

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Zur Kenntnis der Thrane und des Walrathhöles**

**Halperin, Isaak**

**Karlsruhe, 1895**

Einleitung

[urn:nbn:de:bsz:31-275723](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275723)

## Einleitung.

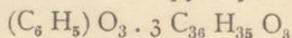
Die Benutzung der Fette und Oele für medizinische und technische Zwecke ist seit den ältesten Zeiten im Gebrauch. Aber trotz dieser praktischen Anwendungen der Fette war bis Ende des vorigen Jahrhunderts über die chemische Zusammensetzung derselben nichts bekannt. Lavoisier nahm die erste Elementaranalyse des Baumöles vor und fand in Folge einer irrhümlichen Berechnung 78,9% Kohlenstoff und 21,1% Wasserstoff. Er hielt daher dieses Oel für einen Kohlenwasserstoff.

Erst im Jahre 1813 gelang es dem französischen Chemiker Chevreul, Klarheit in dieses Capitel der organischen Chemie zu bringen, indem er die Constitution der Fette und den Prozess der Verseifung richtig erkannte. Die Ergebnisse seiner mit unermüdlichem Fleisse ausgeführten Arbeit, die zu vielen weiteren Entdeckungen Anlass gab, vereinigte er im Jahre 1823 in seinem Werke: »Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale«.

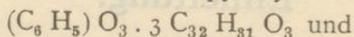
Der damaligen dualistischen Theorie gemäss fasste Chevreul die Fette als Salze, analog den anorganischen Salzen, auf: als Basis der Fette nahm man nach Berzelius das hypothetische dreibasische Radical Lipyloxyd  $\equiv (\text{C}_6 \text{H}_5) \text{O}_3$  an, welches beim Zersetzen des Fettes mit

Natron oder Kali im Augenblicke des Freiwerdens Wasser aufnehmen und Lipyloxydhydrat oder Glycerin  $(C_6 H_5) O_3 \cdot 3 HO$  bilden sollte. Es sind also nach der früheren Theorie:

Stearin = stearinsurem Lipyloxyd =



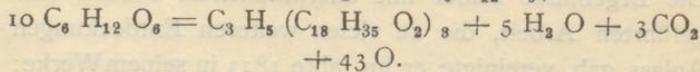
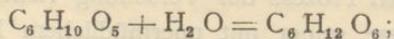
Palmitin = palmitinsurem Lipyloxyd =



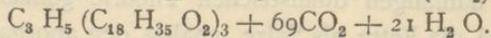
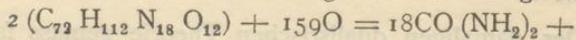
Olein = ölsaurem Lipyloxyd =  $(C_6 H_5) O_3 \cdot 3 C_{36} H_{33} O_3$ .

Im Jahre 1822 äusserte Chevreul die Ansicht, dass die Fette nicht salzartige, sondern den zusammengesetzten Aethern oder Estern entsprechende Verbindungen seien. Er fand auch zuerst, dass die Fette beim Behandeln mit Kalium oder Natriumhydrat Salze der Fettsäuren und Alkohole oder Glycerin bilden, welche Ermittlung für die weiteren Untersuchungen der Fette von grosser Wichtigkeit war.

Was die Bildung der Fette in lebenden Organismen betrifft, so gibt es gegenwärtig verschiedene Theorien, von denen die wichtigsten die von Liebig und von E. Voit sind. Liebig nimmt an, dass die Bildung des Fettes im Thierreiche eine Umwandlung der Kohlenhydrate der Nahrung ist, entsprechend den Formeln:



Nach Voit entsteht es aus dem Eiweiss, das bei dem Stoffwechsel im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



Es sind fast ausschliesslich die gelösten Eiweissstoffe, welche im Körper durch Oxydation in Fett, Kohlensäure und Wasser gespalten werden, während

Kreatin, Harnstoff etc. als Nebenprodukte auftreten. Der bei diesem Prozesse gebildete Harnstoff wird aus dem Blute durch die Nieren entfernt und mit dem Urin abgeschieden, während das Fett zur Vermehrung des Körperfettes dient. Obwohl für diese Hypothese viele Thatsachen sprechen, kann dieselbe nicht als allgemein gültig bezeichnet werden, da meistens weit grössere Mengen von Fett gebildet werden, als selbst unter günstigen Umständen aus im lebenden Organismus sich zersetzenden Eisweiss entstehen können. Ausserdem lassen uns beide Erklärungen über die Ursachen der Fettbildung gänzlich im Dunkeln, da es nicht möglich ist, ausserhalb des Körpers aus Kohlenhydraten, oder aus Eiweis Fett synthetisch darzustellen.

