

4. Untersuchung der an Aluminiumoxyd adsorbierten Sterine

Das in Petroläther lösliche Unverseifbare aus 959 g Kaffee-Öl wurde in 200 g Petroläther gelöst und langsam über eine Säule (18 × 2,5 cm) von Al_2O_3 (standardisiert nach Brockmann) gesaugt. Die Säule färbte sich oben gelb an, die gelbe Farbe wanderte langsam nach unten. Da die durchfließende Flüssigkeit von Anfang an gelb gefärbt war, wurde nicht getrennt aufgefangen. Nachgewaschen wurde mit 550 ccm Petroläther. Das Filtrat wurde nach dem Lösen in 250 ccm Petroläther an Al_2O_3 erneut chromatographiert und mit 500 ccm Petroläther nachgewaschen. Das vom Lösungsmittel befreite Filtrat wurde zur Untersuchung auf nicht adsorbierte Verbindungen später verarbeitet.

Der Inhalt beider Säulen wurde mit Äther eluiert und der Rückstand aus Alkohol fraktioniert kristallisiert. Die erste Fraktion, 7,7 g (Schmp. 137 bis 138°), wurde acetyliert und ergab 8,35 g Phytosterylacetate, die in 88 ccm Äther gelöst und mit 130 ccm 5%iger Bromeisessigsäure versetzt wurden. Nach viertägigem Stehen wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Äther-Eisessig 1,7447 g Stigmasterylacetat-tetrabromid erhalten, die 12,25 % Stigmasterin entsprechen.

Zur weiteren Bestätigung der Menge an Stigmasterin im Steringemisch aus Kaffee-Öl wurde ein auf technischem Wege durch Extraktion von Santosbohnen mit Benzin und ein durch Ausziehen von Kaffee-Wachs mit Benzin (Sdp. bis 70°) gewonnenes Kaffee-Öl untersucht. Hierbei wurden folgende Werte für den Gehalt an Stigmasterin gefunden. Kaffee-Öl aus Santosbohnen: 1,001 g Phytosterylacetate ergaben 0,2087 g Stigmasterylacetat-tetrabromid, die 12,235 % Stigmasterin entsprechen, mit einem Zersetzungsschmelzpunkt 187 bis 188,5°, Kaffee-Öl aus Kaffee-Wachs 0,5758 g Phytosterylacetate ergaben 0,1175 g Stigmasterylacetat-tetrabromid, die 11,975 % Stigmasterin entsprechen. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung.

Das Filtrat der Bromierung wurde auf Sitosterylacetat-dibromid verarbeitet und dann anstatt mit Zink diesmal nach R. Schoenheimer³⁵⁾ mit Natriumjodid entbromt. Bisher ist nur die Entbromung von Cholesterindibromid bzw. Cholestenondibromid und Cinchondibromid mit Natriumjodid durchgeführt worden; daher war es interessant, die Entbromung des Sitosterylacetat-dibromids nach dieser neuen Methode vorzunehmen.

5 g Sitosterylacetat-dibromid wurden mit 30 ccm Benzol und mit 3,6 g Natriumjodid in 30 ccm Alkohol gelöst, 2 Std. am Rückflußkühler gekocht, darauf in 100 ccm 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Die Benzollösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und erneut mit 1,8 g Natriumjodid in 15 ccm Alkohol nochmals 1 Std. am Rückfluß gekocht. Nach dem Eingießen in 50 ccm 10%ige Thiosulfatlösung wurde die Benzollösung getrocknet, das Benzol fast ganz abdestilliert und mit Methanol versetzt. Nach dem Aufkochen und vollständiger Lösung wurde stehengelassen.

0,5 g Substanz verbrauchten 10,8 ccm 0,1 n alkoholische KOH
Acetyl-VZ: gef. 121,2, ber. 122,7 für $\text{C}_{26}\text{H}_{40} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$
Die Kristalle hatten einen Schmp. von 125°.

Gegenüber der Verwendung von Zink und Entbromen von Sterylacetatdibromiden bietet die Verwendung von Natriumjodid keine Vorteile. Dagegen findet aber bei der Debromierung mit naszierendem Wasserstoff eine Hydrierung der Doppelbindung in kleiner Menge statt.

Zusammenfassung

1. Das Steringemisch des Kaffee-Öles enthält etwa 14,5 % Stigmasterin.
2. Das Steringemisch enthält ein bisher nicht beschriebenes Sterin vom Schmp. 147 bis 149° (korr.), das Coffeasterin genannt und für das die Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}$ berechnet wurde. Das Coffeasterin bildet ein Digitonid und wurde durch sein Acetat und Benzoat näher charakterisiert.
3. Das Steringemisch enthält ferner Dihydrositosterin.

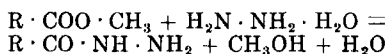
³⁵⁾ J. biol. Chemistry 110, 461 [1935].

