

5. H. Matthes und O. Rohdich: Über Kakaofett, insbesondere über die unverseifbaren Bestandteile desselben.

[Aus dem Institut für Pharmazie und Nahrungsmittelchemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1907.)

Als unverseifbarer Anteil der Kakaobutter ist bisher nur das »Phytosterin« beschrieben, und auch dieses ist nicht sehr eingehend untersucht worden¹⁾. Wir suchten zu ermitteln, ob in der Kakaobutter ein Bestandteil enthalten ist, welcher einen bestimmenden Einfluß auf den Geschmack des Kakaos ausübt. Es gelang uns nicht, aus 13 Kilo ungewürzter Kakaobutter einen derartigen Stoff zu isolieren, trotzdem wir diese Menge Fett mit Wasserdampf destillierten und die Destillate einer nochmaligen Destillation nach Zusatz von 10 % Kochsalz unterwarfen. Durch Extraktion der Destillate mit Äther konnten wir nur unwägbare Mengen eines ganz schwach nach Kakao riechenden Stoffes erhalten.

Auch durch die Extraktion des in der vorbeschriebenen Weise behandelten Fettes mit Alkohol konnten wir keinen nach Kakao riechenden und schmeckenden Stoff gewinnen. Es wurde eine bräunliche, dickflüssige Masse erhalten, welche nach einigen Tagen Krystalle abschied. Das alkoholische Extrakt erwies sich als ein Gemisch von kleinen Mengen Phytosterin, Fettsäuren und etwas braunem, angenehm riechendem Öl von bitterlichem Geschmack, der aber durchaus nicht mit dem Geschmack des Kakaos zu vergleichen ist.

Nach dem Verseifen des Kakaofetts mit starker alkoholischer Kalilauge und Extraktion der Seife mit Äther erhielten wir aus 13 Kilo Kakaobutter etwa 28 g einer gelbgefärbten, mit Krystallen durchsetzten Masse. Diese konnten wir in ein angenehm riechendes, an Hyazinthenduft erinnerndes Öl und 22 g »Rohphytosterin« zerlegen. Über die Natur des Öls können wir leider noch keine Angaben machen.

Aus dem Rohphytosterin gelang es uns aber einen

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{48}$, der jedenfalls mit Amyrilen²⁾ identisch ist,

¹⁾ A. D. Maurenbrecher und B. Tollens lassen es unentschieden, ob ihrem Phytosterin noch etwas Cholesterin angehangen hat (diese Berichte **39**, 3581 [1906]).

²⁾ Diese Berichte **20**, 1244 [1887]; **24**, 3834 [1891].

ein Phytosterin, welches 2 Moleküle Brom addiert und jedenfalls mit dem von Windaus¹⁾ aus den Kalabarrowbohnen dargestellten Stigmasterin identisch ist, und ein

Phytosterin, welches 1 Molekül Brom addiert und jedenfalls mit dem von Windaus²⁾ aus den Kalabarrowbohnen isolierten Sitosterin identisch ist, zu isolieren. Dieses Phytosterin hat die Eigenschaften der gewöhnlich als »Phytosterin« bezeichneten unverseifbaren Anteile der meisten Pflanzenfette.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die auch schon von anderer Seite ausgesprochene Ansicht, daß in den Phytosterinen nur in seltenen Fällen einheitliche Verbindungen vorliegen, sehr berechtigt ist. Es scheint sich um kompliziert zusammengesetzte Mischungen zu handeln, deren Trennung außerordentlich große Schwierigkeiten entgegenstehen, da sie fast gleichmäßig prozentual zusammengesetzt sind und immer mit und durch einander krystallisieren. Es kommt hinzu, daß die Materialgewinnung an und für sich schwierig ist, da der Gehalt der meisten Fette an Rohphytosterin kaum mehr als 0.3 % beträgt.

Über den unverseifbaren Bestandteil eines anderen Pflanzenfettes, bei welchem die Verhältnisse ähnlich liegen, wird der eine von uns in Kürze berichten.

Zur besseren Charakterisierung der beiden verschiedenen Phytosterine stellten wir noch die Bromacetylderivate her. Es gelang uns nicht, aus dem gebromten Produkt einen gebromten Kohlenwasserstoff zu erhalten. Eine sichere Identifizierung des als »Amyrilen« angesehenen Kohlenwasserstoffs war uns also nicht möglich.

Experimenteller Teil.

