

Beiträge zur Kenntnis einiger pflanzlicher und tierischer Fette und Wachsarten.

I. Mitteilung.

Über das Fett der Reiskleie.

Von

Albert B. Weinhausen.

(Aus dem Agrikulturchemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

(Der Redaktion zugegangen am 11. Juni 1917.)

Bei den pflanzenchemischen Untersuchungen im hiesigen Laboratorium wurden verschiedentlich Ätherextrakte gewonnen, über deren Zusammensetzung bisher Angaben fehlen. Es schien daher angezeigt, solche Gemische einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Im Nachstehenden mache ich eine kurze Mitteilung über die ätherlöslichen Bestandteile der Reiskleie.

Zwecks quantitativer Bestimmung des Fettgehaltes (Gesamtätherextrakt) wurden 36,90 g der lufttrockenen Reiskleie mit Äther extrahiert und zwar erst kalt durch einfaches Stehen mit Äther, und dann heiß in üblicher Weise im Soxhlet. Die kalte Extraktion ergab 1,02 g, d. h. 2,74% Rückstand; die Extraktion in der Wärme 3,02 g, d. h. 8,20%. Insgesamt somit 10,94% Ätherextrakt. Es ist auffällig, daß kalter Äther aus der Reiskleie verhältnismäßig wenig extrahiert.

Ferner wurden 58 g bei 100° getrockneter Reiskleie zwecks Bestimmung der ätherlöslichen und der alkohollöslichen Phosphatide mit trockenem Äther und dann mit absolutem Alkohol extrahiert, und die Rückstände dieser Extraktionen nach dem Verbrennen mit Soda-Salpeter mittels Ammonmolybdat geprüft. In dem ätherlöslichen Anteil war kein Phosphor vorhanden. In dem Rückstand der Alkoholextraktion (2,13 g einer sirupartigen Masse) waren nur Spuren von Phosphor enthalten.

Es wurden nun 1500 g Reiskleie im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb ein durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbtes flüssiges Öl, welches geringe Mengen eines festen körnigen Fettes enthielt. Nach vierwöchentlichem Stehen wurde die gesamte Menge, teils durch Filtration und teils durch Aufstreichen auf Tonteller und nachträgliche Extraktion des Tones mit Äther, in den flüssigen Anteil «Öl» und den festen Anteil «Fett» getrennt.

A.: Das Öl.

Das durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbte Öl zeigte starke Cholesterinreaktion. 90 g des Öles wurden mit Natriumalkoholat (Ritter, Diese Zeitschr., Bd. 34, S. 456) verseift und die getrockneten Seifen mit Äther extrahiert. Es ist beachtenswert, daß bei dieser Operation das gewöhnlich hier auftretende Glycerin nicht beobachtet wurde. Eine ganz geringe Ausscheidung im Äther ergab abfiltriert ca. 0,3 g verharzte Masse, welche weder die Cholesterin- noch die Glycerinreaktion gab.

Das Phytosterin.

Der gelbliche Ätherextrakt hinterließ als Rückstand 4,75 g, d. h. 5,30 % einer gelblichen Masse, das Phytosterin. Dieses wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und so in der Form von langgestreckten, teils schuppenartig aufeinander gelagerten dünnen Plättchen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 131—133°. ¹⁾ Mit einem aus Weizenkeimlingen erhaltenen Phytosterin verglichen zeigte sich die hier erhaltene Verbindung hinsichtlich Schmelzpunkt, Krystallform usw. vollkommen identisch. Die Verbindung gab die Cholesterinreaktionen, sowohl nach Liebermann wie nach Hager-Salkowski. ²⁾

¹⁾ Sitosterin, 136—137°, Abderhalden, Hd. Lex. III, S. 302. Phytosterin, 132—133°.

²⁾ Hager-Salkowski, Z. anal., Bd. 11, S. 44 und Bd. 26, S. 568. Nachgeprüft verlief diese Reaktion bei Phytosterin aus Weizen, bei Cholesterin, bei Stearinsäure- und Palmitinsäure-Phytosterylester positiv; hingegen dieselbe bei Benzoesäure-Phytosterylester versagte.

Das Drehungsvermögen des erhaltenen Phytosterins wurde bestimmt. Eine Chloroformlösung, enthaltend 2,583 g in 100 ccm, gab im 200 mm-Rohr durchschnittlich $-1,27^{\circ}$, also $[\alpha]_D = 24,62^{\circ}$. Von anderer Seite (Dr. J. Keller)¹⁾ wurde auch schon die Drehung des Phytosterins aus Reiskleie in Chloroform als $-25,00^{\circ}$ und $-25,37^{\circ}$ bestimmt. Sitosterin aus Weizen (Abderhalden, l. c.) zeigt in Äther $-26,71^{\circ}$.