Über die Hydrazide einiger Fettsäuren und über die hydrierende Wirkung des Hydrazinhydrats auf Öl- und Linolsäure

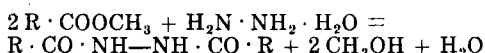
Von Dr.-Ing. Major Kosti Pajari, Helsinki, Finnland

Aus dem Zentrallaboratorium der Firma Großeinkaufsgenossenschaft finnischer Handelsgenossenschaften (SOK)

Die Entstehung und Darstellung der Hydrazide der organischen Säuren hat Curtius¹⁾ mit seinen zahlreichen Mitarbeitern untersucht. Er hat sie dargestellt u. a., indem er Hydrazinhydrat auf die Ester der organischen Säuren in alkoholischer Lösung wirken ließ. Meistens sind Methyl- oder Äthylester der Säuren benutzt worden. Dabei entsteht Monoacylhydrazid oder primäres Hydrazid:



oder das symmetrische Diacylhydrazid oder sekundäres Hydrazid:



abhängig von den Reaktions- und Behandlungsverhältnissen und der verbrauchten Hydrazinhydratmenge.

Viele Hydrazide der organischen Säuren sind gut kristallisierbare Stoffe, deren Schmelzpunkte sowie Löslichkeitsverhältnisse von dem der ursprünglichen Säure deutlich verschieden sind. Sie sind deshalb auch auf Grund ihres Schmelzpunktes zur Identifizierung einiger organischer Säuren, insbesondere zwei- und dreibasischer Säuren benutzt worden, was außer den Analysenergebnissen aus Kohlenstoff und Wasserstoff noch die aus den Hydraziden durchgeführte Stickstoffbestimmung bestätigt.

So haben Franzen und Schuhmacher²⁾ sowie Franzen und Helwert³⁾ aus Beeren und Früchten mit dem sog. Ester-Hydrazidverfahren Apfelsäure, Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure sowie Zitronensäure sogar halb quantitativ bestimmen und identifizieren können.

Bei meiner Untersuchung des Kiefern-rindenöls⁴⁾ habe ich versucht, die Fettsäuren über die Hydrazide voneinander zu trennen und zu identifizieren.

Zu diesem Zweck wurden die Hydrazide der gewöhnlichsten Fettsäuren dargestellt und deren Löslichkeitsverhältnisse bestimmt.

Aus reinsten Fettsäurepräparaten (Schering-Kahlbaum) gewann ich mit Hilfe von Dimethylsulfat die Methylester. Aus Erdnußöl stellte ich nach Heiduschka und Pyriki⁵⁾ die Lignozेरinsäure her, indem ich die daraus ausgeschiedene, am schwersten lösliche Säure oftmals aus Alkohol, Aceton und schließlich aus Eisessig kristallisierte. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure war 80 bis 81°, er ist also etwas niedriger als der der n-Tetracosansäure, deren Schmelzpunkt 84 bis 85° ist, und welche nach Taylor⁶⁾ hauptsächlich in der aus Erdnußöl, nach Francis, Piper und Malkin⁷⁾ in der aus Buchenholztee gewonnenen Lignozेरinsäure enthalten ist. Dagegen entsprachen die aus der Säure und ihrem Methylester erhaltenen Resultate der Verbrennungsanalyse gut den theoretischen Werten.

Aus den zur Verfügung stehenden Methylestern der gesättigten Fettsäuren stellte ich die Hydrazide dar, indem

¹⁾ Curtius, J. prakt. Chem. N. F. 50, 275 [1894].

²⁾ Franzen u. Schuhmacher, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 115, 9 [1921].

³⁾ Franzen u. Helwert, Ebenda 122, 46 [1922]; 124, 65 [1923].

⁴⁾ Pajari, Fette u. Seifen 50, 465 [1943].

⁵⁾ Heiduschka u. Pyriki, Pharmaz. Zentralhalle 66, 1 [1925]; 79, 782 [1938].

⁶⁾ Taylor, C. 1930, I, 1920.

⁷⁾ Francis, Piper u. Malkin, Proc. Roy. Soc. 128, 214 [1930].

ich das Hydrazinhydrat in Alkohollösung auf die Methyl-ester wirken ließ.

Die Methyl-ester der Säuren werden in absolutem Alkohol gelöst. Für die Lösung der niedrigmolekularen Ester genügt die 6fache Menge absoluten Alkohols, für die schwerer löslichen, hochmolekularen Ester wird Alkohol bis zu ihrer vollständigen Lösung verbraucht. Es kommen 3 Moleküle Hydrazinhydrat auf ein Molekül Methyl-ester der Fettsäure. Die Reaktion läßt man bei einer Temperatur von 50° bis 70° während 6 bis 10 Tagen vor sich gehen. Nach Ausfällen der Hydrazide werden sie wiederholt aus Alkohol kristallisiert, bis ihr Schmelzpunkt konstant ist.

Tafel 1 gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte und Löslichkeit (mg in 100 cm³ 96 % Alkohol, 19° C) der Hydrazide. Die aus den Hydraziden erhaltenen Ergebnisse der Verbrennungsanalyse und die Stickstoffbestimmungen entsprachen ungefähr den aus den Monoacylhydraziden berechneten theoretischen Werten.

