

Das Verderben der Fette und Öle. III. Mitteilung

Autor(en): **Iselin, Ernst**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **40 (1949)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983786>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das Verderben der Fette und Öle

III. Mitteilung von *Ernst Iselin*

(Mitteilung aus dem kantonalen Laboratorium in Basel)

In einer II. Mitteilung¹⁾ wurde das unter natürlichen Verhältnissen stattgefundenene autoxydative Fettverderben verschiedener Speisefette mit Hilfe der Kennzahlen verfolgt. Dabei wurde in erster Linie ein Angriff mehrfach ungesättigter Verbindungen rhodanometrisch festgestellt, der zu einem Stoffabbau führte, dessen Zerfallsprodukte Carbonyl- und Hydroxylverbindungen annähernd nach Art und Menge angegeben wurden. Auf Grund der Diskrepanz zwischen Abnahme der Jodzahl und gleichzeitiger Zunahme der Refraktionszahl haben wir die Vermutung ausgesprochen, dass neben einem Molekülabbau in geringem Masse auch eine Molekülvergrößerung, d.h. eine Polymerisation stattfinden dürfte. Beim natürlichen Leinöltrocknen tritt ein Molekülaufbau als Verdickung sinnfällig in Erscheinung, auch ist uns die Filmhaut, die sich an der Oberfläche zahlreicher flüssiger Speisefette bei längerer Aufbewahrung bildet, bekannt. Da die Sauerstoffaufnahme nicht, wie bei den untersuchten Speisefetten, in einem festen Medium vor sich geht, war zu erwarten, dass die Veränderungen der Speiseöle, z.B. von Arachisöl, beim autoxydativen Verderben etwas anders verlaufen als die unter gleichen Verhältnissen dem Verderb ausgesetzten Speisefette. Durch Ermittlung der Kennzahlen, insbesondere der Peroxyd-Hydroxyl- und Carbonylzahlen, wurden von uns die beim Verderben von Arachisöl sich abspielenden Vorgänge des Fettabbaues verfolgt; durch Bestimmung von Refraktion und spezifischem Gewicht, sowie durch Viskositätsmessungen wurde dagegen die Molekülvergrößerung bzw. Ölverdickung festgestellt. Die Untersuchungsmethoden sind die gleichen geblieben, welche wir für den Verlauf des Talgigwerdens und Verderbens der Speisefette angewendet hatten. Die Auswertung neuerer Kennzahlen erlaubte uns, wiederum einen Einblick in die Mengenverhältnisse der einzelnen ungesättigten Säuren zu gewinnen. Zusätzlich wurden noch die Dichte und die Viskosität bestimmt.

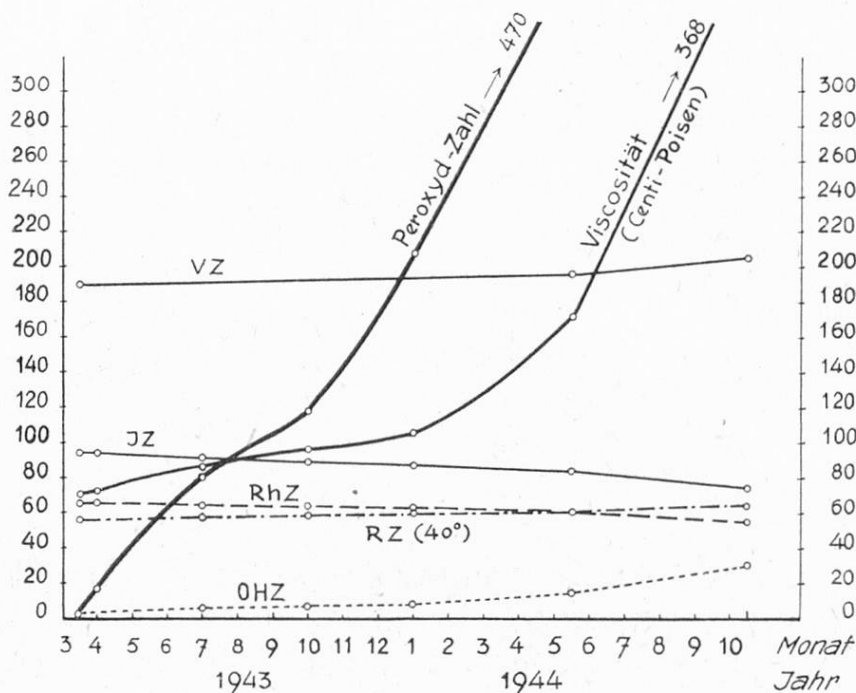
Molekülabbau (Abbauprodukte)

In Analogie mit den Speisefetten sehen wir wiederum als Zeichen des destruktiven Fettabbaues Peroxyde, Oxysäuren, Ketosäuren und niedrig molekulare Oxydationsprodukte der Fettsäuren, wie Epihydrinaldehyd und Heptylaldehyde entstehen. Wiederum ist die primäre Peroxydbildung eine *conditio sine qua non* für das Verderben des Arachisöles.