Die Thrane, flüssige Fette der Meerthiere (Fische), bilden eine besondere Klasse der Fettkörper. Ihre Wichtigkeit für die Technik ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen, wovon die jährlich zunehmende Einfuhr ein deutliches Bild gewährt. Der vermehrte Consum erstreckt sich naturgemäss wesentlich auf diejenigen Thrane, welche in der Seifenfabrikation sowie in der Gerbeindustrie verwendet werden, während die Einfuhrmengen der Medicinalthrane keine wesentlichen Veränderungen aufweisen. Im Nachfolgenden sind die Zahlen für den Import der für die Industrie wichtigen Japanthrane nach Deutschland aus den letzten Jahren — berechnet in Mtr.-Ctr. — zusammengestellt:

1890: 76667; 1891: 82092; 1892: 87687; 1893: 115038; 1894: 121100.<sup>1</sup>

Die Zufuhr von Japanthran hat sich also im Laufe von vier Jahren fast verdoppelt.

<sup>1</sup> Chem. Zeit. 1895 3 Seite 44.

Die zunehmende Wichtigkeit der Thrane für die Industrie liess es wünschenswerth erscheinen, über ihre chemische Natur genauer unterrichtet zu sein. Ich habe deshalb die analytischen Constanten einer Reihe von Thranen theils controlirt, theils neu bestimmt.

Die Thrane unterscheiden sich von den anderen Fetten und Oelen hauptsächlich in zweierlei Hinsicht: einerseits werden sie durch salpetrige Säure nicht in Elaïdin verwandelt — sie sind also keine Oelsäureglyceride, — andererseits trocknen sie nicht — sie sind also auch keine Leinölsäureglyceride. Ausserdem weichen die meisten Thrane von allen übrigen Oelen dadurch ab, dass sie Jod und Brom in organischen Verbindungen, über deren nähere Natur allerdings noch gar nichts bekannt ist, enthalten. Diese Elemente lassen sich deutlich in den aus den Thranen dargestellten Seifen nachweisen.

Die Gewinnung der einzelnen Thrane geschieht auf verschiedene Weise und auch von verschiedenen Meerthieren. Der Leberthran, der eine grosse Rolle in der Medicin spielt, wird aus den Lebern des Kabliau, Stockfisches und Dorsches dargestellt. Die Lebern dieser Fische werden zunächst ausgeschnitten, von Blut befreit, in hohe Fässer, welche in der oberen Hälfte, in der Mitte und in der Nähe des Bodens je einen Hahn haben, gebracht und dann der Sonne ausgesetzt. Man erhält eine hellgelbe Flüssigkeit, welche unter dem Namen »hellblanker Leberthran« — *Oleum jecoris album* oder *flavum* — bekannt ist. Die klarsten und deshalb werthvollsten Antheile werden durch den obersten Hahn abgelassen; danach wird der Deckel mit Steinen beschwert und ein etwas trüberer Thran durch den Druck aus den unteren Hahnen herausgepresst. Die gepresste Masse erwärmt sich beim Stehen und scheidet ein weiteres

Quantum eines kastanienbraunen Thrans ab, welcher »braunblanker Leberthran« — *Oleum jecoris Sulfuscum* — genannt wird und durch den untersten Hahn entfernt wird. Der nunmehr verbleibende Rückstand wird in eisernen Gefäßen ausgekocht und liefert noch eine kleine Menge eines minderwerthigen Thranes, der als »brauner Leberthran« — *Oleum jecoris fuseum* — im Handel bezeichnet wird.

Der Leberthran wird hauptsächlich in Norwegen, (insbesondere in Bergen), Neufundland und Schottland gewonnen.

Die Walthrane werden durch Auskochen des Speckes der Wale in eisernen Kesseln oder durch Auspressen desselben gewonnen und tragen je nach der Art der Darstellung verschiedene Namen.

