

Ueber Veränderung der Oelsäure bei jahrelangem Aufbewahren.

Von

Dr. med. et phil. Michael v. Sefkowski.

Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts in Berlin.

(Der Redaction zugegangen am 22. Juni 1898.)

In einer Abhandlung «Zur Kenntniss der Fettwachs-
bildung»¹⁾ macht Prof. E. Salkowski die Bemerkung, dass
die Oelsäure, wenn sie jahrelang aufbewahrt wird, sich theil-
weise in eine krystallinische Modification umwandle. Er hat
nämlich beobachtet, dass aus einer im Laboratorium seit
längerer Zeit (über 19 Jahre) aufbewahrten Oelsäure sich reich-
liche Mengen von Krystallen bei Zimmertemperatur ausschieden,
die auf Thonplatten abgesogen den Schmelzpunkt 48° zeigten.
Ein Theil derselben wurde in das Bleisalz übergeführt, dieses
mit Aether extrahirt und aus dem gebliebenen Bleisalze die
Säure regenerirt, die auch bei 48° schmolz.

Professor Salkowski hat die Güte gehabt, mir den ganzen
Vorrath dieser Säure — leider nur einige Gramm — zur
näheren Untersuchung zu überlassen, wofür ich ihm an dieser
Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen mir erlaube.
Die Untersuchung der erwähnten Säure erschien mir um so
mehr am Platze, als man dadurch zu einigen Aufschlüssen
über die Umwandlung der Oelsäure, und vielleicht auch der
Fette überhaupt, inwiefern sie Oelsäure enthalten, gelangen
könnte. Ueber diesen Gegenstand ist in der Litteratur sehr
wenig zu finden, nur Fahrion erwähnt, dass die Jodzahl der
Oelsäure bei langem Aufbewahren derselben sinkt, was er
durch die eingetretene Polymerisation erklärt.²⁾

1) Festschrift zu Virchow's Jubiläum 1891. S. 19.

2) Chem. Z. 1893. S. 434.

Die Säure bildete eine gelbliche, ziemlich harte, spröde krystallinische Masse, die bei 45—46° schmolz. 7,3930 gr. dieser Säure wurden in 50 ccm. Alkohol, der über Kalihydrat destillirt wurde, gelöst und mit der $\frac{1}{2}$ N-wässrigen Kalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein titirt. Die verbrauchte Menge der $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge betrug 51,3 ccm. und dieses entspricht der

Säurezahl 194,6.

I.

Zum Gemische wurden noch 30 ccm. Kalilauge zugesetzt, 15 Minuten gekocht und der Ueberschuss der Lauge mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure zurücktitirt. Die verbrauchte Menge der Salzsäure betrug 26 ccm., es wurden also 4 ccm. der Kalilauge zum Zersetzen der Ester bzw. der Anhydride verbraucht. Ich muss hier bemerken, dass die untersuchte Substanz vor dem Abwägen in Kalilauge gelöst, gekocht, mit Salzsäure ausgeschieden, mehrmals mit Wasser ausgekocht und schliesslich durch ein trockenes Filter warm filtrirt war; es ist also unmöglich, dass in der Substanz esterartige Verbindungen enthalten waren, man muss vielmehr die Gegenwart von lactonartigen Anhydriden annehmen. Der Menge von 4 ccm. Kalilauge entspricht die

constante Aetherzahl 16,5,

II.

somit ist die

constante Verseifungszahl 211,1.

III.

0,2368 gr. der Substanz wurden in 10 ccm. Chloroform gelöst, 25 ccm. alkoholische Jod-Sublimatlösung nach Gröbl zugesetzt und unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Andererseits wurde derselbe Versuch mit reinem Chloroform gemacht. In beiden Fällen wurde nach sechs Stunden Jod mit Natriumhyposulfitlösung, von der 15,8 ccm. 0,2 gr. J. entsprachen, zurücktitirt. Es wurden für die Substanzlösung 36,7 ccm., für die Kontrollprobe mit reinem Chloroform 42,1 ccm. der Hyposulfitlösung verbraucht. Die Differenz ergab 0,0683 gr. J auf 0,2368 gr. Substanz und entspricht somit der

Jodzahl 28,89.

