Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

68. Ueber die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes;

von

Eugen Ljubarsky.

Das Fett des kaspischen Seehundes, welches vom Handlungshause „Gebrüder S. und P. Kusnezow“ in Astrachan bezogen wurde, stellt eine röthliche Flüssigkeit von unangenehmem, thranigem Geruch dar. Bei der Aufbewahrung in offenen Gefässen oxydirt es sich unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs, bedeckt sich oberflächlich mit einer Haut, färbt sich dunkler und riecht noch widerlicher.

Nach dem Verseifen des Seehundsfettes mittelst alkoholischer Lösung von Kalihydrat und der Zerlegung der gebildeten Seife durch Schwefelsäure schwamm an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte. Ein Versuch, das Oel durch Destillation mit Wasserdämpfen von flüchtigen Fettsäuren zu befreien, gab ein negatives Resultat, womit die Anwesenheit derselben ausgeschlossen ist.

Das aus dem Fettsäuregemisch dargestellte Bleisalz wurde wiederholt mit Aether behandelt, bis letzteres Lösungsmittel beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand hinterliess. Nachdem die Bleisalze auf angeführte Weise in die in Aether löslichen und unlöslichen getrennt worden waren, wurden die einen wie die anderen mittelst Salzsäure zersetzt.

Die aus den in Aether unlöslichen Bleisalzen erhaltene Fettsäure schmolz im Capillarrohr nach vorheriger Reinigung durch Krystallisation aus alkoholischer Lösung bei 59° — 61° und erstarrte bei 58° — 56° ; durch wiederholte Umkrystallisation ging keine Aenderung im Schmelzpunkt vor sich.

Eine Analyse dieser Säure wurde nicht ausgeführt, aber der Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit des Bleisalzes derselben in Aether charakterisiren sie als Palmitinsäure.

In vorliegendem Versuche wurden 200 Grm. flüssiger und

40 Grm. fester Fettsäuren erhalten; mithin kommen auf die Gesamtmenge von 240 Grm. Fettsäuren ca. 17% feste und 83% flüssige Fettsäuren.

Zur Untersuchung der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren wurde die Methode der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung angewandt. Zur Oxydation wurden 32 Grm. flüssiger Fettsäuren mit 32 Grm. Kaliumpermanganat und 16 Grm. Kalihydrat, welche in ungefähr 3 Litern Wasser gelöst waren, versetzt.

Nachdem die Mischung von den Oxyden des Mangans durch Filtration befreit war, wurde Schwefelsäure zum Filtrat hinzugegeben. Das Oxydationsprodukt schied sich hierbei in Gestalt eines voluminösen, flockigen Niederschlags aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Befanden sich unter den durch Oxydation gebildeten Produkten Tetraoxysäuren, so mussten sich dieselben, wegen ihrer, wenn auch geringen Löslichkeit in Wasser, wenigstens zum Theil in der wässrigen Lösung befinden.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde das Filtrat von den abgeschiedenen Oxysäuren eingedampft, und der erhaltene Rückstand nach dem Auswaschen mit kleinen Mengen Wasser aus Alkohol umkrystallisirt. Derselbe gab bei der Bestimmung der Schmelztemperatur den Werth von 122°—125° und einen Erstarrungspunkt von 119°—115°; diese Daten entsprechen, wie weiter gezeigt werden soll, einem Gemenge von Dioxy-palmitinsäure und Dioxystearinsäure. Demgemäss sind im Seehundsfett keine Säuren der Leinölsäurereihe enthalten.

In Anbetracht der Unlöslichkeit der Dioxystearinsäure in heissem Wasser unterwarf ich die gesammte Menge der durch Abscheidung mittelst Schwefelsäure erhaltenen Oxysäuren zur Trennung der erstgenannten Säure von ihren niederen Homologen der Extraction mittelst heissem Wasser. Diese Operation wurde sechs- bis siebenmal wiederholt, wobei jedesmal mehr als 1 Grm. Oxysäure ausgezogen wurde.