Die Robbenthane werden aus dem Specke der Robben dargestellt. Der Speck wird in Behälter gebracht, deren Boden aus starken Brettern besteht und deren Seitenwände aus dicht nebeneinanderstehenden hölzernen Stäben gebildet sind. Unter jedem Behälter befindet sich ein etwas größeres hölzernes Reservoir, welches zur Aufnahme des durch die Zwischenräume der Stäbe des Behälters fließenden Thranes dient. Ein Theil des Thranes sickert im Laufe von 2 bis 3 Monaten aus dem Speck aus und bildet die bessere Handelsqualität. Eine geringere Qualität wird aus dem zurückbleibenden Speck durch Auskochen gewonnen und als gekochter Thran bezeichnet.

Im Jahre 1843 hat de Jongh<sup>1</sup> eine Arbeit über den Leberthran geliefert. Er untersuchte drei Thransorten: braunen, braunblanken und blanken Leberthran und kam zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnissen:

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 1843. 48 pg. 362.

	brauner	blank- brauner	blanker
Oelsäure mit brauner Materie (Gaduin) und zwei nicht untersuchte Stoffe . . . . .	69,78	71,76	74,03
Margarinsäure . . . . .	16,14	15,42	11,76
Glycerin . . . . .	9,71	9,07	10,18
Buttersäure . . . . .	0,16	„	0,04
Fellensäure, Cholinsäure mit etwas Margarin, Olein, Bilivulvin . .	0,30	0,06	0,04
Bilivulvin, Bilifellensäure mit zwei anderen (verschiedenen) eigenthümlichen Stoffen . . . .	0,88	0,44	0,27
Eigenthümliche in Alkohol von 30° lösl. Materie . . . . .	0,04	0,01	0,006
Eigenthümliche, weder in Wasser, Alkohol, noch in Aether lösliche Materie . . . . .	0,005	0,002	0,001
Jod . . . . .	0,03	0,04	0,04
Chlor mit etwas Brom . . . . .	0,08	0,16	0,15
Phosphorsäure . . . . .	0,05	0,08	0,09
Schwefelsäure . . . . .	0,01	0,08	0,07
Phosphor . . . . .	0,007	0,01	0,02
Kalk . . . . .	0,08	0,17	0,15
Magnesia . . . . .	0,004	0,012	0,008
Natron . . . . .	0,02	0,07	0,05

de Jongh fand, dass das Jod, welches in jedem echten Thran sich findet, nur durch Verseifung und Veraschung der gewonnenen Seifen etc. erhalten werden kann.

Die Existenz der eigenthümlichen organischen Säuren, welche de Jongh neben Oelsäure, Margarinsäure und

Buttersäure aufgefunden zu haben vermeinte, ist jedenfalls eine recht zweifelhafte.

Salkowski<sup>1</sup> untersuchte auch drei Sorten von Leberthran und erhielt folgende Resultate: 1. Die gewöhnliche Angabe, der Leberthran enthalte eine beträchtliche Menge der Glyceride niederer Fettsäuren, zum Beispiel Valeriansäure hat für heutzutage im Handel vorkommende Medicinalthrane keine Geltung mehr. Vermuthlich enthielten die Leberthrane auch früher solche Glyceride nicht, sondern freie flüchtige Fettsäuren; dass solche im Leberthran sich finden, erklärt sich daraus, dass früher faule Lebern zur Darstellung der Thrane verwendet wurden, und dass das Eiweiss der Leber bei der Fäulniss erhebliche Mengen flüchtiger Fettsäuren liefert. 2. Der Leberthran enthält relativ nicht unbeträchtliche Mengen von Cholesterin, jedenfalls viel mehr als die anderen Thierfette, und zwar durchschnittlich etwa 0,3% reines Cholesterin. 3. Der Leberthran enthält Cholesterin und die pflanzlichen Oele Phytosterin als unverseifbares Fett. Cholesterin also, wo es vorkommt, charakterisirt das betreffende Oel als ein thierisches, Phytosterin als ein pflanzliches. Es giebt aber auch cholesterinfreie Fette und Oele.

Ferner untersuchte Salkowski<sup>1</sup> einige Sorten von hellgelben — mit einer Ausnahme — Norweger Leberthran auf ihren Gehalt an freien Fettsäuren und erhielt folgende Ergebnisse:

Herkunft der Thrane	Procentgehalt an freien Fettsäuren auf Oelsäure berechnet
Jensen (Originalflasche) . . . . .	{ 0,41 0,41
Tempel (Originalflasche) . . . . .	{ 0,32 0,31

<sup>1</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie 1887, 26, S. 563.