Tafel 1

Name des Hydrazins	Schmp.	Löslichkeit in 96 % C ₂ H ₅ OH (19°) mg/100 cm ³
Hydrazid der Lignozerin-säure	115,0—116,5°	3,5
„ „ Stearinsäure	115,0—116,2°	29,5
„ „ Palmitinsäure	111,5—112,5°	90,5
„ „ Myristinsäure	108,0—109,0°	246,0
„ „ Laurinsäure	104,0—105,0°	690,0
„ „ Undecylsäure	101,0—102,0°	995,0
„ „ Caprinsäure	96,5—97,5°	1692,0
„ „ Pelargonsäure	94,5—95,5°	3339,0
„ „ Caprylsäure	88,5—89,5°	5390,5

Aus der Tafel geht hervor, daß die Löslichkeit der Hydrazide mit Vergrößerung des Hydrazidmoleküls bedeutend geringer wird. Die hochmolekularen Hydrazide sind in Alkohol schwer-, die niedrigmolekularen dagegen leichtlöslich. Diese Tatsache läßt es möglich erscheinen, über die Hydrazide die niedrigmolekularen Fettsäuren von den hochmolekularen zu trennen.

Experimentell wurde festgestellt, daß sich aus dem Gemisch zweier Hydrazide durch Kristallisierung beide Hydrazide befriedigend rein erhalten ließen, gleichgültig, ob sie niedrig- oder hochmolekular oder ein Gemisch aus beiden waren. Dagegen führten die Versuche, aus der Mischung von drei groß- oder drei kleinemolekularen Hydraziden die drei verwandten Hydrazide rein zu kristallisieren, nicht zu dem erhofften Ergebnis. Rein erhalten wurde von den Hydraziden das groß- und das kleinemolekulare, wogegen das Hydrazid, dessen Molekulargewicht zwischen diesen beiden lag, nicht genügend rein erhalten wurde.

Befreiung der Fettsäuren aus den Hydraziden

Aus den Fettsäurehydraziden wurden die entsprechenden Fettsäuren in der Weise befreit, indem man die Hydrazide, unter vorsichtiger Erwärmung in konz. Schwefelsäure gelöst, in kaltes Wasser schüttete, wobei die Fettsäuren sich auf der Oberfläche des schwefelsauren Wassers ausscheiden. Die festen Fettsäuren wurden filtriert, mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunstung des Äthers wurden die festen Fettsäuren aus Äthylalkohol kristallisiert, die flüssigen Fettsäuren dagegen im Scheidetrichter mit Pentan abgeschieden.

Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß die aus rein kristallisierten Hydraziden erhaltenen festen Fettsäuren, aus dem Schmelzpunkt und den Analysenergebnissen zu schließen, nach einigen Kristallisierungen genügend rein erhalten werden konnten.

Anwendung des Ester-Hydrazidverfahrens auf die Ölsäure und Linolsäure

Auf die aus reinsten Öl- und Linolsäuren (Schering-Kahlbaum) mit Hilfe von Dimethylsulfat dargestellten und dann in Alkohol gelösten Methyl-ester ließ man Hydrazinhydrat bei 50 bis 60° mehrere Tage lang einwirken. Dabei wurde beobachtet, daß aus den Lösungen eine feste, kristalline Substanz auszufallen begann, deren Schmelzpunkt nach zahlreichen Kristallisierungen bei 115 bis 116° lag, d. h. der gleiche Schmelzpunkt wie beim Hydrazid der Stearinsäure. Wurden dann in konz. Schwefelsäure unter vorsichtiger Erwärmung die Fettsäure-Hydrazide gelöst und die Lösung in kaltes Wasser ge-

schüttet, so erwiesen sich die so befreiten Säuren bei Zimmertemperatur als feste Säuren, die nach wiederholter Kristallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt der Stearinsäure hatten.

Bei der Einwirkung des Hydrazinhydrats auf die Methyl-ester der Öl- und Linolsäure in Alkohollösung war eine teilweise Hydrierung dieser Säuren zu Stearinsäure vor sich gegangen.

Einwirkung des Hydrazinhydrats in Alkohollösung auf Öl- und Linolsäure

In Vorversuchen war beobachtet worden, daß sich bei Zugabe von Hydrazinhydrat zu in Alkohol gelöster Öl- und Linolsäure nach mehreren Tagen bei einer Temperatur von etwa 50° sowohl die Öl- als auch die Linolsäure zum Teil allmählich zu Stearinsäure hydrierten. Der Verlauf der Hydrierung konnte durch Bestimmung der Jodzahl der befreiten Fettsäuren verfolgt werden.

Die Hydrierungen werden so durchgeführt, daß man 1 g Öl- oder Linolsäure in 15 cm³ Alkohol löst, Hydrazinhydrat zufügt, das Reaktionsgefäß, ein 50 cm³-Erlenmeyerkolben aus Quarz, mit einem Korken verschließt und im Thermostaten bei bestimmter Temperatur eine gewisse Zeit stehen läßt. Es wurde ein Erlenmeyerkolben aus Quarz benutzt, weil die Reaktion in gläsernen Erlenmeyerkolben sehr unregelmäßig verläuft. Danach wird die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter gebracht, in dem sich 85 cm³ 3%ige Schwefelsäure befinden, und mit Petroläther geschüttelt. Die Petrolätherschicht wird abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Von der zurückgebliebenen Substanz wird die Jodzahl (nach Hanus) bestimmt.

Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit der Ölsäure von der bei der Reaktion herrschenden Temperatur

Für die Untersuchung des Verlaufs der Reaktion wurde eine Ölsäure (Schering-Kahlbaum) mit JZ (Hanus) 85,78 und Mol. Gew. 288,31 benutzt. Die Ölsäure war zwar nicht ganz rein, aber nach Bertram⁸⁾ ist die Darstellung reiner Ölsäure äußerst schwierig.

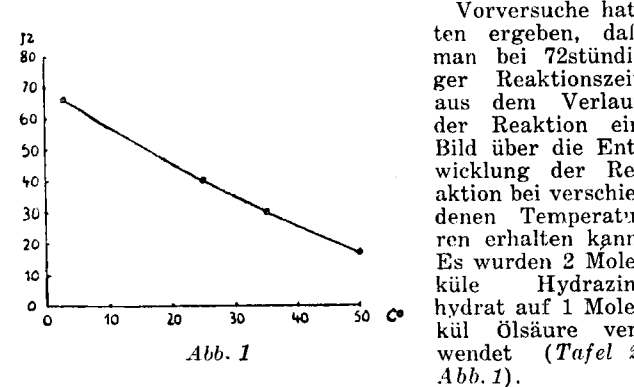


Abb. 1

Tafel 2

Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Temperatur Reaktionszeit 72 Stunden

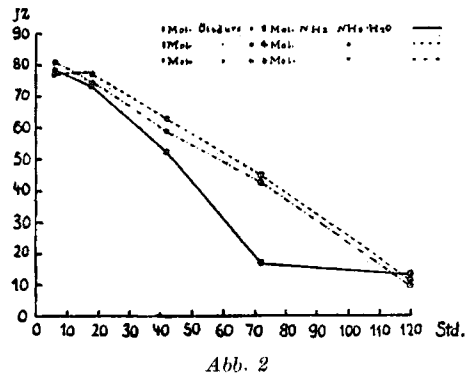
Auf 1 Mol. Ölsäure 2 Mol. Hydrazinhydrat		Gewogene Substanzmenge g		Verbrauch von n/10 JBr cm ³		Mittelwert der JZZ	
Temperatur ° C		I	II	I	II	JZ	
+ 3°		I 0,6397	II 0,7102	32,77	37,38	65,01	
+ 25		I 0,6983	II 0,6880	21,61	21,56	66,79	65,90
+ 35		I 0,6920	II 0,5890	13,04	17,15	39,27	39,52
+ 50		I 0,4403	II 0,3322	5,85	4,54	23,91	30,43
						16,86	17,10
						17,34	

Aus den Resultaten geht hervor, daß beim Steigen der Temperatur die Jodzahl der an der Reaktion teilnehmenden Ölsäure abnimmt, so daß die Menge der Stearinsäure mit Erhöhung der Temperatur wächst. Die Temperatur konnte nicht über 50° gesteigert werden, weil bei höherer Temperatur der Alkohol unter einem gewöhnlichen Korken so stark verdunstete, daß die entstandenen Reaktionsstoffe nicht in Lösung blieben.

⁸⁾ Bertram, Z. d. dtsh. Öl- u. Fettind. 51, 734 [1925].

Kocht man die Lösung 72 Stunden lang unter Rückflußkühlung, so entstehen Stoffe, die sich nicht mehr sämtlich in Petroläther lösen. Offenbar entstehen Kondensationsprodukte, so daß der Gang der Reaktion mit Hilfe der Jodzahl nicht mehr verfolgt werden kann. Die entstandenen Substanzen sind in diesem Zusammenhang nicht untersucht worden.

Verlauf der Hydrierung der Ölsäure bei konstanter Temperatur mit der Zeit und der Einfluß der Hydrazinhydratmenge auf die Reaktion



Tafel 3

Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Zeit

Reaktionstemperatur 50°
Auf 1 Mol. Ölsäure 2 Mol. Hydrazinhydrat

Zeit Std.	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm ³	JZ	Mittelwert der JZZ
6	I 0,2872	17,81	78,69	78,61
	II 0,3190	19,74	78,53	
18	I 0,3211	18,55	73,31	73,43
	II 0,3518	20,39	73,55	
42	I 0,3586	14,77	52,27	52,35
	II 0,3611	14,92	52,43	
72	I 0,4403	5,85	16,86	17,10
	II 0,3322	4,54	17,34	
120	I 0,3266	3,40	13,21	13,39
	II 0,5853	6,26	13,57	

Tafel 4

Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Zeit

Reaktionstemperatur 50°
Auf 1 Mol. Ölsäure 4 Mol. Hydrazinhydrat

Zeit Std.	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm ³	JZ	Mittelwert der JZZ
6	I 0,3833	23,59	78,10	77,82
	II 0,3761	22,98	77,54	
18	I 0,3143	18,90	76,31	76,34
	II 0,3259	19,61	76,36	
42	I 0,3919	19,30	62,49	62,63
	II 0,4036	19,96	62,76	
72	I 0,6881	25,40	46,84	44,64
	II 0,5547	18,55	42,44	
120	I 0,5909	4,41	9,47	11,55
	II 0,7041	7,56	13,62	