Die ermittelten Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt und kurvenmässig wiedergegeben:

Tabelle 1
Veränderungen beim Verderben von Arachisöl

Stichtag der Untersuchung	11. 3. 1943	18. 3. 1943 14 Std. intensive Sonnen- bestrahlg	25. 3. 1943	29. 4. 1943	30. 6. 1943	30. 9. 1943	30. 12. 1943	15. 5. 1944	15. 10. 1944
Geruch und Geschmack	genügend	genügend, nicht taligig	Geruch genügt noch, Geschmack taligig	scharf brennend, stark taligig					
Aussehen				fast aus- geblasst	ganz aus- geblasst	wasserhell und farblos		wasserhell und dickflüssig	wasserhell und dickflüssig
Verdorbenheitsreaktion (<i>Kreis</i>)	schwach	deutlich	intensiv	intensiv	sehr starke Reaktion	sehr starke Reaktion			
Peroxydzahl (<i>Lea-Z</i>)	2,55	7,4	17,6	49,7	80,7	117,8	208,0	379,0	470,4
Spez. Gew. bei 15°	0,9184	—	0,9187	—	0,9214	0,9241	0,9271	0,9339	0,9460
Viskosität in Centi-Poisen	70,46	—	72,68	—	84,67	97,13	107,32	171,51	368,17
RZ 40°	57,2	—	57,4	57,8	58,0	59,2	60,0	61,8	63,8
n_D^{40}	1,4640	—	1,4642	1,4644	1,4646	1,4654	1,4659	1,4671	1,4684
Säuregrad	0,35	0,4	0,4	0,4	0,5	0,7	0,95	2,6	6,6
SZ	0,20	0,22	0,22	0,22	0,28	0,39	0,53	1,46	3,7
VZ	190,3	—	—	191,7	195,2	193,8	193,6	197,2	205,5
JZ (<i>Hanus</i>)	94,4	—	93,8	93,6	91,6	90,6	88,8	83,6	75,4
RhZ (<i>Kaufmann</i>)	65,8	—	65,7	65,5	64,2	65,1	63,5	61,2	56,0
OHZ	3,9	—	—	6,1	6,3	8,7	9,1	15,7	30,6
COZ (<i>Kaufmann</i>)	0	—	—	—	5,7	9,6	18,3	20,9	25,2
Unv. (Petroläther)	0,23	—	ang, 0,3 0,7 mg	0,32	0,68	0,30	0,3	0,4	0,4
Epihydrinaldehyd	—	ca. 200 γ / 1 g	ca. 700 γ / 1 g						
Freialdehyde (Heptylaldehyd)	—	ca. 100 γ / 5 g	ca. 100 γ / 5 g						
Ketone (Methylketone) nach <i>Täufel</i> und <i>Thaler</i>	—	—	—	in 10 g deutlich nachweis- bar					



Die Jodzahl nimmt innerhalb von 19 Monaten um 19 Einheiten ab, also etwa im gleichen zeitlichen und zahlenmässigen Verhältnis wie die Jodzahl eines talgig gewordenen Schweinefettes. Dagegen hat sich die Rhodanzahl nicht wesentlich verändert, was beweist, dass zunächst die gegen Rhodan indifferente Doppelbindung beansprucht wird. Wiederum wird, wie bei den Speisefetten, die mehrfach ungesättigte Linolsäure zuerst der Autoxydation unterworfen, während die Menge der einfach ungesättigten Ölsäure, rhodanometrisch gemessen, sich innerhalb der Versuchsperiode — trotz hoher Peroxydzahl — wenig verändert hat. Die Abnahme ungesättigter Fettsäuren erfolgt im wesentlichen auf Kosten der Linolsäure, die um 32 % ihres ursprünglichen Gehaltes zurückgegangen ist. Würde man den Verderbversuch mit Arachisöl noch etwa zwei Jahre fortgesetzt haben, so würden die JZ- und RhZ-Kurven sich in einem Punkte schneiden, wo dann nur noch Fettsäuren, bzw. Glyceride, mit einer Doppelbindung vorhanden sind. Die Veränderungen in der Zusammensetzung, insbesondere die Abnahme des Linolsäuregehaltes, ist in folgender Tabelle angegeben:

Tabelle 2
Veränderungen beim Verderben von Arachisöl

Stichtag der Untersuchung	Linolsäure %	Ölsäure %	Gesättigte Fettsäuren %	Glycerin- rest %	Unver- seifbares %
11. 3. 43	31,6	41,4	22,5	4,3	0,2
25. 3. 43	31,0	41,8	22,6 *)	4,3	0,3
29. 4. 43	31,0	41,6	22,8 *)	4,3	0,3
30. 6. 43	30,2	41,0	23,8 *)	4,4	0,6
30. 9. 43	28,2	41,1	23,0 *)	4,4	0,3
30. 12. 43	27,9	42,5	24,9 *)	4,4	0,3
15. 5. 44	24,7	43,2	27,3 *)	4,4	0,4
15. 10. 44	21,4	40,7	33,1 *)	4,4	0,4

*) einschliesslich Autoxydationsprodukte

Die Verseifungszahl und die Säurezahl sind infolge Abspaltung niedriger Fettsäuren nur leicht gestiegen.

Um sich eine gewisse Vorstellung über die Menge der beim autoxydativen Fettabbau entstandenen Umwandlungs- und Zerfallsprodukte zu machen, haben wir wiederum Peroxyd-, Hydroxyl- und Carbonylzahl auf charakteristische Vertreter der in autoxydierten Fetten aufgefundenen Abbaustoffe umgerechnet.

