. Der Grund dafür ist derselbe, wie er schon oben bei den Bleisalzen erwähnt wurde. Trotzdem die Methode für analytische Zwecke unbrauchbar ist, so leistet sie doch für präparative Zwecke ganz gute Dienste, wie später gezeigt werden wird.

Was nun die Trennung der gesättigten Fettsäuren von einander betrifft, so möchte ich die Methoden, die die Trennung der löslichen von den unlöslichen Fettsäuren zum Ziele haben, nur kurz streifen. Da jedoch bei den Fettsäuren eine scharfe Grenze zwischen Löslichkeit und Flüchtigkeit, Unlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit nicht gezogen werden kann, so sind die Trennungsmethoden der löslichen von den unlöslichen Fettsäuren mit den Trennungsmethoden der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren nahezu identisch und nimmt die Laurinsäure $C_{12} H_{24} O_2$, was Löslichkeit und Flüchtigkeit betrifft, so ziemlich eine Mittelstellung ein. Ich möchte nur vorausschicken, daß es heute exakte Methoden zur Trennung der löslichen von den unlöslichen oder der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren überhaupt nicht gibt und die in der Fettchemie heute angewendeten Methoden analytisch genommen nur relative Werte geben, durchaus nicht absolute. Eine annähernde Trennung der löslichen von den unlöslichen Fettsäuren als solche geschieht am besten nach Hehner[2]), der die aus dem verseiften Fett erhaltenen Fettsäuren so oft mit siedendem Wasser wäscht, bis das Filtrat Lackmus nicht mehr rötet. Im Filtrat sind die löslichen, im Rückstand die unlöslichen Fettsäuren samt dem Unverseifbaren. Letzteres entfernt man durch Extraktion der mit einem Alkali neutralisierten Fettsäuren mittels Petroläther. Die in Petroläther vollkommen unlöslichen fettsauren Salze geben nach der Zersetzung die unlöslichen Fettsäuren. Andere Methoden, die die Trennung der löslichen und unlöslichen Fettsäuren bezwecken sollen, haben in der Fettchemie keine Verwendung gefunden, so die verschiedenen Modifikationen der Hehnerschen Methode, wie auch die Methoden, die nicht auf der verschiedenen Löslichkeit der freien Fettsäuren, sondern ihrer Baryt- bzw. Kalksalze beruhen.

Um ein Maß für die flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren zu haben, verfährt man am besten nach Reichert-Meißl[3]) und wenn man nach Goldmann die Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf solange fortsetzt, bis 100 cm^3 des Destillats nur mehr 0·05 cm^3 einer $\frac{n}{10}$ Barytlösung zur Neutralisation verbrauchen, so kann man zu einer annähernd vollkommenen Trennung der flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren kommen.

[1]) Z. f. N. u. G. 1898. 129. — [2]) Z. f. an. Ch. 1877, 145. — [3]) Dingl. polyt. J. 233, 224.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Zahl der Modifikationen der eben erwähnten Methoden, die zur Trennung der löslichen, flüchtigen und der unlöslichen, nicht flüchtigen Fettsäuren dienen, beträgt weit über 50 und wenn heute in den meisten Staaten zur Ausführung dieser Methoden in den Untersuchungsanstalten für Nahrungs- und Genußmittel sogar für die Größe der verwendeten Kolben und Kühler bestimmte Angaben vorhanden sind und so nur auf analytisch vergleichbare Werte Gewicht gelegt wird, so mag dies allein schon genügen, um die Unzulänglichkeit dieser Trennungsmethoden zu beleuchten.

Was nun die Trennung der einzelnen Glieder der Fettsäurereihe voneinander betrifft, so sind eine Reihe von Methoden bekannt, die alle sehr umständlich und langwierig sind. Mit Recht bezeichnet man daher diese Trennung und die quantitative Bestimmung der Fettsäuren in Fetten und Oelen als eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Die Trennung der gesättigten, flüchtigen Fettsäuren voneinander geschieht am besten nach Liebig.[1]) Die Methode beruht darauf, daß die höheren Glieder der Fettsäurereihe durch die niederen aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden und dann im Dampfstrom abdestilliert werden können. Die anderen Methoden, wie die der Destillation der freien Fettsäuren, die fraktionierte Fällung mit Silberkarbonat, sind noch viel zeitraubender und unsicherer Natur.