Tafel 5

Abhängigkeit des Verlaufs der Reaktion von der Zeit

Reaktionstemperatur 50°
Auf 1 Mol. Ölsäure 6 Mol. Hydrazinhydrat

Zeit Std.	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm ³	JZ	Mittelwert der JZZ
6	I 0,3765	23,89	80,52	80,52
	II 0,3567	22,63	80,51	
18	I 0,3155	18,20	73,20	73,65
	II 0,2987	17,44	71,09	
42	I 0,3107	14,33	58,53	58,54
	II 0,3019	13,93	58,55	
72	I 0,6600	23,13	44,47	43,88
	II 0,6577	22,43	43,28	
120	I 0,5888	5,24	11,29	9,79
	II 0,5253	3,43	8,29	

Die Tafeln 3, 4 und 5 zeigen, wie die Hydrierung der Ölsäure bei 50° mit der Zeit verläuft. In Tafel 3, 4, 5 resp. sind die Ergebnisse des Reaktionsverlaufs zusammengestellt, bei der auf 1 Molekül Ölsäure 2, 3, 6 resp. Moleküle Hydrazinhydrat verbraucht wurden. Die Mittelwerte der in diesen Versuchen erhaltenen Jodzahlen sind in Abb. 2 graphisch wiedergegeben.

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Hydrierung der Ölsäure mit der Zeit fortschreitet. Die Steigerung der Hydrazinhydratmenge beschleunigt die Reaktion nicht.

Einfluß des Lösungsalkohols auf die Hydrierung der Ölsäure mit Hydrazinhydrat

Um ermitteln zu können, ob das Lösungsmittel auf den Verlauf der Ölsäurehydrierung mit Hydrazinhydrat von Einfluß ist, wurde in den weiteren Versuchen als Lösungsmittel Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol verwendet. Die Reaktionszeit betrug 72 Std., die Temperatur 25°. Auf 1 Molekül Ölsäure wurden 2 Moleküle Hydrazinhydrat verwendet. Die Ergebnisse gibt Tafel 6 wieder.

Tafel 6

Abhängigkeit der Reaktion vom Molekulargewicht des Lösungsalkohols

Zeit: 72 Stunden, Temperatur 25°

Lösungsalkohol	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm ³	JZ	Mittelwert der JZZ
Methylalkohol	I 0,7263	38,65	67,53	67,60
	II 0,6582	35,10	67,67	
Äthylalkohol	I 0,6983	21,61	39,27	39,52
	II 0,6880	21,56	39,77	
Propylalkohol	I 0,6376	18,75	37,32	37,62
	II 0,6492	19,40	37,92	
Butylalkohol	I 0,6466	16,90	33,17	32,73
	II 0,6014	15,30	32,28	
Isoamylalkohol	I 0,6087	13,60	28,35	28,54
	II 0,7356	16,65	28,72	

Die Ergebnisse zeigen, daß beim Wachsen des Moleküls des als Lösungsmittel benutzten Alkohols mehr Ölsäure hydriert wird.

Einfluß des Hydrazinhydrats auf die Linolsäure in Alkohollösung

Bei den Versuchen wurde „reinste“ Linolsäure (Schering-Kahlbaum) benutzt, JZ (Hanus) 204,85, Mol.-Gew. 284,95 (titrimetr. bestimmt). Die Jodzahl chemisch reiner Linolsäure beträgt jedoch 181,02, das Mol.-Gew. 280,44; das zur Verfügung stehende Linolsäurepräparat war also nicht rein.

Entwicklung der Hydrierung der Linolsäure mit der Zeit

Die Hydrierungsversuche der Linolsäure mit der Zeit wurden analog den Versuchen mit Ölsäure durchgeführt.

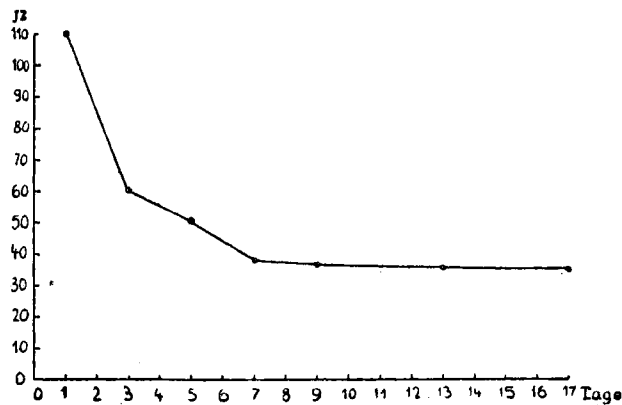


Abb. 3

Als Reaktionstemperatur wurde 50° C gewählt, da bei den Hydrierungsversuchen der Ölsäure festgestellt worden war, daß diese Temperatur die vorteilhafteste Hydrierungstemperatur ist. Auf 1 Molekül Linolsäure wurden 6 Moleküle Hydrazinhydrat verbraucht. Die ersten Jodzahlbestimmungen an den befreiten Säuren wurden nach einer Reaktionszeit von genau 24 Stunden, dann jeweils

2 Tage nach den vorhergehenden Bestimmungen und zum Schluß nach 4 Tagen durchgeführt.
Tafel 7 und Abb. 3 geben über die Ergebnisse Auskunft.