Tabelle 3
Fettumsatz beim Verderben von Arachisöl

Stichtag der Untersuchung	25. 3. 43	30. 6. 43	30. 9. 43	30. 12. 43	15. 5. 44	15. 10. 44
	%	%	%	%	%	%
Epihydrinaldehyd	ca. 0,07	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Freialdehyde (Heptylaldehyd)	ca. 0,002	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
Ketone (Methylketone)		in 10 g deutlich nachweisbar				
Dioxystearinsäure	—	2	3	3	4	9
Ketostearinsäure	—	4	7	13	11	13
Ölsäure-Peroxyd	—	3	4	7	12	15

Die Menge dieses «maximalen Fettumsatzes»²⁾ entspricht etwa derjenigen eines unter gleichen Versuchsbedingungen verdorbenen Speisefettes. Die Abspaltung bestimmbarer Zerfallsprodukte, wie Epihydrinaldehyd und Freial-

dehyde, konnte schon in einem Zeitpunkt erfasst werden, wo weder Jod- noch Rhodanzahl eine merkliche Änderung gegenüber dem frischen Öl aufwiesen und nur aus der Peroxydzahl, als warnendes Indizium, eine Fettoxydation erkannt werden konnte. Freilich ist die Menge dieser Abbaustoffe, insbesondere der Freialdehyde, wie Heptyl- und Nonylaldehyd, letztere ausschlaggebende Träger der «Ranziditätseigenschaften», nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der autoxydierten Fettsubstanz. Da diese riechenden und schmeckenden Stoffe kleiner Molekulargröße mit Wasserdampf flüchtig sind, können diese Verderbstoffe durch überhitzten Dampf im Vakuum abgetrieben und das raffinierte Fett mit geringen Verlusten wieder dem Konsum zugeführt werden.

Das anfangs blassgelb gefärbte Arachisöl wurde im Verlauf von 3 Monaten ganz ausgebleicht, bis zum Ton von farblosem (weissem) Vaselineöl. Es handelt sich nach *Franke und Jerchel*³⁾ um direkte Bildung von Carotinperoxyden durch Einwirkung von entstandenem Wasserstoffsuperoxyd.

Molekülaufbau (Verdickung)

Die Zunahme der Refraktionszahl von 57,2 auf 63,8 ist scheinbar mit der Jodzahl senkung von 94,4 auf 75,4 unvereinbar, bestehen doch zwischen Brechungsindex von C₁₈-Säuren (zwischen 20 und 70°) bei bestimmter Temperatur und der Jodzahl nach *U. J. Anosow* und *G. B. Ravich*⁴⁾ folgende Beziehungen:

$$n_D' = 0,000106 \text{ JZ} + 1,435 + 0,00037 (70-t)$$

Die Proportionalität zwischen Brechungsindex bzw. Refraktionszahl und Jodzahl wurde für Butterfett⁵⁾ durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{JZ} = 3,81 \text{ RZ} - 128,85$$

40°

*W. Leithe*⁶⁾ hat aber darauf aufmerksam gemacht, dass die Benützung der einfachen Refraktion bei Polymerisation unstatthaft ist und nur die spezifische

Refraktion $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$ bzw. die Molekularrefraktion (spez. Reaktion mal Mol.

Gew.) massgebend sein kann. Infolge der Zunahme des spezifischen Gewichtes (d) von ursprünglich 0,9151 auf 0,9427 (bei 20°) sinkt die nach der Formel von *Lorenz-Lorentz* berechnete spez. Refraktion. Die unter dem Einfluss von Luft und Licht allmählich vor sich gehende Zunahme der Konsistenz wurde durch genaue Viskositätsmessungen nach *Wilh. Ostwald*⁷⁾ verfolgt. Die Abnahme der spez. Refraktion von 0,3056 auf 0,2990 und die Zunahme der Viskosität von 70,5 auf 368,2 Centi-Poisen sind ein Ausdruck der stattgefundenen Polymerisation. Die nachstehende Tabelle zeigt den Verlauf der Molekülvergrößerung oder Verdickung des Arachisöles.

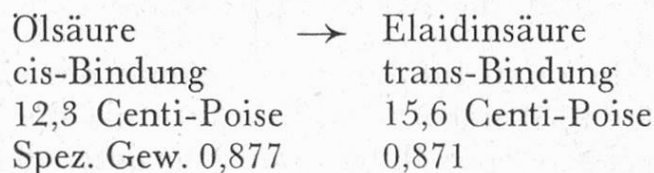
Tabelle 4
 Veränderungen der Fette
 (Molekülvergrößerung, Verdickung, Autoxypolymerisation)
 von Arachisöl beim Verderben

Datum	JZ	RhZ	Spez. Gew. bei 20°	Viskosität in Centi- Poise 20°	Refraktion n_D^{20}	Spez. Refrakt.*) $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$
11. 3. 43	94,4	65,8	0,9151	70,46	1,4712	0,3056
25. 3. 43	93,8	65,7	0,9154	72,68	1,4714	0,3056
30. 6. 43	91,6	64,2	0,9181	84,67	1,4718	0,3049
30. 9. 43	90,6	65,1	0,9208	97,13	1,4726	0,3044
30. 12. 43	88,8	63,5	0,9241	107,32	1,4731	0,3036
15. 5. 44	83,6	61,2	0,9306	171,51	1,4743	0,3022
15. 10. 44	75,4	56,0	0,9427	368,17	1,4756	0,2990

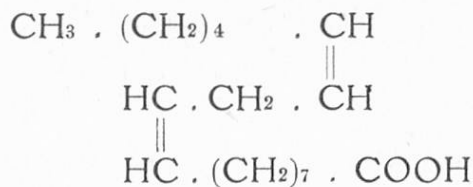
*) nach Lorenz-Lorentz

Die graphische Darstellung zeigt anschaulich, wie die Viskositätskurve zunächst gleichmässig zunimmt, um nach Ablauf von 10 Monaten einen steilen Kurvenanstieg zu nehmen. Dabei hat die Verdickung des Arachisöles keinen Einfluss auf den scharfen Anstieg der Peroxydkurve, auch ist die linear und langsam verlaufende Jodzahlsenkung in keiner Weise durch den auffallenden Viskositätszuwachs beeinflusst. Die Molekülvergrößerung tritt sichtbar schneller ein als die Veränderungen der chemischen Kennzahlen⁸⁾.

