Über die Bestandteile tierischer Fette

von

Dr. J. Klimont.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1912.)

Aus Untersuchungen von Pflanzenfetten, welche ich in früheren Abhandlungen veröffentlichte,¹ geht hervor, daß sich aus diesen Fetten verschiedenartige, bestimmte Glyceride isolieren und kennzeichnen lassen. Desgleichen wurden von mir und E. Meisel bereits Tierfette in derselben Richtung mit dem gleichen Resultate untersucht.²

Ich habe nunmehr die weitere Untersuchung von Tierfetten aufgenommen, um zweierlei Ziele damit zu verfolgen. Einerseits um die natürlich vorkommenden Glyceride auch fernerhin festzustellen, anderseits um zu ermitteln, ob und inwieweit sich die Verschiedenheit der Fettzusammensetzung innerhalb der Art, der Gattung und Familie auf nur nebensächliche Bestandteile der Fette oder auch auf die festen Glyceride selbst erstreckt. In kurzer Reihenfolge werde ich vorerst die Untersuchungsergebnisse über das Fett von *lepus vulgaris*, *lepus cuniculus*, *cervus Elaphus*, *sus scrofa* und *equus* L. auseinandersetzen.

I. Das Fett von *lepus vulgaris*.

Dieses Fett, von welchem erhebliche Mengen von Herrn Dr. E. Meisel zur Verfügung gestellt wurden, stellt eine

¹ Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, mathem.-naturw. Klasse Bd. CX, Abt. II b; Bd. CXII, Abt. II b; Bd. CXIII, Abt. II b; Bd. CXIV, Abt. II b.

² Ibid. Bd. CXVIII, Abt. II b.

schmutziggelbe, mit weißen Partikeln durchsetzte, bei Zimmertemperatur halbweiche Masse vor.

Die Untersuchung auf die Konstanten ergab folgendes Resultat:

Dichte (50° C).....	0·9134
Säurezahl (mg KOH pro g)	15·3
Verseifungszahl.....	204·9
Jodzahl.....	107·0
Schmelzpunkt nach Pohl zirka	35° C
Erstarrungspunkt	29° C

Über das Hasenfett liegen in der Literatur nur zwei Angaben vor, nämlich diejenige von Amthor und Zink¹ und von Drumel². Die von Amthor und Zink ermittelten Zahlen waren folgende:

Dichte (15° C).....	0·9349
Säurezahl: 2·73, nach 6 Monaten.....	8
Verseifungszahl.....	200·9
Jodzahl.....	102·2

Drumel fand:

Dichte (100° C).....	0·861
Schmelzpunkt	44 bis 46° C
Erstarrungspunkt	28 bis 30° C.

Mit Ausnahme der Säurezahl, welche übrigens von der Gewinnungsmethode des Rohmaterials beeinflusst sein kann, erweisen sich die Werte genügend übereinstimmend. Da es mir bei der vorliegenden Untersuchung hauptsächlich darum zu tun war, die im Gesamtfette vorkommenden festen Fettsäureglyceride zu ermitteln, mußte zunächst eine Abscheidung der festen von den flüssigen Bestandteilen bewirkt werden.

¹ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1897, p. 8.

² Lewkowitsch, Anal. d. Fette III, p. 346.

Das Fett wurde behufs vollständiger Befreiung von den anhaftenden Muskel- und Blutteilchen in der Wärme filtriert, sodann einige Tage der Winterkälte ausgesetzt. Dabei schieden sich die festen Bestandteile ziemlich derb ab, so daß sie durch Absaugen vom flüssigen Anteile der Hauptsache nach getrennt werden konnten. Der flüssige Anteil wurde aufbewahrt, der feste Anteil weiter präpariert, indem er in der Wärme in Aceton gelöst und bei Zimmertemperatur auskrystallisieren gelassen wurde. Diese Operation wurde vorerst so lange wiederholt, bis die vom Lösungsmittel abgesaugte Krystallmasse sich fest anfühlte, hierauf unter Zusatz von ein wenig Chloroform nochmals so lange fortgesetzt, bis die entnommenen Proben bei Lufttrockenheit einen konstanten Schmelzpunkt ergaben.

1. bis 5. Krystallisation: undeutlicher Schmelzpunkt von 55 bis 60° C
6. Krystallisation 57 bis 61° C
7. » 59 bis 61·5° C
8. » 60 bis 61·5° C
9. » 61·5° C
10. » 61·5° C

Eine Bestimmung der Verseifungszahl, vorgenommen an der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte: 1·0200 g Substanz. Verbraucht 10·3 cm^3 alkohol. Kalilauge vom Titer: 1 cm^3 KOH entspricht 0·020588 g KOH.