Sowohl der durch Extraction erhaltene Theil, als auch der verbleibende Rückstand wiesen nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol folgende Schmelzpunkte auf:

1. bei 120°—125°, erstarrte bei 115°—110°; 2. bei 122° bis 126°, erstarrte bei 117°—114°.

Die Analyse der einen wie der anderen Portion gab folgendes Resultat:

- a) Analyse der in Wasser unlöslichen Oxysäure:
 1. 0,1320 Grm. derselben gaben 0,3270 Grm. CO_2 u. 0,1370 Grm. H_2O .
- b) Analyse der in Wasser löslichen Oxysäure:
 2. 0,1265 Grm. derselben gaben 0,3085 Grm. CO_2 u. 0,1300 Grm. H_2O .
 3. 0,2350 Grm. derselben gaben 0,5760 Grm. CO_2 u. 0,2445 Grm. H_2O .

Berechnet		Gefunden:		
für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$:	für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$:	1.	2.	3.
C 66,67	68,35	67,56	66,51	66,86 %
H 11,11	11,39	11,53	11,42	11,56 „

Die Analyse der ersteren Säure gab Zahlen, welche den zwischen Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure fallenden Werthen entsprechen; die Analysenwerthe der zweiten Säure kommen den für die Dioxypalmitinsäure berechneten Zahlen nahe. Aber die Analyse der Salze letzterer Säure gab wiederum Mittelzahlen, welche sich zwischen den für die Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure berechneten Werthen bewegen.

Das Kalksalz, welches durch Fällen des Natronsalzes mittelst Chlorcalcium erhalten wurde, gab folgendes Resultat:

0,4020 Grm. des bei 120° getrockn. Salzes gaben 0,0855 Grm. CaSO_4 .

Berechnet		Gefunden:
für $(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4)_2\text{Ca}$:	für $(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4)_2\text{Ca}$:	
Ca 6,51	5,97	6,25 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit Silbernitrat erhalten und gab nach dem Trocknen im Exsiccator folgende Werthe:

1. 0,3365 Grm. des Salzes gaben 0,0895 Grm. Ag.
2. 0,4530 Grm. des Salzes gaben 0,1195 Grm. Ag.

Berechnet		Gefunden:	
für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{Ag}$:	für $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{Ag}$:	1.	2.
Ag 27,34	25,53	26,69	26,38 %.

Hinsichtlich dessen, dass die angeführten Analysen stets Grössen aufwiesen, welche den Mittelzahlen zwischen Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure entsprechen, musste der Zweifel laut werden, ob nicht die erhaltene Säure eine Dioxymargarinsäure sei, da das Molekulargewicht derselben sich zwischen dem der beiden genannten Säuren befindet.

Eine derartige Voraussetzung wird auch durch die Schmelzpunkte der erhaltenen Säuren gestützt, welche ebenfalls Mittelwerthe der Schmelzpunkte bezeichneter Säuren aufwiesen. Um dieser Frage näher zu treten, wiederholte ich auf's Neue den Oxydationsversuch und zog die Oxydationsprodukte so lange mit heissem Wasser aus, als noch ein darin unlöslicher Rückstand hinterblieb.

Es erwies sich aber, dass durch hinreichend langes Extrahiren eine vollständige Lösung der gesammten Substanz ohne Hinterlassung eines Rückstandes erzielt wird. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Alkohol, welchem eine kleine Menge Essigsäure zugefügt war, stellte die durch Wasser extrahirte Säure kleine, glänzende Schuppen dar, die einen Schmelzpunkt von 124° — 125° besaßen und plötzlich in ihrer ganzen Masse bei 120° erstarrten; eine weitere Umkrystallisation veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Es musste somit vorausgesetzt werden, dass die Substanz vollkommen einheitlich war, und in Wirklichkeit entsprachen die Analysen genau den Zahlen für Dioxymargarinsäure. Die Analysenresultate der Säure und einiger ihrer Salze sind folgende:

1. 0,1575 Grm. der Säure gaben 0,3900 Grm. CO_2 u. 0,1615 Grm. H_2O .
2. 0,1385 Grm. der Säure gaben 0,3430 Grm. CO_2 u. 0,1415 Grm. H_2O .