Ferner wurde die Aufnahmefähigkeit des erhaltenen Phytosterins für Jod nach der Hüblschen Methode bestimmt. Die benutzte Jod-Quecksilberchloridlösung enthielt im Kubikzentimeter 0,01626 g Jod. Es zeigte sich, daß 1 ccm der zur Titration benutzten Hyposulfitlösung 1,90 ccm der Jodlösung entsprach. 0,8025 g Phytosterin wurde mit 80 ccm der Jodlösung 12 Stunden in Reaktion gelassen. Die Rücktitration zeigte, daß 63,66 ccm Jodlösung (entsprechend 1,0351 g Jod) verbraucht worden waren. Dieses entspricht einer Aufnahme von 128,97% Jod durch das Phytosterin oder, für $C_{27}H_{46}O$ berechnet, einer Addition von 4 Jod pro Molekül. Dieser Befund spricht für das Vorhandensein von zwei olefinartigen Bindungen im Phytosterin, was Windaus und Hauth (Bd. 40, S. 3686), obwohl ohne Beleg, vermuteten. Fernerhin wurde der Versuch gemacht, das Jodadditionsprodukt zu isolieren, doch wie auch schon bei Anwendung des Hüblschen Verfahrens auf ungesättigte Säuren gefunden wurde,²⁾ gelang diese Isolierung auch hier nicht. Der beim Verdunsten der Lösung erhaltene Rückstand wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Die Substanz enthielt kein Jod, gab die Cholesterinreaktion, schmolz bei 131—133° und erwies sich somit als Phytosterin.

Um die Fettsäuren zu identifizieren, wurden die Seifen nunmehr durch Schwefelsäure zerlegt. Es wurden so ca. 82 g Fettsäuren erhalten, welche eine grüngefärbte Flüssigkeit darstellten. Ein Teil dieser Säuren wurde aus alkoholischer Lösung mittels Bleiacetat als Bleisalze gefällt, welche eine grüne verschmierte Masse darstellten. Die Bleisalze wurden sodann in heißem Äther gelöst. Die filtrierte Lösung schied beim Erkalten

¹⁾ In unserem Laboratorium.

²⁾ Liebermann und Sachse, B. 24, S. 4117 (1891).

einen Teil der Salze feinkrystallinisch weiß wieder aus, während der Rest in Lösung blieb.

Feste Fettsäuren.

Die abfiltrierten ätherunlöslichen Bleisalze wurden durch Schwefelsäure zerlegt, und die Säuren ausgeäthert. Die ätherische Extraktion ergab als Rückstand ca. 10,4 g einer festen Säure, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde und in der Form von sehr feinen konzentrisch vereinigten Nadelchen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 60°. Das Calciumsalz der Säure wurde durch Fällung mittels Calciumacetat in alkoholischer Lösung hergestellt und wurde rein weiß feinkrystallinisch erhalten.

0,1739 g (100° getrocknet)	gab 0,0176 g CaO
0,1558 „	„ 0,0157 „ CaO.
Gefunden:	7,23 %; 7,20 % Ca
Berechnet $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$:	7,28 % Ca.

Wie die Bestimmung zeigt, lag Palmitinsäure vor. In Anbetracht des Schmelzp. 60° (reine Palmitinsäure = 62°) ist es möglich, daß der Substanz Spuren von einer anderen Säure beigemischt waren.

Flüssige Fettsäuren.

Die in Äther löslichen Bleisalze wurden gleichfalls durch Schwefelsäure zerlegt. Nach teilweiser Entfärbung mittels Tierkohle hinterließ der ätherische Auszug die Säuren als eine grünliche Flüssigkeit. Es wurden ca. 19,4 g erhalten. Auch bei längerem Stehen blieben diese Säuren ohne feste Ausscheidung.

Anscheinend bestand dieses Produkt fast ausschließlich aus Ölsäure. Ein Teil wurde in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Wasserstoff und fein verteiltem Platin reduziert. Von 2,5 g Säure wurde die berechnete Menge (190,4 ccm) Wasserstoff, um von Ölsäure auf Stearinsäure zu kommen, innerhalb 5 Minuten aufgenommen, worauf die Absorption aufhörte. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte das Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt 70° und erwies sich in jeder Hinsicht als mit Stearinsäure identisch.

Ein anderer Teil der flüssigen Säure wurde in alkoholischer Lösung mit Bromlösung versetzt. Es fiel sofort das Dibromid der Ölsäure als schweres braunes Öl zu Boden.

Das Calciumsalz der Säure wurde durch Lösen in überschüssigem Ammoniak und Ausfällung mit CaCl_2 als eine durch Farbstoffe grünlich gefärbte körnige Masse erhalten. Die Analysenbefunde stimmen für Ölsäure.