Berechnet für	{ Tripalmitin ($C_{16}H_{31}O_2$) ₃ · C_3H_5 208·4
	{ Dipalmitinsäure-Stearinsäureglycerid ($C_{16}H_{31}O_2$) ₂ · $C_{18}H_{35}O_2$ · C_3H_5 201·4
Gefunden	 207·9

Demnach stimmt die gefundene Zahl auf den Wert von Tripalmitin, welches ich trotz der Schmelzpunktsdifferenz (61·5 statt 63) für vorhanden annehme und das jedenfalls den vorwiegenden Bestandteil ausmacht. Bei der Schwierigkeit der Trennung fester homologer Glyceride und der geringfügigen

Zahlendifferenz ist die Anwesenheit von stearinsäurehaltigen Glyceriden nicht ausgeschlossen.

Die Untersuchung der Fettsäuren dieses Glycerids bekräftigte ebenfalls die Annahme von Tripalmitin.

Die Substanz wurde verseift, in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Die durch darauffolgendes Kochen klar abgeschiedenen Fettsäuren wurden lediglich mit heißem Wasser gewaschen und hierauf erstarren gelassen. Lufttrocken ergaben sie bei der Untersuchung folgende Werte:

Schmelzpunkt der Fettsäuren (im Capillarrohr). 60°C

Säurezahl	{	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	218·8
		Gefunden	216·3

Demnach konnten die Fettsäuren mit der Palmitinsäure identifiziert werden.

Daß das Tripalmitin nicht allein den höchst schmelzen, sondern auch mindestens den überwiegenden Anteil der festen Bestandteile des Hasenfettes vorstellt, erhellt auch aus der Verseifungszahl des Rohfettes, welche, über 200 und unter 208 liegend, einer Zahl entspricht, die auf ein Gemenge von Tripalmitin mit Glyceriden ungesättigter, flüssiger und niedriger fester Fettsäuren schließen läßt, da letztere mit der Maximalverseifungszahl von 195, die Verseifungszahl 208 des Palmitins herabsetzt.

Auch der flüssige Anteil des Rohfettes wurde zur Untersuchung herangezogen. Die hohe Jodzahl des Rohfettes selbst läßt nämlich auf das Vorhandensein mehrfach ungesättigter Fettsäuren schließen, welche gegebenen Falles in Begleitung von Glyceriden der Ölsäurereihe auftreten konnten. Wenn gleich von vorneherein die Trennung der einfach ungesättigten von den mehrfach ungesättigten Fettsäuren nicht ins Auge gefaßt werden konnte, so mußte es doch gelingen, das gegenseitige quantitative Verhältnis zu ermitteln.

Der flüssige Anteil des Rohfettes ergab folgende Konstanten:

Dichte	0·9339
Säurezahl.....	10·7
Verseifungszahl.....	201·2
Jodzahl	123·8, 123·9

Die relativ hohe Verseifungszahl ließ darauf schließen, daß noch feste Bestandteile gelöst waren. Um sie abzuscheiden, wurde das Öl in eine Kältemischung gestellt und die herausfallenden Anteile abgesaugt. Dieser Prozeß war sehr langwierig. Außerdem wurde (wie sich später zeigte — nicht ohne Grund) eine Oxydation befürchtet. Daher wurde der ganze Anteil in Aceton, gemengt mit etwas Chloroform gelöst in die Kältemischung gestellt und durch Absaugen von den festen Anteilen befreit. Diese Operation wurde bis zur anscheinenden Reinheit des Filtrates fortgesetzt.

Nach dem Verjagen des Lösungsmittels ergab eine Untersuchung, daß die Jodzahl auf 118·9 gefallen war, ein Umstand, der zweifellos der beim Filtrieren und Absaugen vor sich gegangenen Oxydation zugeschrieben werden muß.

Das Öl wurde mit Kalilauge verseift, mit Essigsäure neutralisiert und hierauf die wässrige Lösung mit essigsaurem Blei gefällt, um die Bleisalze nach dem Verfahren von Muter und de Koningh¹ in der von Lewkowitsch modifizierten Methode durch Extraktion mittels Äther in das Salz der ungesättigten und gesättigten Fettsäuren zerlegen zu können.

Die durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzten flüssigen Fettsäuren ergaben bei der Analyse:

Neutralisationszahl.....	196·3
Jodzahl.....	132·5

Kurbastoff hat im Hasenfett die Anwesenheit von Linolensäure durch die Oxydation letzterer zu Sativinsäure nachgewiesen.² Ich richtete mein Augenmerk darauf, ob nicht etwa auch Linolensäure sich durch sein Hexabromid abscheiden lasse. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramme der flüssigen

¹ The Analyst, 1889, p. 61.

² Lewkowitsch, Anal. d. Fette II., p. 340.

Fettsäuren in Petroleumäther gelöst und Brom bis zur bleibenden Farbe unter Kühlung zugesetzt. Die Lösung trübte sich. In eine Kältemischung gestellt, schieden sich die Bromide dicht ab. Sie wurden erst durch Abgießen und Überschichtung mit Petroläther gereinigt, hierauf auf ein Filter gebracht und mit Petroläther nachgewaschen. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes an der lufttrockenen Substanz ergab 112° C. Da der Schmelzpunkt der Tetrabromstearinsäure bei 113 bis 114° C., derjenige der Hexabromstearinsäure bei 177° C. liegt, so können wesentliche Mengen von Linolensäure nicht vorhanden sein.