Keine dieser Methoden ist anwendbar für die Trennung der höheren gesättigten, festen Fettsäuren voneinander. Bei jeglicher Destillation der freien Fettsäuren treten mehr oder weniger weitgehende Zersetzungen ein. Die Anwendung von überhitztem Wasserdampf führt hier auch nicht zum Ziel, auch die Vacuumdestillation, die Destillation im Vacuum des Kathodenlichts gibt keine befriedigenden Resultate. Bei der fraktionierten Destillation der Methyl- und Aethylester der Fettsäuren für sich und mit überhitztem Wasserdampf treten Zersetzungen ein, gleichzeitig wird ein Teil der Ester bei der hohen Temperatur des Wasserdampfes verseift, Fettsäure wird rückgebildet. Die fraktionierte Lösung und Krystallisation wurden nur mit wenig Erfolg angewendet. Die heute übliche, ja sogar einzig und allein verwendbare Methode ist die der fraktionierten Fällung. Diese Methode wurde zuerst von Heintz[2]) angewendet. Er fraktioniert die alkoholischen Fettsäurelösungen mit alkoholischen Lösungen von Baryum- und Magnesiumacetat, Pebal[3]) verwendet alkoholische Bleiacetat-, Hehner und Mitchell[4]) wässerige Baryum- und wässerige Magnesium-, alkoholische Bleiacetatlösung. Die genannten Fällungsmittel sind die von den meisten Fettchemikern zur Fraktionierung

---

[1]) A. f. Ch. u. Ph. 71. 355.
[2]) J. f. pr. Ch. 66. 1. — [3]) A. 91. 138. — [4]) J. A. Ch. Soc. 1897. 33.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

verwendeten. Die mit obgenannten Fällungsmitteln erhaltenen Fraktionen können wegen der zweiwertigen Natur dieser Metalle gemischte Salze enthalten und die Trennung der Fettsäuren dadurch sehr erschweren. Auf diesen Umstand haben schon Partheil und Ferié (l. c.) aufmerksam gemacht; eine Mischung von Palmitin-Stearinsäure gibt, mit Bleiacetatlösung fraktioniert, Fraktionen, die ein Bleipalmitostearat, $Pb < \begin{matrix} O - St. \\ O - P. \end{matrix}$ enthalten können. Um dies zu umgehen, haben die letztgenannten Forscher zur fraktionierten Fällung alkoholische Lithiumacetatlösung verwendet. Die Angaben von Partheil und Ferié, die auch die verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze der Fettsäuren zur Trennung der Fettsäuren benützen, wurden von Farnsteiner (l. c.) nachgeprüft, konnten jedoch nicht bestätigt werden. Auch in meinen Fällen zeigte sich, daß die Anwendung von Lithium zur fraktionierten Fällung und Trennung durchwegs nicht so ideale Resultate gibt, wie dies Partheil und Ferié finden. Durch eine einmalige Fraktionierung direkt zu reinen Individuen zu kommen, wie dies die genannten Forscher erreicht zu haben glauben, ist mir nie gelungen. Die Anwendung der Lithiumsalze zur Trennung der Fettsäuren ist jedoch trotzdem sehr vorteilhaft, man kann schon durch die Verseifung mit Lithiumoxyd direkt zu rein weißen Lithiumsalzen kommen, die sehr schön und rasch kristallisieren, gut filtrierbar sind, lauter Vorteile, die z. B. die Kalium- und Natriumsalze nicht besitzen.

Die Trennung der höheren, gesättigten Fettsäuren mit Hilfe von Lithiumacetat geschieht am besten nach vorhergegangener Trennung der gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren mit Hilfe der bereits erwähnten Bleisalzbenzolmethode. Die erhaltenen festen Fettsäuren werden in soviel Alkohol gelöst, daß bei gewöhnlicher Temperatur alles gelöst bleibt. Hierauf wird Lithiumacetat, dem man zur Abstumpfung der frei werdenden Essigsäure etwas Ammoniak zugesetzt hat, unter kräftigem Schütteln zufließen gelassen. Manchmal sofort, manchmal erst nach einigem Stehen scheiden sich weiße kristallinische Lithiumsalze ab, die abgesaugt, mit kaltem Alkohol kurz nachgewaschen, getrocknet und mit Salzsäure zersetzt werden. Ich möchte nur kurz darauf hinweisen, daß es durchaus nicht so leicht ist, die Zersetzung in einer Operation vollkommen zu machen. Gewöhnlich enthält die aus dem Lithiumsalz durch einmaliges Kochen mit Salzsäure abgeschiedene Fettsäure noch ziemlich viel Asche und es ist nötig, um sie vollkommen rein zu erhalten, die Operation zu wiederholen, oder die Fettsäure aus Eisessig umzukristallisieren. Die erhaltene Fettsäure wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Im Filtrat dieser erhaltenen ersten Fraktion wird mit