Ein Zuwachs von Viskosität kann durch Hydroxylgruppen verursacht werden, wie dies die hohe Viskosität des Rizinusöls zeigt. Die Hydroxylzahl steigt aber ziemlich gleichmässig an. Eher noch dürfte der unerklärlich steile Kurvenanstieg der Viskosität — wie bei der Härtung von Arachisöl⁹⁾ — auf eine Umlagerung ungesättigter Säuren (Glyceride) von cis- in trans-Verbindungen zurückgeführt werden, entsprechend einer Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure:



Nach dem spez. Gewicht sollte die Ölsäure am viskosesten sein; die Ölsäure hat aber cis-Bindung, d.h. der Molekülfaden ist verkürzt, er wird umgeknickt, wodurch eine bessere Schichtung der Moleküle erreicht und gleichzeitig die Viskosität herabgesetzt wird. Auch die im Pflanzenreich sehr verbreitete Linolsäure ist eine 9cis, 12cis Octadecadiensäure,

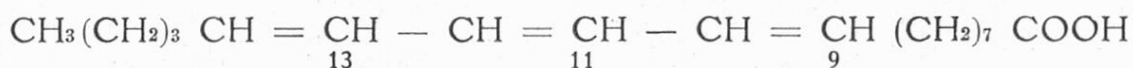


die einer Umlagerung in eine trans-Verbindung (9trans — 12cis, 9cis — 12trans oder 9trans — 12trans) fähig ist.

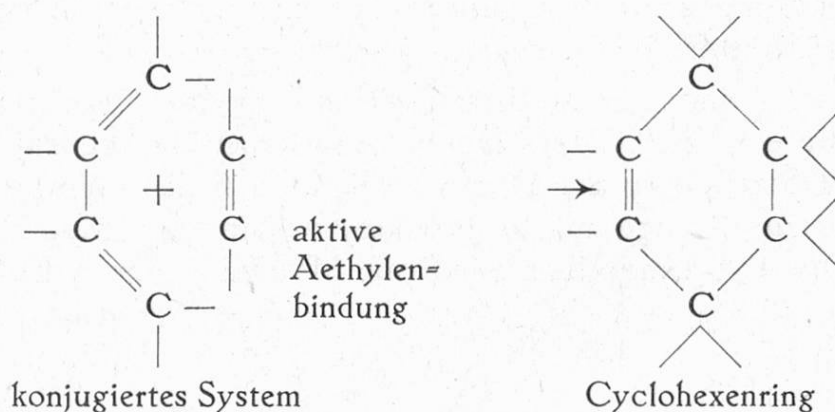
Die cis-trans-Umlagerung dürfte aber infolge der räumlichen Anordnung nicht nur einen Viskositätsanstieg, sondern auch eine dreidimensionale Molekülvergrößerung begünstigen.

Wie die rhodanometrische Analyse zeigt, werden beim Verderben des Arachisöles zuerst die mehrfach ungesättigten Säuren beansprucht. Die Glyceride der Linolsäure sind demnach nicht nur für den Fettabbau, sondern auch für die Molekülvergrößerung, die Polymerisation, verantwortlich. Aber nicht allein die Zahl der Doppelbindungen, sondern deren Stellung in der Fettsäurekette ist von Wichtigkeit.

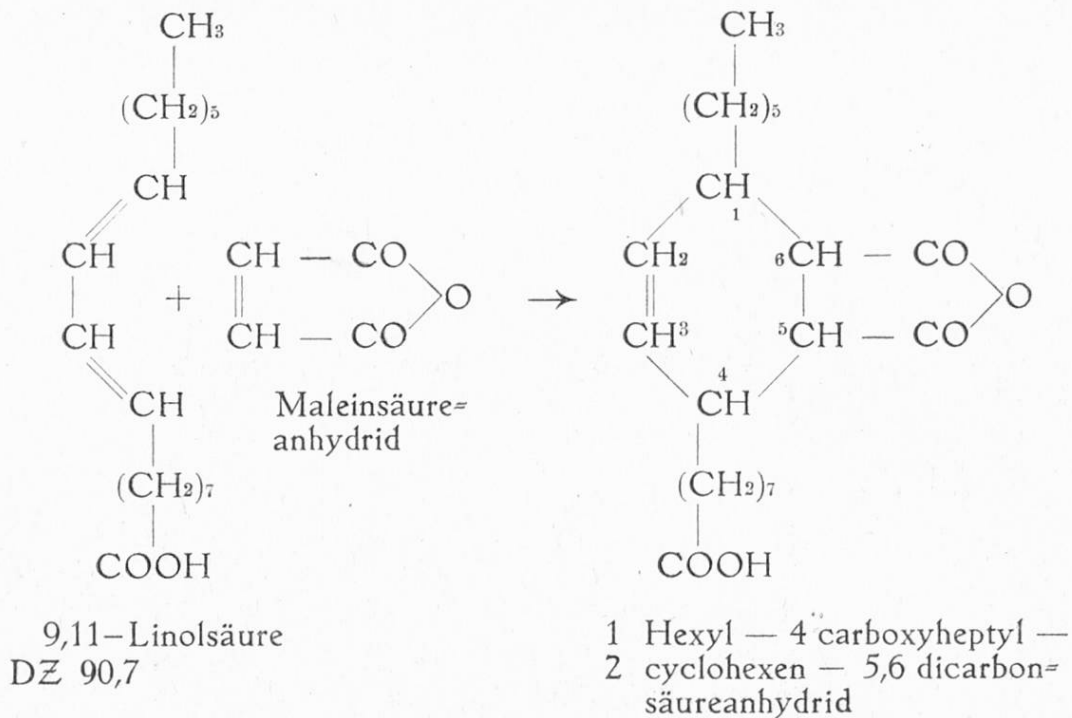
Die in den letzten Jahren durchgeführten Untersuchungen über trocknende Öle fanden im Holzöl die Elaeostearinsäure¹⁰⁾