IV.

Weiterhin wurden ca. 5 gr. Substanz mit der dreifachen Menge von Acetylanhydrid eine halbe Stunde am Rückfluss-

kühler gekocht, das Produkt in viel Wasser gegossen und dreimal mit destillirtem Wasser tüchtig ausgekocht. 2,7276 gr. der acetylrten, heiss filtrirten Säure wurden in Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein titirt. Zur Sättigung wurden 17 ccm. der $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge verbraucht, was der

Acetylsäurezahl 175 V.

entspricht. Bei dem Kochen mit Ueberschuss und Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ N-Salzsäure wurden noch 5,3 ccm. $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge verbraucht. Diese Menge entspricht der

Acethylätherzahl 54,5. VI.

Um zu entscheiden, ob die Acethylätherzahl schlechthin dem Acetyl entspricht, also Acetylzahl ist, wurde das Gemenge im Wasserbade von Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und nach Lewkowitsch¹⁾ aus einem Kolben destillirt. Das Destillat in der Menge von 330 ccm. gesammelt erschien trübe und auf seiner Oberfläche schwammen zahlreiche Oeltropfen, die krystallinisch erstarrten und den Schmelzpunkt 41—43 zeigten. Das Destillat wurde filtrirt und das klare Filtrat titirt. Es wurden 0,6 ccm. $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge auf 300 ccm. des Filtrates verbraucht entsprechend der wahren

Acetylzahl 6,7. VII.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass durch das Acetyliren überhaupt keine Essigsäure gebunden wurde, um so mehr, als die verbrauchte Menge der $\frac{1}{2}$ N-Kalilauge und 0,6 ccm. auf 2,7276 gr. der acetylrten Substanz betrug. Diese kleine Menge der Kalilauge könnte wohl auf flüchtige und wasserlösliche Verunreinigungen zurückgeführt und somit in der Rechnung vernachlässigt werden. Es ist anzunehmen, dass durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrides nur die Anhydrisirung der Säure stattgefunden hat.

Die Jodzahl der untersuchten Säure ergibt den Gehalt an der freien oder polymerisirten Oelsäure gleich 32,07%.

Die constante Aetherzahl weist auf das Vorhandensein

1) Benedikt, Anal. d. Fette. III. Aufl. S. 148.

der verseifbaren Anhydride, ihre Menge als Stearolacton berechnet betrug 8,3%.

Die Acetylätherzahl entsprach dem Gehalte von 27,39% Stearolacton, es wurden also 19,09% des Stearolactons durch Acetyliren neugebildet. Man kann aus dieser Zahl die Menge der in der untersuchten Substanz vorkommenden Oxystearinsäure berechnen. Es sei:

L der Procentgehalt an Lacton in der acetylrten Säure.

V die Menge desselben berechnet auf die ursprüngliche Säure.

ξ der Verlust an Wasser bei dem Uebergehen der Oxysäure in Lacton.

α die Molekulargrösse der Oxysäure.

β die Molekulargrösse des Lactons.

z der Procentgehalt an Oxysäure in der untersuchten Substanz.

Aus $100 + \xi$ Theilen der Substanz bilden sich 100 Theile der acetylrten Substanz, es folgt also:

$$V : L = 100 : 100 + \xi$$

$$V = \frac{100 L}{100 + \xi} \quad \text{I.}$$

Da aus einem Molekül Oxysäure ein Molekül Lacton unter Austritt von einem Molekül Wasser entsteht, ist:

$$\xi : L = 18 : \beta$$

$$\xi = \frac{18 L}{\beta} \quad \text{II.}$$

Ferner ist:

$$x : V = \alpha : \beta$$

$$x = \frac{V \cdot \alpha}{\beta} \quad \text{III.}$$

Setzt man in der Formel III. die entsprechenden Werthe von V und ξ, so erhält man:

$$x = \frac{100 \cdot L \cdot \alpha}{100 \beta + 18 L} \quad \text{IV.}$$

Wenn wir in unserem Falle annehmen, dass es eine Oxystearinsäure ist, die in Stearolacton übergeht, so ist α = 300 und β 282 und bei L = 19,09 ergibt sich der Gehalt an Oxystearinsäure gleich 20,6%.