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Lithiumacetat und etwas Ammoniak die zweite Fraktion gefällt u. s. w. Gibt Lithiumacetat keine Fällung mehr, wird mit Magnesium- bzw. Bariumacetat weiter fraktioniert, die erhaltenen Fraktionen werden entweder für sich oder mit einer gleichschmelzenden Nachbarfraktion vereinigt und wieder fraktioniert. Diese Fraktionierung geschieht solange, bis die einzelnen Fraktionen reine Individuen darstellen, charakterisiert durch den Schmelzpunkt, die Molekulargewichtsbestimmung und die Konstanz dieser Größen bei einer wiederholten Fraktionierung derselben. Wie leicht sich die Herstellung solcher reiner Individuen aus Fettsäuregemischen auch schildert, so schwierig und zeitraubend sind die genannten Operationen praktisch auszuführen. Um ein Bild von der praktischen Ausführung einer derartigen Trennung zu geben, habe ich hier folgende Tabelle angefügt: Die nach der Bleisalzbenzolmethode erhaltenen festen Säuren aus Daturaöl gaben bei einer Vorfraktionierung Fraktionen von Fettsäuren mit den Schmelzpunkten:

F I 56 — 57·5°	F I 1	62—68°	Mol. Gew.	285·3	
	2	58°	» »	272·3	
	3	59°	» »	269·2	
	4	61°	» »	256	(Palm.)
	5	62°			

F I 1 war zu gering, um näher untersucht zu werden; es wurde nur konstatiert, daß sie sicher keine Stearinsäure enthielt.

F II 57·5—59°	F II 1	59—59·5°			
	2	59°			
	3	61—62°			(Palm.)

F III 59—60°	F III 1	59—59·5°	Mol. Gew.	269·2	
	2	60°	» »	270·1	
	3	62°	» »	256	(Palm.)

F IV 50—62° { F IV 1 61—62°, 2 62° } umkristallisiert → 62° (Palm.)

So wie die 4 Hauptfraktionen einer Teilfraktionierung unterworfen wurden, wurden nun auch die bei derselben erhaltenen Teilfraktionen fraktioniert. Es wurden so folgende Reihen erhalten:

F I 2 58°	F I 2 a	58·5°	umkristallisiert aus 75%igem Alkohol	→	59°
	b	59°	» » » »	→	59°
	c	59°	» » » »	→	59°

a, b, c, vereint umkristallisiert gaben das Mol. Gew. 271·4, Schmelzpunkt = 59°.

F I 3 59°	F I 3 a	59°	— 59°	vereint umkristallisiert gaben das Mol. Gew. 270·1, Fp. = 59—59·5°.
	b	59°	— 59—59·5°	
	c	59·5°	— 59—59·5°	

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

F I 4, 5, 61—62°	F I 3 4, 5 a	60°	— 62°	vereint umkristallisiert gaben das Mol. Gew. 256·1. Schmelzpunkt 62°.
	b	61·5—62°	— 62°	
	c	62°	— 62°	