Diese Säure mit typischen 3 konjugiert ungesättigten Doppelbindungen ist die Ursache der bei der Standölkochung des Holzöles eintretenden Verdickung und vorzüglichen Filmbildung. Konjugiert ungesättigte Systeme enthalten aktive Doppelbindungen, die entsprechend den Dien-Synthesen nach *O. Diels* und *K. Alder*¹¹⁾ sehr leicht in Reaktion gebracht werden:



Durch Verlagerung der isolierten Doppelbindungen der 9,12-Linolsäure in das 9,11-Isomere ist letztere konjugiert ungesättigte Linolsäure der «echten Polymerisation» und Entstehung von Dimeren zugänglich. Durch Dien-Synthese erfolgt die Bildung eines Derivates des Tetrahydrobenzols:



Bei der Anlagerung eines Moleküls Maleinsäureanhydrid verschwindet im vorliegenden Falle eine Doppelbindung; demnach ist ein Mol Maleinsäureanhydrid äquivalent einem Mol Jod.

Die Dienzahl gibt an, wieviel Teile Maleinsäureanhydrid, auf äquivalente Menge Jod berechnet, 100 Teile Fett unter bestimmten Bedingungen binden können.

Die massanalytische Verfolgung von Dien-Synthesen wurde mit dem 19 Monate an der Luft und am Licht gelagerten verdorbenen Arachisöl und gleichzeitig zur Kontrolle der Methode mit chinesischem Holzöl von Vorkriegsqualität durchgeführt. Die sich bei der Standölkochung von chinesischem Holzöl abspielenden Cyclisierungen sind auf Dien-Synthesen der Elaeostearinsäure zurückzuführen.

Zur Dienzahlbestimmung wurde das Maleinsäureanhydrid zweimal im Vakuum von 15 mm bei 83—85° destilliert und durch Lösen in Acetonum pro analysi eine 0,2n-Lösung hergestellt. Zur Titration des unverbrauchten Maleinsäureanhydrides bzw. der daraus entstandenen Säure verwendeten wir 0,1n-Natronlauge. Die Substanz wurde mit 10 cm³ 0,2n-Maleinsäureanhydrid in zugeschmolzenen Ampullen 24 Stunden im Vaselinebad bei 105° (elektr. Trockenschrank) umgesetzt.

Tabelle 5

Einwaage	Zurücktitr. cm ³ 0,1 n-NaOH	Verbrauchte cm ³ 0,1 n- Mal.-Anhyd.	DZ *)
0,1400 g Arachisöl, verdorben	18,35	1,65	15,0
0,1360 g Arachisöl, verdorben	18,3	1,7	15,9
0,103 g Holzöl (Hankow)	14,8	5,2	64,2 **)
Blindversuch	20,0	unter gleichen Bedingungen durchgeführt	

$$*) \text{ DZ} = \frac{\text{Verbrauchte cm}^3 \text{ 0,1 n - NaOH} \times 1,269}{\text{Einwaage}}$$

$$**) \text{ Elaeostearinsäure} = 1,095 \text{ DZ} = 70,3 \% \text{ (DZ 91,3)}$$

Da der theoretische Wert der Dienzahl für 9,11-Linolsäure 90,7 (Triglycerid DZ 86,6) ist, entspricht einer DZ von 15,45 ein Gehalt von 17 % konjugiert ungesättigter 9,11-Linolsäure. Das durch Autoxydation veränderte Arachisöl entspräche demnach einem durch Dehydratation von Ricinusöl erhaltenen «Dienol»¹⁶⁾ oder «Synourin».