Wenn wir die bisherigen Resultate zusammenstellen, ergibt sich der Gehalt der fraglichen Substanz an:

| | |
|---------------------------|-------|
| Oelsäure | 32,1% |
| Stearolacton | 8,3% |
| Oxystearinsäure | 20,6% |

Es bleibt somit ein Rest von 39,0%, der in den vorgeführten Reactionen keinen Antheil genommen hat. Um wenigstens einen Begriff von diesem Reste zu haben, wurde die untersuchte Säure der Elementaranalyse unterworfen.

0,2109 gr. Substanz ergaben 0,5713 gr. CO₂ und 0,2248 gr. H₂O oder:

73,88% C und 11,84% H.

Die bisher ermittelten Bestandtheile der untersuchten Substanz verlangen in Procenten:

| | C | H | O |
|---------------------------------|-------|------|------|
| 32,1% Oelsäure | 24,58 | 3,87 | 3,65 |
| 8,3% Stearolacton | 6,35 | 1,00 | 0,95 |
| 20,6% Oxystearinsäure | 14,83 | 2,47 | 3,30 |

Auf 39,07% des Restes bleiben somit 28,12% C, 4,50% H und 6,38% O, während 39,0% einer Oxystearinsäure 28,08% C, 4,68% H und 6,24% O verlangen. Die Analyse derselben Substanz, die aber aus den Rückständen der Säurezahlbestimmung erhalten und gereinigt wurde, ergab kleine Differenzen, nämlich:

0,2003 gr. Substanz ergaben 0,5466 gr. CO₂ und 0,2171 gr. H₂O, berechnet auf 39,0% des Restes 28,66% C, 4,70% H und 5,64% O.

Man kann annehmen, dass dieser Rest aus Oxystearinsäure besteht, die der Anhydridbildung bzw. Acetylisirung entgangen, die aber mit kleinen Mengen Säuren von einer anderen Zusammensetzung verunreinigt ist. Auf diese letzte Thatsache deutet auch die zu hoch gefundene Säure- bzw. Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl der untersuchten Substanz betrug 211,1 dabei:

| | | |
|-------------------------|-----------|---------------|
| 0,321 gr. Oelsäure | verlangen | 63,8 mgr. KHO |
| 0,083 » Stearolacton | » | 16,5 » |
| 0,206 » Oxystearinsäure | » | 38,5 » |
| 0,390 » des Restes | » | 92,3 » |

während 0,39 gr. Oxystearinsäure mit 72,9 mgr. KHO gesättigt werden.

Der unmittelbare Nachweis der sich vorfindenden Oxystearinsäure und Stearolactons war für mich unmöglich wegen unzureichender Menge an Substanz, ich kann nur hinzufügen, dass ich aus der acetylrten Säure, die genau mit Kalilauge neutralisirt wurde, mit Petroleumäther eine sehr kleine Menge krystallinischer Substanz erhalten habe, die bei 42—44° schmolz und vielleicht mit dem unreinen Stearolacton identisch war.

Man kann sich vorstellen, dass die Oelsäure zunächst in ein Lacton übergeht, was wohl theoretisch möglich ist nach der Gleichung:



Das so gebildete Lacton kann unter Aufnahme von Wasser in die entsprechende Oxysäure übergehen. Die Thatsache, dass ein Theil der Oxysäure der Einwirkung des Essigsäureanhydrides entgeht, kann man so erklären, dass bei der Acetylrung die ganze Menge der Oxysäure in Lacton übergeht, dass aber bei dem nachträglichen energischen Auskochen mit Wasser, was unbedingt nothwendig ist, um letzte Spuren der Essigsäure zu entfernen, die Oxysäure sich zurückbildet. Möge die theoretische Betrachtung auch unrichtig sein, so ist es doch eine Thatsache, dass die Oelsäure bei dem langjährigen Aufbewahren sich spontan unter Aufnahme von Sauerstoff bzw. Wasser in eine sauerstoffreichere Verbindung umwandelt.