Das ursprünglich etwas gelblich gefärbte Kakaofett hatte durch die Behandlung mit Wasserdampf und die Extraktion mit 96-proz. Alkohol eine rein weiße Farbe angenommen. 13 Kilo dieser Kakaobutter wurden mit der doppelten Volummenge alkoholischer Kalilauge (20 g Kalihydrat auf 100 ccm Alkohol von 70 Vol.-pCt.) auf dem Wasserbade verseift. Die mit der vierfachen Menge Wasser des angewandten Fettes verdünnte Seifenlösung wurde noch warm im Scheidetrichter mit Äther gesättigt. Hierauf wurde sie im Extraktionsapparat nach Hagemann ausgeäthert. Wir benutzten einen von der Firma Götze in Leipzig hergestellten Apparat, welcher 9 l Inhalt hatte. In Verbindung mit einem elektrisch heizbaren Wasserbad hat sich diese Art

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4383 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4383 [1906]; **40**, 3681 [1907].

der Extraktion durchaus bewährt. Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis die auf der Seifenlösung schwimmende Ätherschicht völlig farblos war. Die nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende gelbliche Krystallmasse wurde nochmals durch Verseifen usw. gereinigt. So wurde schließlich eine eigelb gefärbte, angenehm riechende Krystallmasse erhalten. Durch schnelles Abspülen mit Petroläther, Sdp. bis zu 80° , wurde ein nicht krystallisierbarer Anteil entfernt und als dickes Öl gewonnen. Außerdem erhielten wir 22 g einer grauweißen Masse, die wir als »Rohphytosterin« bezeichnen.

Aus dem Öl, welches einen angenehmen Geruch nach Hyazinthen besaß, schieden sich bei längerem Stehen immer wieder Krystalle ab. Nur durch wiederholtes Ausfällen des Öls aus der alkoholischen Lösung mit heißem Wasser und wiederholtes Aufnehmen mit Petroläther gelang es, schließlich ein Produkt zu gewinnen, welches selbst in Kältemischung sich nicht mehr trübte. Der Geruch nach Hyazinthen blieb bei der Reinigung unverändert. Die Lösung 1 + 10 in Benzol lenkte bei 15° den polarisierten Lichtstrahl um $+0.37^{\circ}$ ab.

Der Brechungsindex des Öls betrug bei 40° 1.492.

Jodzahl nach von Hübl nach $4\frac{1}{2}$ Stunden 68.58, nach 24 Stunden 77.69. Die aufgenommene Menge Jod würde, auf das in Benzollösung durch die Gefrierpunktserniedrigung ermittelte Molekulargewicht von 370 berechnet, einer Aufnahme von 1 Molekül Jod entsprechen. Als Mittel von zwei Verbrennungen erhielten wir 80.33 % C und 11.77 % H. Es liegt also eine sauerstoffhaltige Verbindung vor. Es gelang uns nicht, den Körper durch Destillation im Vakuum, Überführung in einen Ester, eine Nitrosylverbindung usw. näher zu charakterisieren.

Amyrilen, Kohlenwasserstoff aus dem Kakaofett. 10 g Rohphytosterin wurden in einem Liter absolutem Alkohol gelöst und, in 4 Glasschalen verteilt, ein Teil des Alkohols freiwillig verdunsten gelassen. Die hierbei sich ausscheidenden Krystalle, welche durch ihre besondere derbe Form auffielen, wurden mit der Pinzette ausgelesen. Hr. Geheimrat Prof. Dr. Linck, Vorstand des hiesigen mineralogischen Instituts, stellte darüber gütigst das Folgende fest.

»Die Krystalle haben die größte Ähnlichkeit mit denen von Schwespat. Sie sind tafelförmig nach der Basis rhombisch umgrenzt, mit einem Prismenwinkel von 102° — 104° . Die meisten Krystalle zeigen Aggregationspolarisation, und es könnte daher leicht sein, daß die Substanz umgewandelt wäre. Der größere Brechungsexponent bei den einigermaßen einheitlich polarisierenden Krystallen liegt parallel der langen Diagonale des Rhombus.«

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 133° — 134° .

0.1317 g Sbst.: 0.4222 g CO_2 , 0.1394 g H_2O .

$C_{30}H_{48}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.43, » 11.84.

Phytosterin, welches 2 Mol. Brom addiert, = Stigmasterin.

Bei weiterem Stehen schieden sich aus der alkoholischen Lösung Krystalle aus, welche nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus Petroläther und Äther schließlich als weiße, seidenglänzende, weiche Nadeln erhalten wurden. Schmp. 146°.