Wir zweifelten aber, dass die ermittelte Dienzahl nur durch konjugiert ungesättigte Fettsäuren bedingt sein soll, obschon mit chinesischem Holzöl gleichzeitig durchgeführte Kontrollversuche richtige Dienzahlen ergaben. Da aber Hydroxylgruppen die Dienzahl beeinflussen¹⁷⁾ und unser Arachisöl eine erhöhte Hydroxylzahl aufwies, versuchten wir diesen Fehler durch vorherige Acetylierung nach der OHZ-Methode zu vermeiden. 4,14 g Arachisöl, mit 10 cm³ Acetylierlösung behandelt, lieferten 4,21 g acetyliertes Produkt, das vor Verwendung gründlich ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Dienzahl nach Acetylierung des verdorbenen Öles ergab — unter Berücksichtigung schwacher Verseifung des Esters während der Bestimmung — folgende Werte:

Tabelle 6

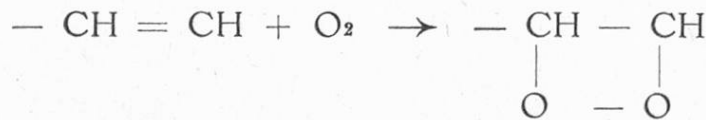
Einwaage	Zurücktitr. cm ³ 0,1 n-NaOH	Verbrauchte cm ³ 0,1 n- Mal.-Anhyd.	DZ
Acetylester			
0,138 g	18,8	0,9	8,3 *)
0,192 g	18,35	1,35	8,9 *)
0,142 g ohne Maleinsäureanhydrid mit 10 cm ³ Aceton	0,4	—	—
Blindversuch			
10 cm ³ Maleinsäureanhydrid	20,1	—	—

*) DZ 8,6 entspricht 9,5 % 9,11-Linolsäure

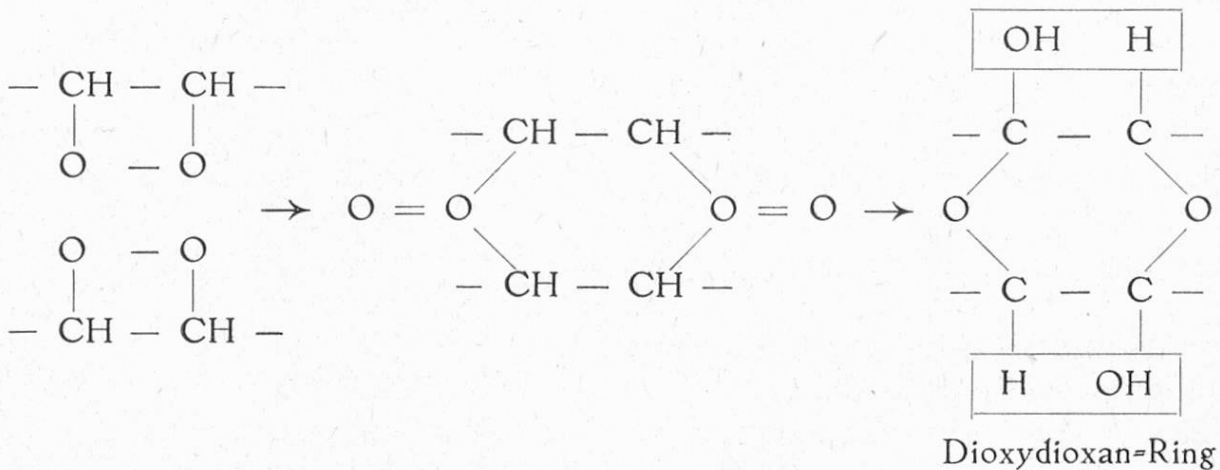
Durch die Acetylierung können keine Hydroxylgruppen mehr vorkommen, die Dienzahl ist dadurch um die Hälfte zurückgegangen. Die ermittelte DZ 8,5 wäre auf teilweise Verlagerung der isolierten Doppelbindungen der 9,12-Linolsäure zu einem System mit konjugierten Doppelbindungen wie 9,11-Linolsäure zu erklären. Diese sehr aktiven Verbindungen dürften schon darum nur in geringem Masse im Autoxydationsprodukt von Arachisöl vorhanden sein, weil sie alsbald zur Bildung von Polymerisaten wieder verbraucht werden.

Aber auch auf einem anderen Wege als durch Dien-Synthesen konjugierter Systeme ist eine Molekülvergrößerung möglich. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, dass bei mehrfach ungesättigten Verbindungen die der Carboxylgruppe nächst gelegene Gruppe unbeständig ist und sich in eine Ketolgruppe tautomer umwandeln kann. Die «entfernte» Peroxydgruppe ist beständiger, kann sich aber nach *R. S. Morrell* und *E. O. Philipps*¹⁸⁾ polymerisieren. Dabei sind nach *H. P. Kaufmann* und *W. Treibs*¹⁹⁾ verschiedene Möglichkeiten der Molekülverkettung vorhanden, wie die Bildung von 1,4-Dioxin-Ringen, wobei die beobachtete Abspaltung von Wasser befriedigend erklärt wird. Nach *K. Täufel*²⁰⁾ lassen sich 3 Stufen unterscheiden:

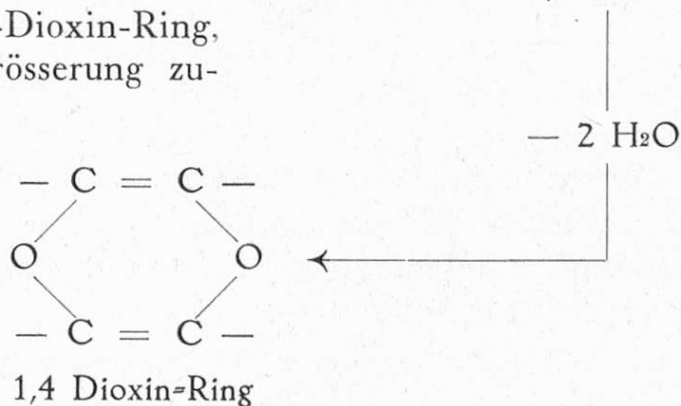
1. Bildung des Monoperoxoydes



2. Weitere Sauerstoffaufnahme mit Molekülvergrößerung unter Bildung eines Dioxydioxan-Ringes

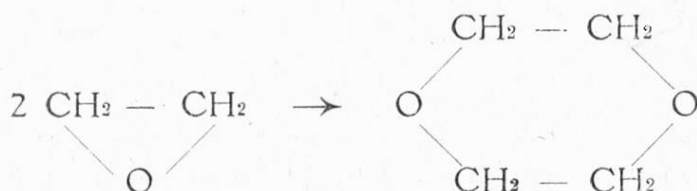


3. Wasserabspaltung zum 1,4-Dioxin-Ring, der weiterer Molekülvergrößerung zugänglich ist.



Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von 1,4-Dioxin-Ringen wurde durch die von *E. Glimm* und *H. Howack* ²¹⁾ aus talgigen Fetten und von *H. Schmal-fuss* ²²⁾ aus oxydierten Linolsäureglyceriden isolierten faktisartigen Polymerisationsprodukten gestützt.

Ein anderer Weg der Bildung von Ringschlüssen zu Sauerstoff enthaltenden Dimeren wäre über die aus Peroxyden sich leicht bildenden Epoxyfettsäuren möglich. Aus autoxydierten Fetten konnten Epoxyde präparativ isoliert werden. Die leichte Bildung von Dioxan aus Methylenoxyd



wurde in einem Patent der I. G. Farbenindustrie verwertet. *R. S. Morrell* und *E. O. Philipps* konnten durch Erwärmen von Epoxy-Elaidinsäure auf 90—100° Polymerisation erreichen.

Die in unseren Mitteilungen über das Verderben der Fette erörterte vielseitige chemische Reaktionsfähigkeit der Linolsäure machen auch deren überragende Rolle beim Fettstoffwechsel erklärlich. Ein Mangel an Linolsäure — auch als Vitamin F bezeichnet — erzeugt an Albino-Ratten schwere Störungen in der Hautfunktion, die sich in einer allgemeinen Dermatitis äussert ²³⁾. Setzt man dem Futter solcher erkrankter Tiere linolsäurehaltige Fette zu, so erreicht man in kurzer Zeit völlige Heilung der Mangelsymptome (Kurativer Test). Linolsäurehaltige Öle können den Steringehalt der Nebenniere anhäufen und damit eine Bedeutung für den Sterin- und wahrscheinlich auch für den Hormonstoffwechsel des Organismus erlangen ²⁴⁾.

Wir glauben an einen engen Zusammenhang zwischen chemischem und biologischem Fettumsatz. Die Linolsäure, welche als Öl von Ductus thoracicus mit der Lymphe in das Blutplasma und damit in die lebende Zelle eindringt, wird durch die Lipoxydase mit spielender Leichtigkeit zum aktiven Peroxyd oxydiert ²⁵⁾. Das reaktionsfähige Sauerstoffatom der Peroxydgruppe kann den durch Fermente aktivierten Wasserstoff einer CH₂-Gruppe einer Fettsäure in β-Stellung oxydieren und über die β-Oxy- bzw. β-Keto-Säure den Abbau der Fettsäurekette fördern. Reaktionsträgere gesättigte Fettsäuren könnten auf diese Weise — wie dies in vitro gezeigt wurde ²⁶⁾ — unter Mitwirkung von Dehydrase und Codehydrase einen beschleunigenden Umsatz erleiden.

Versuche von *S. Skraup* ²⁷⁾ zeigten, dass der stark gesättigte Hammeltalg bei Tierfütterung später direkt als Depotfett wiedergefunden wurde. Bei Gegenwart von linolsäurehaltigen Fetten dagegen wurde aller Hammeltalg zu Energie, Kohlensäure und Wasser umgewandelt und nicht erst abgelagert.

Die Aktivierungsenergie der Linolsäure bzw. ihres Peroxydes wäre demnach das «Zündholz» zur Fettverbrennung.

Zusammenfassung

Die Auswertung der systematischen Fettanalyse erlaubt sowohl den autoxydativen Fettabbau wie auch den Molekülaufbau (Verdickung) beim Verderben von Arachisöl zu verfolgen. Die Sauerstoffaufnahme, erkennbar durch erhebliche Peroxyd-, Hydroxyl- und Carbonylzahlen, endigt vorwiegend in einem Stoffabbau auf Kosten der Linolsäure.

Durch Dehydration hydroxylierter Produkte oder durch Verlagerung isolierter Doppelbindungen können konjugierte Systeme entstehen, die durch Dien-Synthesen zur Molekülvergrößerung führen. Die Bildung konjugierter Doppelbindungen wird durch Bestimmung der Dienzahl nachgewiesen und die Entstehung von Dimeren (Dioxin-Ringen) aus Peroxyden angegeben. Die Viskositätskurve nimmt beim Verderben von Arachisöl nach einiger Zeit einen steilen Anstieg, ohne die Peroxyd-Zunahme oder Jodzahl-Abnahme sichtbar zu beeinflussen. Wir vermuten daher, dass eine cis-trans-Umlagerung der ungesättigten Säure, ähnlich der selektiven Härtung, welche der kettenförmigen primären Molekülvergrößerung eine dreidimensionale «Vernetzung» mit Viskositätszuwachs und Ölverdickung erlaubt, in erster Linie in Frage kommt. Die vielseitige chemische Reaktionsfähigkeit der Linolsäure beim chemischen Fettumsatz erklärt ihre hervorragende Stellung als «essential fatty acid» (Vitamin F) im Fettstoffwechsel und beim oxydativen Abbau und den Umwandlungen der Nahrungsstoffe in der Zelle.