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4$:	1.	2.
C	67,55	67,53	67,54 %
H	11,26	11,39	11,35 „

Das Natronsalz, welches durch Sättigung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat erhalten wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,6295 Grm. des Salzes gaben 0,1440 Grm. Na_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{Na}$:	Gefunden:
Na	7,09	7,41 %

Das Baryumsalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit Chlorbaryum erhalten und gab nach dem Trocknen bei 120° folgende Werthe:

0,4155 Grm. des Salzes lieferten 0,1310 Grm. BaSO_4 .

	Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O}_4)_2\text{Ba}$:	Gefunden:
Ba	18,54	18,53 %

Das Silbersalz resultirte durch Fällen des Natronsalses mittelst Silbernitrat und gab nach dem Trocknen im Exsiccator folgendes Resultat:

0,6615 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1740 Grm. Ag.		
Berechnet für $C_{17}H_{33}O_4Ag$:		
Ag	26,40	Gefunden: 26,30 %.

Diese Daten liessen den Schluss ziehen, dass der flüssige Theil des Seehundsfettes fast ganz aus dem Glyceride einer Säure der Oelsäurereihe mit 17 Kohlenstoffatomen im Molekül, die der Margarinsäure entspricht und die Zusammensetzung $C_{17}H_{32}O_2$ besitzt, besteht.

Aber der Versuch, aus der eben beschriebenen Dioxysäure die entsprechende Säure der Fettsäurereihe von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ zu erhalten, führte zu ganz unerwarteten Resultaten.

Die als Dioxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_4$ bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 124° — 125° und Erstarrungspunkt 120° musste in die zu erwartende Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{34}O_2$ durch Einwirkung von Phosphorjodid bei Gegenwart von Wasser und darauffolgende Reduction des gebildeten Fettsäurejodids mit Zink und Salzsäure übergeführt werden.

Das erhaltene Reductionsprodukt schmolz bei $58,5^{\circ}$ — $59,5^{\circ}$ und erstarrte bei 57° — 56° , änderte aber bei jedesmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol seinen Schmelzpunkt. Als die Schmelztemperatur des Produkts bei 63° — 64° und der Erstarrungspunkt bei 60° — 59° constant blieb, wurde die erhaltene Säure in das Natronsalz verwandelt und letzteres durch Umkrystallisation aus Alkohol in zwei Fractionen zerlegt: a) der aus der alkoholischen Lösung krystallisirende Theil und b) der aus der Mutterlauge nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Antheil.

Aus einem Theil der einen wie der anderen Fraction wurde das Silbersalz dargestellt, welches der Analyse unterworfen wurde.

Analyse des Silbersalzes der Fraction a):	
0,6680 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1845 Grm. Ag.	
Analyse des Silbersalzes der Fraction b):	
0,4540 Grm. des Salzes gaben 0,1315 Grm. Ag.	

24 Ljubarsky: Ueb. d. flüss. Fettsäuren d. Seehundsfettes.

	Berechnet			Gefunden:	
	für $C_{18}H_{35}O_2Ag$:	$C_{17}H_{33}O_2Ag$:	$C_{16}H_{31}O_2Ag$:	a)	b)
Ag	27,62	28,64	29,75	27,62	28,96 %.

Aus beiden Fractionen der Natronsalze wurden die freien Säuren dargestellt, wobei die aus der ersten Fraction erhaltene Säure bei $69,7^{\circ}$ — 71° schmolz und bei $65,5^{\circ}$ — $64,5^{\circ}$ erstarrte. Die Säure der zweiten Fraction schmolz bei 57° — 59° und erstarrte bei 54° — 53° .

Bei der Analyse dieser Säuren wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,2295 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. $69,5^{\circ}$ — 71° gaben 0,6390 Grm. CO_2 und 0,2595 Grm. H_2O .

2. 0,1540 Grm. der Säure mit dem Schmelzp. 57° — 59° gaben 0,4255 Grm. CO_2 und 0,1755 Grm. H_2O .