0.0983 g Sbst.: 0.2918 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

Windaus¹⁾ gibt für Stigmasterin aus Kalabarbohnen folgende Formeln an:

$C_{30}H_{48}O$. Ber. C 84.83, H 11.40.

$C_{30}H_{50}O$. » » **84.43**, » **11.79**.

Gef. » 84.78, » 11.61.

Phytosterin, welches 1 Mol. Brom aufnimmt, = Sitosterin.

Bei fortschreitender Krystallisation schied sich neben gut umrissenen Gebilden eine schleier- oder gallertartige Masse ab. Hiervon die Krystalle, die aus dem Phytosterin gleichenden Blättchen bestanden, zu befreien, war nicht möglich. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisierten dritten Produkts lag zwischen 135—136°.

0.1708 g Sbst.: 0.5114 g CO_2 , 0.1838 g H_2O .

Phytosterin $\left\{ \begin{array}{l} C_{26}H_{44}O + H_2O. \text{ Ber. C } 79.90, \text{ H } 11.89. \\ C_{27}H_{46}O + H_2O. \quad \quad \quad \text{» } \text{ » } 80.53, \text{ » } 11.52. \\ \text{Gef. } \text{ » } 81.66, \text{ » } 12.04. \end{array} \right.$

Phytosterin-acetat.

10 g Rohphytosterin wurden mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid im Rohre eine Stunde im kochenden Wasserbade erlitzt. Eine geringe Menge des Acetylproduktes wurde zur Verbrennung durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther und dann aus absolutem Alkohol gereinigt. Die weißen seidenglänzenden Blättchen schmolzen bei 130°.

0.1442 g Sbst.: 0.4335 g CO_2 , 0.1481 g H_2O .

Phytosterinacetat $\left\{ \begin{array}{l} C_{29}H_{48}O_2. \text{ Ber. C } 81.24, \text{ H } 11.29. \\ C_{29}H_{46}O_2. \quad \quad \quad \text{» } \text{ » } 81.62, \text{ » } 10.87. \\ \text{Gef. } \text{ » } 81.99, \text{ » } 11.49. \end{array} \right.$

Phytosterinacetat-tetrabromid.

Das übrige »Rohphytosterinacetat« wurde in der zehnfachen Raummeng e Äther gelöst und dann die 2 $\frac{1}{4}$ -fache Raummeng e Brom-eisessig (5 g Brom in 100 cm Eisessig) hinzugefügt. Es fielen bald eine Menge kleiner, weißer, dichter Krystalle aus, die nach einigem Stehen abfiltriert und aus absolutem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4383 [1906].

umkrystallisiert wurden, worin sie äußerst schwer löslich sind. Schmelzpunkt unter Bräunung 180°.

0.1556 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.0480 g Sbst.: 0.0454 g AgBr.

C₃₂H₅₀O₂Br₄. Ber. C 48.84, H 6.40, Br 40.68.

Gef. » 48.99, » 6.61, » 40.25.

Phytosterinacetat-dibromid.

Die späteren aus dem Äther erhaltenen Ausscheidungen wurden ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst. Sie schieden sich beim Konzentrieren rein weiß aus, zeigten aber keine Krystallform. Der Schmelzpunkt lag bei 135°.

0.1800 g Sbst.: 0.3913 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.2323 g Sbst.: 0.1489 g AgBr.

C₂₉H₄₈O₂Br₂. Ber. C 59.16, H 8.22, N 27.18.

C₂₉H₄₆O₂Br₂. » » 59.36, » 7.91, » 27.28.

Gef. » 59.29, » 8.15, » 27.27.

Aus den Mutterlaugen schied sich schließlich noch ein rein hellgelb gefärbtes Harz ab.

Einige Cholesterin-Reaktionen der besprochenen Verbindungen:

	Tschugajeff CCl ₃ .COOH+ZnCl ₂	Liebermann- Burchard	Salkowski
Kohlenwasserstoff	erst hellrosa, dann rot	erst blau, dann grün	nicht ausgeführt
»Stigmasterin«	erst hellrosa, dann orangerot	»	CHCl ₃ erst gelb, dann violett; H ₂ SO ₄ grünliche Fluoreszenz
»Phytosterin«	rot	»	»
Phytosterinacetat	rosa	»	»
Phytosterinacetat- dibromid	unreines Rot, das sich bald verfärbt	»	nicht ausgeführt
Phytosterinacetat- tetrabromid	»	sehr schwaches Grün erst nach einiger Zeit	»

Das gelbe Harz gab ebenfalls noch schwache Cholesterinreaktionen. Wir sind mit der weiteren Untersuchung der Materie noch beschäftigt