0,2829 g (100° getrocknet)	gaben	0,0264 g	CaO
0,3386 „	„	0,0306 „	CaO
Gefunden:		6,67 %; 6,47 %	Ca.
Berechnet	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Ca}$:	6,65 %	

Das Baryumsalz wurde analog dem Calciumsalz hergestellt und auch als verfärbte körnige Masse erhalten. Beim vakuumtrockenen Salz stimmt der Befund an Baryum mit einiger Genauigkeit für das ölsaure Salz. Als Eigentümlichkeit wurde bemerkt, daß das Baryumsalz zum Unterschiede vom Calciumsalz beim Versuch, es bei 110—120° zu trocknen, jeweils eine Gewichtszunahme von ca. 1,5—2 % erfuhr.

0,2176 g	wurden schwerer um	0,0032 g	und gaben	0,0605 g	BaCO_3
0,3237 „	„	0,0062 „	„	0,0900 „	
0,2806 „	„	0,0043 „			
Gefunden:		19,35 %; 19,37 %	Ba		
		1,47 %; 1,91 %; 1,55 %	Gewichtszunahme.		
Berechnet	$(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Ba}$:	19,64 %	Ba.		

B: Das Fett.

Das Fett konnte durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein weiß erhalten werden. Es fiel sehr feinkrystallinisch aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 60—63° bestimmt; der Erstarrungspunkt bei 55°. Es wurden von dem Fett 32 g nach Ritter mit Natriumalkoholat verseift, und die getrockneten Seifen mit Äther extrahiert. Das gewöhnlich bei dieser Operation auftretende Glycerin konnte auch hier wieder nicht beobachtet werden, und blieb der Äther, obwohl gelblich gefärbt, gänzlich ungetrübt.

Das Phytosterin.

Der Ätherextrakt hinterließ einen gelblichen wachsartigen Rückstand, welcher starke Cholesterinreaktion zeigte. Durch

wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohl wurde dieses Phytosterin von einer in Alkohol viel schwerer löslichen beigemengten Verbindung getrennt. Somit hinterblieben 1,5 g, d. h. 4,7% eines Phytosterins, welches sich in jeder Hinsicht mit dem aus dem flüssigen «Öle» isolierten Phytosterin identisch erwies. Durch den großen Löslichkeitsunterschied ließ sich die dem Phytosterin beigemengte Verbindung gut abtrennen. Letzgenannte Verbindung erwies sich als ein Kohlenwasserstoff.

Der Kohlenwasserstoff.

Von dem aus dem Phytosterin isolierten Kohlenwasserstoff wurden 0,18 g erhalten. Auf 32 g Fett berechnet, etwa 0,5%. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und erscheint, aus demselben umkrystallisiert, beim Erkalten als gelatinartige Masse. Nach dem Filtrieren auf Ton getrocknet, stellt dieselbe eine wachsartige, weiße zähe Haut dar. In Äther ist die Substanz leichter löslich als in Alkohol; in Chloroform wiederum leichter löslich; in Wasser ganz unlöslich. Aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert, wurde der Kohlenwasserstoff jeweils nur feinkrystallinisch erhalten. Krystallformen waren nie erkennbar. Die Verbindung gibt keine der Cholesterinreaktionen. Der Schmelzpunkt wurde bei 79,5—80,5° gefunden. Weder alkoholische Jodlösung noch ätherische Bromlösung wurde durch die Substanz entfärbt. Mit Pikrinsäure wurde in ätherischer Lösung keine Verbindung erhalten. Stickstoff war darin nicht vorhanden.

0,003590 g gaben 0,004770 g H₂O und 0,011470 g CO₂

0,002940 » » 0,003930 g H₂O » 0,009390 » CO₂.

Gefunden: 87,14% ; 87,11% C

14,86% ; 14,91% H

Berechnet C₂₇H₄₈: 87,16% C

13,08% H.

Der hier isolierte Kohlenwasserstoff, welcher anscheinend zum Phytosterin in enger chemischer Beziehung steht, zeigt große Ähnlichkeit mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, C₂₇H₄₈. So mit dem «Dihydrophytosten»,¹⁾ welches durch reduzierende Einwirkungen auf Umwegen aus dem Phytosterin der Calabar-

¹⁾ A. Windaus und A. Hauth, B. 40, S. 3684 (1907).

bohne hergestellt wurde. Mit der Ausnahme, daß «Dihydrophytosten» ungesättigt ist und in feinen Täfelchen krystallisierte, schien vollkommene Identität zu bestehen, wie z. B. hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit usw.