	Berechnet			Gefunden:	
	für $C_{18}H_{36}O_2$:	$C_{17}H_{34}O_2$:	$C_{16}H_{32}O_2$:	1.	2.
C	76,06	75,56	75,00	75,94	75,86 %
H	12,68	12,59	12,50	12,56	12,66 „.

Die angeführten Untersuchungsergebnisse wiesen direct darauf hin, dass die vorausgesetzte Dioxymargarinsäure aus einer Verbindung der nächsten ihrer Homologen, des niederen und höheren, besteht. Sowohl die Schmelztemperatur, als auch die Analyse der Säure, welche der aus alkoholischer Lösung krystallisirten Fraction des Natronsalzes entsprach, geben die Gewissheit, dass hier reine Stearinsäure vorliegt; damit stimmt auch die Analyse des Silbersalzes a) überein. Was die in der alkoholischen Mutterlauge als Natronsalz verbliebene Säure anbetrifft, so wird es nicht unbegründet sein, vorauszusetzen, dass hier, obgleich die analytischen Daten der Margarinsäure nahe kommen, ein Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure vorliegt, deren gegenseitiges Mengenverhältniss zufällig der Zusammensetzung der Margarinsäure entspricht.

Die aufeinander folgende Erhöhung des Schmelzpunktes der durch Reduction der Dioxysäure erhaltenen Säure ist leicht dadurch erklärlich, dass die Mutterlaugen stets mehr Palmitinsäure als Stearinsäure zurückhalten, während das sich aus der Lösung abscheidende Gemisch sich mit Stearinsäure anreichert.

Um jeden Zweifel über die Anwesenheit der Palmitinsäure unter den Reductionsprodukten der Dioxysäuren zu beseitigen, wiederholte ich aufs Neue den Reductionsversuch der letzteren, um aus den Reductionsprodukten die Palmitinsäure in möglichst reinem Zustande zu gewinnen.

Nachdem aus den Reductionsprodukten nach mehrmaliger Krystallisation eine Fraction abgeschieden wurde, welche bei 61° — 62° schmolz und bei $59,5^{\circ}$ — 59° erstarrte, wurde aus ihr das Natronsalz dargestellt. Letzteres wurde zweimal mit heissem Alkohol in der Weise extrahirt, dass ein Theil des Salzes noch ungelöst hinterblieb. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde aus einem Theil des Natronsalzes die freie Säure abgeschieden, welche bei 60° — $60,5^{\circ}$ schmolz und bei 58° — 57° erstarrte, aus dem anderen Theil des Natronsalzes wurde durch Fälln das Silbersalz dargestellt.

Bei der Verbrennung der Säure wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1155 Grm. der Säure gaben 0,3180 Grm. CO_2 u. 0,1285 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$:	Gefunden:
C	75,00	75,09 %
H	12,50	12,36 „.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Werthe:

- 0,5610 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1660 Grm. Ag.
- 0,6940 Grm. des Salzes hinterliessen 0,2050 Grm. Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Ag}$:	Gefunden:
		1. 2.
Ag	29,75	29,59 29,54 %.

Ausserdem wurden aus zwei alkoholischen Mutterlaugen von Säuren, die durch Reduction resultirten, Säuren abgeschieden, von denen die eine bei 60° — $61,5^{\circ}$ schmolz und bei $59,5^{\circ}$ — 59° erstarrte, die andere aber schmolz bei 56° — 57° und erstarrte bei 55° — 54° .

Die aus diesen Säuren dargestellten Silbersalze gaben bei der Analyse folgende Resultate:

- 0,4325 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1260 Grm. Ag.
- 0,4195 Grm. des Salzes hinterliessen 0,1245 Grm. Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Ag}$:	Gefunden:
		1. 2.
Ag	29,75	29,13 29,68 %.

Somit ist aus den angeführten Belegen ersichtlich, dass die aus den Reductionsprodukten abgeschiedene Säure in Wirklichkeit Palmitinsäure ist.