Die bei 59—59·5° schmelzenden Kopffraktionen von F I mit den Molekulargewichten 269·2—271·4 wurden vereinigt, nochmals mit Lithiumacetat fraktioniert gefällt, jede Fällung nach der Zersetzung fraktioniert aus Alkohol umkristallisiert und dann noch jede einzelne Teilfraktion aus Petroläther und Benzol umkristallisiert. Die aus den Mutterlaugen und die zuerst ausgeschiedenen Säuren schmolzen insgesamt bei 59—59·5°. Die Molekulargewichtsbestimmungen der einzelnen Fraktionen änderten sich kaum um mehr als eine Einheit gegenüber dem Mittelwert von 269·5. Das Molekulargewicht änderte sich auch nicht durch Fraktionierung mit Baryum- und Magnesiumacetat. Das so erhaltene Individuum war somit einheitlich, das Molekulargewicht entsprach einer natürlich vorkommenden Heptadecylsäure, deren Identität mit der normalen Heptadecylsäure, die nach Krafft[1]) aus dem Methylheptadecylketon durch Oxydation dargestellt wurde, durch Bestimmung der Mischungsschmelzpunkte und der Mischungsschmelzpunkte mit Palmitinsäure in den verschiedensten prozentuellen Verhältnissen nachgewiesen wurde. Gérard,[2]) der das Vorkommen einer Heptadecylsäure im Daturaöl zuerst nachwies, fand seine Säure nicht identisch mit der synthetischen Heptadecylsäure, weil er von nur 2 *g* fester Fettsäure aus Daturaöl ausging und die Benutzung von so wenig Ausgangsmaterial schon Fehler mit sich bringt, die sich eben nicht vermeiden lassen. Er gibt den Schmelzpunkt seiner Säure mit 55° an und diese gibt mit synthetischer Heptadecylsäure gemischt, nach Holde, einen Mischungsschmelzpunkt von 54·5°. Holde,[3]) der bei der Untersuchung des Daturaöls wohl die Nichteinheitlichkeit der Gérard'schen Säure konstatiert, findet Säuren, deren Schmelzpunkt und Molekulargewicht mit keiner der bekannten höheren Fettsäuren übereinstimmen. Die von ihm benützte Fraktionierung wendet er nur auf die Mittelfraktionen an, er sucht also gerade die eutektischen Gemische zu trennen und führt auch da die fraktionierte Fällung — er verwendet Magnesiumacetat — durchaus nicht konsequent durch. Er versucht die Trennung schließlich mit der fraktionierten Destillation im Vacuum; die von ihm angeführten Daten lassen die letztere Methode, wie ich bereits früher erwähnt habe, zur Trennung der Fettsäuren durchaus nicht günstig erscheinen. Es wurden auf Grund der gegenteiligen Befunde Holdes auch noch die Schmelzpunktskurven der natürlichen Heptadecylsäure mit

[1]) B. 12. 1672. (1879). — [2]) Ann. de chimie et de Phys. 27. 549. (1892)
[3]) B. 38. 1251.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Palmitinsäure und der synthetischen Heptadecylsäre mit Palmitinsäure aufgenommen. Diese beiden Kurven decken sich nun in ihrem Verlauf vollständig. Daraus folgt gewiß unzweideutig die Identität der natürlichen und der synthetischen Heptadecylsäure.

Bei der Untersuchung der festen Fettsäuren von Arachis hypogaea wurden von mir die von Kreiling[1]) bereits beschriebene Lignocerinsäure gefunden; es war nun ganz interessant zu untersuchen, ob die im Pflanzenreiche sich findende Lignocerinsäure identisch ist mit der von Hell und Hermanns[2]) aus Buchenholzteerparaffin isolierten Lignocerinsäure. Ein Vergleich der von mir dargestellten Lignocerinsäure mit einem Sammlungspräparat aus Teer zeigte die vollständige Identität, bewiesen durch den Schmelzpunkt, den Schmelzpunkt des Lithiumsalzes (189—192°), die Löslichkeit und den Schmelzpunkten der entsprechenden Methyl- und Aethylester und endlich durch die Identität der Schmelzpunktskurven meiner Lignocerinsäure mit Palmitinsäure und der Teerlignocerinsäure mit Palmitinsäure. Außerdem habe ich bei der Untersuchung der festen Säuren nur Arachin- und Palmitinsäure gefunden, während die von Hehner und Mitchell[3]) gefundene Stearinsäure sich als ein Gemisch der verschiedenen höheren Fettsäuren des Arachisöls erwies.