Ein weiterer Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{48}$, das « β -Cholestan»,¹⁾ welches durch Reduktion des Cholesterins bzw. des « β -Cholestylchlorids» hergestellt wurde, schmilzt auch bei 80° und unterscheidet sich von dem «Dihydrophytosten» von Windaus dadurch, daß er gesättigt (l. c., S. 544). Leider fehlen genügend Angaben für einen genaueren Vergleich mit dem hier aus dem Reis isolierten Kohlenwasserstoff.

Daß der aufgefundenene Kohlenwasserstoff schon vorhanden gewesen sein muß und nicht etwa durch die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das Phytosterin entstand, geht hervor, erstens aus der Tatsache, daß derselbe nur im «Fett», aber nicht im «Öl» vorhanden war, obwohl in beiden Fällen dieselbe Natriumalkoholateinwirkung vorlag, und zweitens aus der Tatsache, daß man bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phytosterin²⁾ keinen Kohlenwasserstoff, sondern nur ein Umlagerungsprodukt, $C_{27}H_{46}O$ (Pseudophytosterin), erhält. In diesem Zusammenhang sei ferner erwähnt, daß Diels und Linn³⁾ nach 6—7 stündiger Einwirkung von Natriumäthylat auf Cholesterin bei 150° im Rohr die gesamte Menge des Cholesterins unverändert zurück erhielten. Das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffs dieser Art in der Reiskleie ist nicht verwunderlich, denn ähnliche Kohlenwasserstoffe wurden schon oft aus Pflanzen isoliert.⁴⁾ So z. B. Kohlenwasserstoffe $C_{27}H_{56}$. Es wäre auch gut denkbar, daß man in der Pflanze einen chemisch dem Phytosterin nahestehenden Kohlenwasserstoff vorfindet, da ganz ähnliche oder identische Kohlenwasserstoffe aus dem Phytosterin durch gewisse chemische Einwirkungen außerhalb der Pflanze erzielt werden können.⁵⁾

¹⁾ O. Diels und K. Linn, B. 41, S. 548.

²⁾ A. Windaus und A. Hauth, B. 40, S. 3685.

³⁾ B. 41, S. 549.

⁴⁾ T. Klobb, C. 1910, I, S. 364; II, S. 1934; Power and Solway, Am. J. Pharm., Bd. 83, 1—14, C. 1911, I, S. 744; R. Erdmann, B. 32, S. 1214.

⁵⁾ Es sei hier ferner auf eine analoge Beziehung hingewiesen, welche zwischen Xanthophyll, $C_{40}H_{56}O_2$ und Carotin, $C_{40}H_{56}$, besteht.

Die Fettsäuren.

Nunmehr wurden die Natriumseifen durch Schwefelsäure zerlegt. Beim Erkalten bilden dieselben einen festen Kuchen von ca. 29 g. Ein Teil dieser Säuren wurde aus alkoholischer Lösung mittels Bleiacetat als rein weißes krystallinisches Bleisalz gefällt. Diese Bleisalze wurden bei 80° getrocknet und dann mit Äther extrahiert. Die Gesamtmenge blieb ungelöst und wurde in Wasser suspendiert mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Die getrocknete Fällung wurde mit Äther extrahiert und hinterließ diese ätherische Lösung, 10,5 g eines festen weißen Rückstandes. Die erhaltene Fettsäure zeigte gereinigt den Schmelzpunkt 60° und erwies sich in jeder Hinsicht mit der aus dem «Öl» erhaltenen Palmitinsäure identisch. Analog dem genannten Fall wurde auch hier das Calciumsalz hergestellt.

0,1962 g (100° trocken)	gaben	0,0200 g CaO
0,1810 » (100° »)	»	0,0180 » CaO
Gefunden:		7,28 %/o, 7,11 %/o Ca
Berechnet	(C ₁₆ H ₃₁ O ₂) ₂ Ca:	7,28 %/o Ca.

Zusammenfassung.

Die Reiskleie ergab 10,94% Ätherextrakt, welcher seinerseits zu ca. 73% flüssigem «Öl» und ca. 27% festem «Fett» getrennt wurde. Die Reiskleie enthielt absolut keine ätherlöslichen, und nur Spuren von alkohollöslichen Phosphorverbindungen.

Das Öl ergab 5,3% Phytosterin und 91,1% Fettsäuren, welche ihrerseits zu 31,8% Palmitinsäure und 59,3% Ölsäure getrennt wurden. Glycerin konnte in der Differenz (Verlust) nicht nachgewiesen werden.

Aus dem Fett wurden, wie bemerkt, erhalten 4,7% Phytosterin und etwa 0,5% eines zum Phytosterin in chemischer Beziehung stehenden Kohlenwasserstoffs. Ferner wurden daraus erhalten 90,6% Fettsäuren; annähernd ausschließlich Palmitinsäure. Wie beim Öl, so konnte auch hier Glycerin weder bemerkt noch nachgewiesen werden.