Resumire ich das Dargelegte, so komme ich zum Schluss, dass das untersuchte Fett des kaspischen Seehundes bis zu 17⁰/₁₀ aus gesättigten Fettsäuren, aller Wahrscheinlichkeit nach aus Palmitinsäure besteht. Die restirenden 83⁰/₁₀ kommen auf Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, und Phyetölsäure¹⁾, $C_{16}H_{30}O_2$, wie dieses aus der Untersuchung der Oxydationsprodukte der flüssigen Fettsäuren durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hervorgeht.

Es muss aber bemerkt werden, dass letztere Säure, nämlich die Phyetölsäure, sich in den flüssigen Säuren des Fettes in grösserer Menge als die Oelsäure vorfindet. Dieses ist daraus ersichtlich, dass vielmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erforderlich ist, um zum Schluss zu einem constanten Schmelzpunkt zu gelangen, welcher der molekularen Vereinigung von Dioxystearinsäure und Dioxypalmitinsäure entspricht. Selbstverständlich muss in den Mutterlaugen die Säure mit niederem Molekulargewicht vorwalten, in diesem Falle Dioxypalmitinsäure, welche sich aus der Phyetölsäure gebildet hat.

Zum Schluss muss eine bemerkenswerthe Thatsache hervorgehoben werden, welche der Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure eigen ist, dass diese eine molekulare Verbindung zu geben im Stande sind, die ganz bestimmte physikalische Eigenschaften besitzt und in manchen Beziehungen erheblich von den Eigenschaften der diese Verbindung bildenden Componenten abweicht.

So ist zum Beispiel die Dioxystearinsäure, wie ein mit ihr angestellter Versuch bewies, beinahe unlöslich in heissem Wasser, während sie sich in Verbindung mit Dioxypalmitinsäure in genanntem Lösungsmittel löst.

¹⁾ Auch Hypogäasäure. Sie kommt in dem aus den Höhlen des Kopfes und der Wirbelsäule des Pottwalls (*Physeter macrocephalus*) gewonnenen Fette, dem Walrate, und in dem Oele der Samen von *Arachis hypogäa* vor und wird auch aus dem Fette eines in Mexico auf harzführenden Bäumen lebenden Insektes (*Coccus axin*) erhalten.

Bei diesem Löslichkeitsversuche der reinen Dioxystearinsäure wurde ungefähr dieselbe Wassermenge genommen, wie im Vorhergehenden. Drei derartige Wasserauszüge gaben bei starkem Kochen in Summa weniger als $\frac{1}{2}$ Grm. Substanz, während sich von der molekularen Verbindung in derselben Quantität kochenden Wassers ungefähr 4 Grm. lösten. Ausserdem hinterblieb bei der Verbrennung auf dem Platinbleche ein sehr nennenswerther mineralischer Rückstand, weshalb zugestanden werden muss, dass die Dioxystearinsäure für sich in heissem Wasser beinahe unlöslich ist; wenngleich sie in kleiner Quantität extrahirt wurde, so geschah es aller Wahrscheinlichkeit nach in Gestalt ihrer Salze, welche mit den Alkalien des Glases durch das anhaltende Kochen gebildet worden sind.

69. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure;

von

Alex. Tscherbakoff und Alex. Saytzeff:

Wie die Untersuchungen von K. M. und A. Saytzeff¹⁾ zeigen, werden bei der Reaction der Schwefelsäure auf Oelsäure Oxystearin-Schwefelsäure, $C_{17}H_{34} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, welche beim Kochen mit Wasser Oxystearinsäure, $C_{17}H_{34} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, giebt, und ein Gemisch einiger anhydrischer Körper letzterer Säure, welche in 80gradigem Alkohol schwer löslich und unter dem allgemeinen Namen der Metaoleinsäure bekannt sind, gebildet. Bei der Einwirkung von Alkalien besitzen diese anhydrischen Körper verschiedene Leichtigkeit, sich unter der Bildung von Oxystearinsäure zu hydratisiren. Die bei der Untersuchung der Oelsäure erhaltenen experimentellen Resultate veranlassten uns, das Verhalten der Elaïdinsäure, welche eine zur Oelsäure geometrisch-isomere Säure

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 369.