Tafel 7
Hydrierung der Linolsäure mit der Zeit

Reaktionstemperatur 50° 1 Mol. Linolsäure auf 6 Mol. Hydrazinhydrat				
Tag	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm³	JZ	Mittelwert der JZZ
1	I 0,1935	16,73	109,72	109,93
	II 0,1325	11,50	110,14	
3	I 0,1521	7,22	60,24	60,25
	II 0,1394	6,62	60,26	
5	I 0,1528	6,13	50,91	50,84
	II 0,1420	5,68	50,76	
7	I 0,1961	5,83	37,73	37,84
	II 0,1281	3,83	37,94	
9	I 0,1338	3,84	36,42	36,56
	II 0,1518	4,39	36,70	
13	I 0,1866	5,29	35,98	35,65
	II 0,1200	3,34	35,32	
17	I 0,1268	3,51	35,13	35,29
	II 0,1257	3,51	35,44	

Die Ergebnisse zeigen, daß Linolsäure am ersten Tag sehr schnell hydriert wird, dann verlangsamt sich die Reaktion und erreicht nach ungefähr sieben Tagen das Gleichgewicht. Wenn man die Hydrierung der Linolsäure mit der der Ölsäure vergleicht, so kann man feststellen, daß die Hydrierung der Linolsäure am ersten Tage bei gleicher Temperatur viel heftiger verläuft als bei der Ölsäure.

Hydrierung der Linolsäure bei verschiedenen Temperaturen

Im Zusammenhang mit der obigen Beobachtung erhob sich die Frage, ob die Hydrierung der Linolsäure in einer anderen Temperatur als der bei den Versuchen verwendeten von 50° besser vor sich gehen könnte. Zur Klärung dieser Frage wurden Hydrierungsversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei auf 1 Molekül Linolsäure 6 Moleküle Hydrazinhydrat verwendet wurden und die Reaktionszeit 3 Tage war. Tafel 8 und Abb. 4 geben die dabei erhaltenen Ergebnisse wieder.

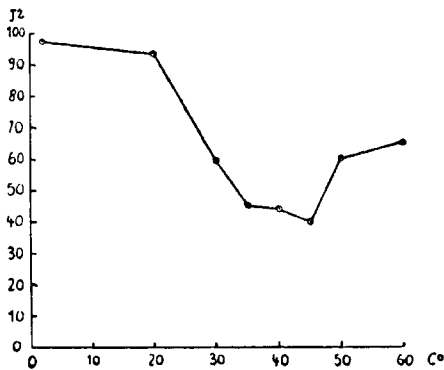


Abb. 4

Tafel 8

Hydrierung der Linolsäure bei verschiedenen Temperaturen

Reaktionszeit 3 Tage 1 Mol. Linolsäure auf 6 Mol. Hydrazinhydrat				
Temperatur C°	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm³	JZ	Mittelwert der JZZ
2	I 0,2085	16,06	97,75	97,40
	II 0,1947	14,89	97,05	
20	I 0,1983	14,64	93,69	93,38
	II 0,2044	14,99	93,06	
30	I 0,1753	8,12	58,78	59,27
	II 0,2168	10,21	59,76	
35	I 0,1228	4,38	45,26	45,16
	II 0,1149	4,08	45,06	
40	I 0,1574	5,48	44,18	44,18
	II 0,1560	5,43	44,17	
45	I 0,2204	6,97	40,13	39,86
	II 0,1183	3,69	39,58	
50	I 0,1521	7,22	60,24	60,25
	II 0,1394	6,62	60,26	
60	I 0,1960	10,06	65,13	64,86
	II 0,1497	7,62	64,59	

Aus den Ergebnisse ist ersichtlich, daß die Hydrierung der Linolsäure am vorteilhaftesten bei einer Temperatur von 45° C verläuft, also bei einer niedrigeren Temperatur als die Hydrierung der Ölsäure.

Wurde die Linolsäure in Alkohol-Lösung mit Hydrazinhydrat gekocht, so entstanden in diesem Falle ebenso wie bei der Ölsäure Kondensationsprodukte, von welchen der größte Teil bei Behandlung mit Schwefelsäure sich nicht in Petroläther löste. Die entstandenen Stoffe sind in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht worden.