Résumé

L'examen des valeurs obtenues dans l'analyse systématique des graisses permet de suivre, dans le cas de l'altération de l'huile d'arachides, aussi bien la dégradation de la graisse par autoxydation qu'une certaine polymérisation moléculaire (épaississement). L'absorption de l'oxygène, reconnaissable aux indices élevés de peroxyde, d'hydroxyle et de carbonyle, se vermine principalement par une dégradation, qui se fait aux dépens de l'acide linoléique.

Des systèmes conjugués peuvent être formés par déshydratation de produits hydroxylés ou par transposition de doubles liaisons isolées; ces systèmes conjugués conduisent par synthèse diénique à un accroissement moléculaire. La formation de doubles liaisons conjuguées est mise en évidence par la détermination de l'indice diénique, et la production de dimères (cycles dioxiniques) est déduite des peroxydes.

Lors de l'altération de l'huile d'arachides la courbe de la viscosité présente après quelque temps une montée rapide, qui n'a pas d'influence visible sur l'augmentation de l'indice de peroxyde ou sur la diminution de l'indice d'iode. Ceci nous fait supposer qu'une transposition cis-trans des acides non saturés peut être envisagée en premier lieu. Cette transposition serait comparable à l'hydrogénation sélective qui permet à un accroissement primaire de la molécule, en forme de chaîne, de se transformer en réseau à 3 dimensions, avec augmentation

de la viscosité et épaissement de l'huile. La capacité réactionnelle très variée de l'acide linoléique, au point de vue chimique, dans la transformation des graisses, explique sa position exceptionnelle comme acide gras essentiel (Vitamine F) dans le métabolisme des graisses et dans la cellule, lors des transformations des aliments et de leur dégradation par oxydation.

Literatur

- 1) *Iselin*, Verderben der Fette und Öle II, diese Mitt. **39**, 310 (1948).
- 2) *Iselin*, Verderben der Fette und Öle II, diese Mitt. **39**, 324 (1948).
- 3) *Liebigs Ann.* **533**, 46 (1937).
- 4) *Handbuch der Leb. Ch.*, Bd. IX, S. 696 (1942).
- 5) *Fette und Seifen* **50**, 36 (1943).
- 6) *Fette und Seifen* **44**, 14 (1937).
- 7) *Handbuch der Leb. Ch.*, Bd. II/1, S. 22 (1933).
- 8) *H. P. Kaufmann* und *S. Funke*, *Fette und Seifen* **45**, 255 (1938).
- 9) *Viollier* und *Iselin*, diese Mitt. **29**, 1 (1938).
- 10) *H. P. Kaufmann*, *Fette und Seifen* **49**, 105 (1942).
- 11) *A* **460**, 98 (1928).
P. C. A. Kappelmeier in *Schönfeld-Hefter: Chemie und Technologie der Fette*, Bd. I, S. 358 (1936).
- 12) *H. P. Kaufmann*, *Fette und Seifen* **49**, 102, 321 (1942).
- 13) *Z. angew. Chem.* **46**, 643 (1933); *Fette und Seifen* **43**, 103 (1936).
- 14) *Fette und Seifen* **50**, 425 (1943).
- 15) *Fette und Seifen* **43**, 93 (1936); **51**, 51 105 (1944).
- 16) *Öl- und Chemiewerke AG., Hausen bei Brugg:*
H. P. Kaufmann, *Fette und Seifen* **50**, 46 430 (1943); **51**, 51 105 (1944)
- 17) *W. G. Bickford, F. G. Dollear* und *K. S. Markley*, *Oil and Soap* **15**, 256 (1938).
- 18) *Fette und Seifen* **46**, 546 (1939).
- 19) *B.* **75**, 203, 331, 632, 925, 1164, 1373 (1942).
- 20) *Fette und Seifen* **50**, 391 (1943).
- 21) *Vorratspflege und Lebensmittelforschung* **3**, 16 (1940).
- 22) *Fette und Seifen* **46**, 142 (1939); **50**, Heft 12 (1943).
- 23) *Burr, Burr* und *Miller*, *J. biolog. chem.* **97**, 1 (1932).
S. Edelbacher und *G. Viollier*, *Ztschr. für Vitaminforschung* **15**, 274 (1944).
- 24) *J. Abelin*, *Experientia* 2, 15. III. 46, S. 105.
- 25) *Diese Mitt.* **39**, 312 (1948).
Süllmann, *Helv. chim. Acta* **24**, 465, 646, 1360 (1941).
- 26) *Diese Mitt.* **39**, 332 (1948) (*Kaufmann* und *Schreiber*).
- 27) *Chem. Ztg.* **61**, 65 (1937); *Z. physiolog. Chem.* **259**, 1, (1939); *Vorratspflege und Lebensmittelforschung* **4**, 312 (1941).
Siehe auch *F. Grandel* (Vitamin F als Biokatalysator).
Fette und Seifen **46**, 150 (1939).