Betreffs der Trennungsmethoden der ungesättigten Fettsäuren haben wir wohl in der Bestimmung der Jodzahl ein Maß für das Ungesättigte. Von Trennungsmethoden für die einzelnen Glieder besitzen wir überhaupt keine zuverlässigen. Farnsteiner trennt durch Auskochen der Baryumsalze der ungesättigten Säuren mit 5% alkoholhaltigem Benzol die Glieder der Linol- und Linolensäurereihe von denen der Oelsäurereihe. Diese Trennungsmethode läßt sich in Praxis auch ganz gut durchführen, gestattet aber eben nur eine Trennung der Reihen. Eine noch weitergehende Trennungsmethode fand Bull[4]) beim Studium der Tranfettsäuren. Er trennt die Säuren auf Grund der Löslichkeit der Kalium- und Natriumsalze, in absolutem Alkohol und absolutem Aether. Die Resultate seiner Arbeiten werden aber später von ihm selbst widerrufen. Können wir also die ungesättigten Fettsäuren nicht direkt als solche von einander trennen, so gelingt es doch, sie in wohl definierte und leicht zu erhaltende Derivate überzuführen und diese zu trennen. Als solche Derivate wurden verwendet die Chlorjodadditionsprodukte, die Bromadditionsprodukte und die Hydroxyladditionsprodukte. Eine Trennung der einzelnen ungesättigten Fettsäuren voneinander mit Hilfe der Jodadditionsprodukte ist jedoch nicht gelungen.

Um die Bromadditionsprodukte herzustellen, löst man die Fettsäuren in Eisessig, Petroläther, Aether, Benzol, läßt Brom,

[1]) B. 21. 880. — [2]) B. 13. 1709. — [3]) J. A. Ch. Soc. 19. 47. (1897). [4]) Ch. Zg. 1899, 966, 1043.

© Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das mit diesen genannten Lösungsmitteln verdünnt ist, langsam unter guter Kühlung zufließen und trennt die ausfallenden Bromprodukte durch ihre verschiedene Löslichkeit in Petroläther, Aether, Benzol. Octobromide sind in allen der genannten Lösungsmittel unlöslich, Hexabromide sind benzollöslich, Tetrabromide benzol- und ätherlöslich, Dibromide schließlich in Benzol, Aether und Petroläther löslich. Durch die Halogenbestimmung und die Eigenschaften der aus den Bromiden durch Reduktion mit geraspeltem Zink in alkoholischer Lösung, wie es Bedford[1]) angibt, erhaltenen ungesättigten Fettsäuren kann man auf die Anwesenheit von einzelnen Individuen schließen.

Was die Oxydationsprodukte der ungesättigten Fettsäuren betrifft, so beruht die Trennung der ungesättigten Fettsäuren mit ihrer Hilfe auch auf einer verschiedenen Löslichkeit derselben in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Oxydation wird im Prinzip nach Hazura[2]) ausgeführt, so daß man die mit Kalilauge stark übersättigte Fettsäurelösung mit der ca. 50 bis 100 fachen Menge kalten Wassers verdünnt und in dünnem Strahl eine 2%ige Kaliumpermanganatlösung solange unter kräftigem Rühren zufließen läßt, bis die Flüssigkeit dunkel (schwarzviolett) gefärbt erscheint. Der ausgeschiedene Braunstein wird dann durch schweflige Säure (erzeugt durch Zusatz von Natriumbisulfit und Schwefelsäure) entfernt. Die erhaltenen Oxysäuren werden durch Behandeln mit Aether, in welchem sich die Dioxystearinsäure löst, und durch Auskochen mit Wasser, in welchem sich die Sativinsäure löst, getrennt.

Diese allgemeine Arbeitsweise nimmt nur Rücksicht auf die in den Oelen häufig vorkommenden ungesättigten Säuren, sie nimmt keine Rücksicht auf die in manchen Oelen aufgefundenen ungesättigten Säuren, genannt seien nur z. B. Telfaira-, Chaumulgra-, Taririn-, Jecorinsäure, und auch die im Ricinusöl vorkommende Ricinolsäure. Doch wird es den damit Arbeitenden stets leicht gelingen, auch diese Säuren mit Hilfe der bereits bekannten Bromadditionsprodukte oder Hydroxyladditionsprodukte zu charakterisieren, da ja ein Oel in dem alle ungesättigten Fettsäuren vorkommen, bis jetzt nicht aufgefunden wurde.

---

[1]) Dissert. Halle 1906.
[2]) M. 1886. 216.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: 60

Autor(en)/Author(s): Beer

Artikel/Article: Ueber die Methoden zur Trennung der Fettsäuren 117-126