Einfluß der Hydrazinhydratmenge auf die Linolsäure bei konstanter Wärme und konstanter Zeit

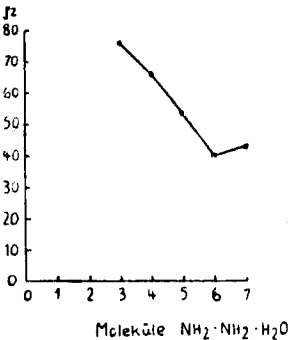


Abb. 5

Tafel 9

Reaktionstemperatur 45° C

Reaktionszeit 3 Tage				
Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Linolsäure	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm³	JZ	Mittelwert der JZZ
3	I 0,2049	12,28	76,05	76,35
	II 0,1404	8,48	76,64	
4	I 0,1825	9,58	66,61	66,18
	II 0,2235	11,58	65,75	
5	I 0,2806	9,88	54,37	53,66
	II 0,1280	5,34	52,94	
6	I 0,2204	6,96	40,07	39,78
	II 0,1183	3,68	39,48	
7	I 0,2407	8,13	42,86	43,01
	II 0,1100	3,74	43,15	

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Hydrierung bei Verwendung von 6 Molekülen Hydrazinhydrat auf 1 Molekül Linolsäure am meisten vorschritt, während die Steigerung der Hydrazinhydratmenge, wie sich oben gezeigt hat, die Hydrierung der Ölsäure nicht förderte.

Einwirkung des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols auf die Hydrierung der Linolsäure mit Hydrazinhydrat

Wie bei der Ölsäure wurde auch bei der Linolsäure der Einfluß der Art des Lösungsmittels auf die Hydrierung untersucht. Die Reaktionstemperatur war 50° C, die Reaktionszeit beträgt 3 Tage. Die Ergebnisse sind in Tafel 10 zusammengestellt.

Tafel 10

Wirkung des als Lösungsmittel benutzten Alkohols auf die Hydrierung der Linolsäure mit Hydrazinhydrat

Reaktionstemperatur 50°, Reaktionszeit 3 Tage 6 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Linolsäure				
Lösungsmittel	Gewogene Substanzmenge g	Verbrauch von n/10 JBr cm³	JZ	Mittelwert der JZZ
Methylalkohol	I 0,1676	10,41	78,82	78,08
	II 0,2125	12,95	77,33	
Äthylalkohol	I 0,1521	7,22	60,24	60,25
	II 0,1394	6,62	60,26	
Propylalkohol	I 0,1829	8,42	58,42	58,68
	II 0,1320	6,13	58,93	
Butylalkohol	I 0,1377	4,58	42,21	42,89
	II 0,1494	5,13	43,57	
Isoamylalkohol	I 0,1201	2,79	29,48	30,01
	II 0,1180	2,84	30,54	

Die Ergebnisse zeigen analog den Resultaten bei der Ölsäure, daß die Hydrierung der Linolsäure mit Hydrazinhydrat um so weiter fortschreitet, je größer das Molekulargewicht des Lösungsalkohols ist.

Zersetzung des Hydrazinhydrats in der Hydrierungsreaktion der Öl- und Linolsäure

Das Hydrazinhydrat ist bekanntlich ein starkes Reduktionsmittel, welches Fehlingsche Lösung sowie in alkalischer Lösung die Gold- und Quecksilbersalze zu Metallen reduziert. Ebenso ist bekannt, daß feinverteiltes Platin die Zersetzung des Hydrazinhydrats katalysiert, wobei die Zersetzungsreaktion folgendermaßen vor sich geht:



Um zu ermitteln, ob bei der Hydrierung der Öl- und Linolsäure auch Ammoniak entsteht, ein Zeichen für den Zerfall gemäß obiger Formel, wurde folgendermaßen verfahren:

5 g Linolsäure wurden in 100 cm³ Alkohol im Erlenmeyerkolben gelöst und der Lösung 6 cm³ Hydrazinhydrat zugefügt und 24 Std. bei 40° Temperatur belassen. Das Reaktionsgefäß war mit einem anderen Erlenmeyerkolben verbunden, welcher destilliertes Wasser und Neßlersreagenz in der unten beschriebenen Weise enthielt (Abb. 6).

Nach Verlauf von 24 Std. hatte sich die Farbe des Neßlerreagenz nicht verändert. Als aber das Reaktionsgefäß vorsichtig erwärmt wurde, wurde das Reagenz braun. Bei Parallelversuchen waren unter gleichen Bedingungen Erlenmeyerkolben dabei, von welchen der eine 6 cm³ Hydrazinhydrat und 100 cm³ Alkohol und der andere 6 cm³ Hydrazinhydrat, 100 cm³ Alkohol und Platinasbest enthielt. Beide waren in der oben beschriebenen Weise mit einem Neßlerreagenz-Wasserlösung enthaltenden Erlenmeyerkolben verbunden. Nach 24 Std. hatte sich in keinem der beiden Kolben die Farbe geändert. Als aber das Versuchsgefäß, welches auch Platinasbest enthielt, vorsichtig erwärmt wurde, wurde das Reagenz braun, so daß Platin also den Zerfall des Hydrazinhydrats katalysiert hatte.

Dagegen ergab der Versuch, wo nur Hydrazinhydrat und Alkohol verwendet worden waren, auch bei Erwärmung ein negatives Resultat. Unter diesen Umständen ist es also wahrscheinlich, daß die Zersetzung des Hydrazinhydrats in der Hydrierungsreaktion der Öl- und Linolsäure in gleicher Weise vor sich geht, wie feinverteiltes Platin zersetzend auf das Hydrazinhydrat wirkt.

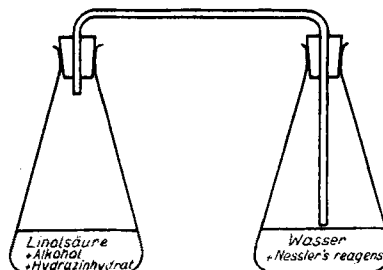


Abb. 6

Qualitative Versuche

Bei qualitativen Versuchen wurde festgestellt, daß auch die Elaidinsäure zu Stearinsäure hydriert wird, ferner

Erukasäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ zu Behensäure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$

Zimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{HC}\cdot\text{COOH}$ zu Phenylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$

Von der Sorbinsäure hydrierte sich ein Teil zu Capronsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{COOH}$, während sich aus einem Teil wiederum ein Kondensationsprodukt bildete, welches in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht wurde.

Bei Durchführung dieser Arbeit ist mir Frau mag. phil. Helvi Savolainen behilflich gewesen, der ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Über die Haltbarkeit von Olivenöl

(Ein Beitrag zur Ranzidität der Fette)

Von Prof. Dr. H. A. Schweigart und Dr. Ruth Baer, Berlin

Es war Gegenstand vorliegender Arbeit, die Lagerungsbedingungen für Olivenöl an Hand der chemischen Ranzigkeitsreaktionen und der Sinnesprüfung genauestens zu untersuchen. Zur Verfügung stand ein auf der Insel Methylen im Herbst 1942 geerntetes, in Athen raffiniertes Olivenöl. Probeentnahme erfolgte durch den einen von uns. Das Öl war von goldgelber Farbe und hatte zu Beginn der Untersuchung (Frühjahr 1943) folgende Kennzahlen:

Jodzahl	82,5
Verseifungszahl	194
Säurezahl	0,19
Lea-Zahl	1,34
Freie Aldehyde	negativ
Epihydrinaldehyde	negativ

Lagerungsbedingungen

1. Licht: Da es eine durch Erfahrung und Wissenschaft bestätigte Tatsache ist, daß Lichteinwirkung das Verderben der Fette beschleunigt, fanden sämtliche Lagerungen unter Lichtausschluß statt.

2. Temperatur: Wir wählten folgende Lagerungstemperaturen:

- + 2° C
- + 10° C*)
- Normaltemperatur (Durchschnittstemperatur = 20°, höchste Temperatur = 28,7°, tiefste = 18° C)
- + 30° C

e) Klimaversuch: Um den Einfluß plötzlicher Temperaturschwankungen, mit denen bei der Lagerung in Räumen mit nicht konstanten Temperaturen besonders im subtropischen Europa gerechnet werden muß, zu prüfen, wurde ein sog. Klimaversuch angesetzt. Hierbei lagerte das Öl in abwechselnder Folge je drei Tage bei + 40° und bei + 16° C.

3. Lagerungsbehälter: Da das Material der Aufbewahrungsgefäße von großem Einfluß auf die Haltbarkeit des Öles sein kann, führten wir die Lagerung in Glasgefäßen und Miniatur-Blechkanistern aus.

- Das Öl wurde in Portionen von 20 bis 25 cm³ in Reagenzgläser gefüllt und mit Korkstopfen verschlossen. Diese Menge reicht gut für eine Ranzigkeitsuntersuchung. Bei jeder Prüfung, die ungefähr in vierwöchentlichen Zeitabständen erfolgte, wurde ein neues Glas angebrochen. Hierdurch wurde vermieden, daß, wie es bei Aufbewahrung in größeren Flaschen der Fall ist, sich durch die jeweilige Probeentnahme die Luftschicht über dem Öl vergrößert und somit die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Öl gegen Ende der Untersuchung immer größer wird und der Verderb schneller fortschreitet. Bei der Aufbewahrung im vollgefüllten Reagenzglas erreichten wir, daß die Luftschicht zwischen Öl und Stopfen nur äußerst gering und die Oberfläche des Öles sehr klein war.
- Im Parallelversuch hierzu wurde das Öl in Portionen von 100 cm³ in Kanistern von verzinnem Eisenblech gelagert. Da wir das Verschließen der Kanister nicht im Institut vornehmen konnten, mußte das Öl zu diesem Zweck nach außerhalb versandt werden und kam erst nach einigen Wochen zurück. In dieser Zeit war die Peroxydzahl von 1,34 auf 2,70 gestiegen. Der Anfangswert der Peroxyde lag also beim Lagerungsversuch des Öles in Kanistern höher als beim Lagerungsversuch in Reagenzgläsern. Aus den oben angeführten Gründen wurde auch hier zu jeder Untersuchung ein neuer Kanister verwandt. Da uns nicht so viele Kanister zur Verfügung standen, wurde die Lagerung bei + 10° C bereits nach 2 Mon. aufgegeben, da die Maschinenanlage des 10°-Raumes Schaden erlitt und unter den heutigen Umständen während der gesamten Versuchsdauer nicht wieder instandgesetzt werden konnte.

*) Aus technischen Gründen mußte die Lagerung bei + 10° C bereits nach 2 Mon. aufgegeben werden, da die Maschinenanlage des 10°-Raumes Schaden erlitt und unter den heutigen Umständen während der gesamten Versuchsdauer nicht wieder instandgesetzt werden konnte.