Herkunft der Thrane	Procentgehalt an freien Fettsäuren auf Oelsäure berechnet
Boschin (Originalflasche) . . . . .	{ 0,68 0,69
Peter Möller (Originalflasche) . . . . .	{ 0,33 0,33
Lampe, Kaufmann & Comp. in Berlin . . . . .	{ 0,41 0,42
Gehe in Dresden . . . . .	{ 0,37 0,37
Merk in Darmstadt . . . . .	{ 0,25 0,24
Friedländer'sche Apotheke in Berlin. . . . .	{ 6,53 6,50

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass die guten Handelssorten nur ganz unbedeutende Quantitäten von freien Fettsäuren enthalten. Nur der dunkelgelb gefärbte Thran machte eine Ausnahme, indem er 6,5% freier Fettsäuren lieferte.

Die von Gautier und Mourgues<sup>1</sup> im Leberthran nachgewiesenen ca. 0,035 bis 0,050% organischen flüchtigen Basen und zwar Butylamin, Isoamylamin, Hexylamin und Dihydrolutidin, ferner die nicht flüchtigen Basen Morrhuin und Aselin und eine stickstoffhaltige Säure die Morrhuinsäure, sind nach Fahrion<sup>2</sup> als Verunreinigungen der Thrane und also als keine unterscheidenden Merkmale der Thrane von den übrigen Fetten aufzufassen. Für diese Behauptung spricht schon die von Gautier und Mourgues mitgetheilte Beobachtung, dass im hellen Thran die oben erwähnten stickstoffhaltigen Körper sich nicht finden. Die Thrane sind, wie alle anderen thie-

<sup>1</sup> Chem. Zeitung 1888 Rep. II. Sem. 208, 321, oder Compt. rend. 1888, 107, 254, 626 und 740.

<sup>2</sup> Zeitschrift für angew. Chemie 1891, S. 446.

rischen und pflanzlichen Fette, im reinen Zustande von Stickstoff frei.

Ueber die Zusammensetzung der Thrane ist noch wenig bekannt. Fast in allen Lehrbüchern<sup>1</sup> findet sich die Angabe, dass die Thrane Glyceride der Physetölsäure seien. Diese Annahme stützt sich ausschliesslich auf die Untersuchungen von Hofstädter, welcher die Physetölsäure als einen Bestandtheil des Walrathöles erkannt hat. Nun ist einerseits das Walrathöl kein Thran im eigentlichen Sinne, sondern ein flüssiges Wachs, denn es besteht zum grössten Theil nicht aus Glyceriden der Fettsäuren, sondern aus Estern einatomiger Fettalkohole, vornehmlich Cetylalkohol ( $C_{16}H_{33}.OH$ ) und Dodecylalkohol ( $C_{12}H_{25}.OH$ ); andererseits bildet die Physetölsäure nach Hofstädter's eigener Angabe nur einen untergeordneten Bestandtheil des Walrathöles. Die Annahme, dass die Thrane Glyceride der Physetölsäure seien, ist darum eine ganz willkürliche. Nach den Untersuchungen von Fahrion<sup>2</sup> muss man sie sogar als eine durchaus unwahrscheinliche bezeichnen, denn es gelang ihm bei einer Reihe von Versuchen, die mit verschiedenen Thranen angestellt wurden, niemals dieselbe aufzufinden. Er erhielt stets statt der festen Physetölsäure, die nach Hofstädter einen Smp. von  $30^{\circ}C.$  hat, eine flüssige Fettsäure, die er Jecorinsäure nannte. Wenn die Physetölsäure überhaupt in den Thranen vorkommt, so muss dieselbe, wie Fahrion meint, noch von einer oder mehreren anderen ungesättigten Säuren begleitet sein, wie aus der Jodzahl der Thrane hervorgeht; diese letztere schwankt, wie Fahrion durch eine grosse Zahl von Bestimmungen gefunden hat, im Allgemeinen zwischen 100

<sup>1</sup> Schädler, Technologie der Fette und Oele I. Th. u. a.

<sup>2</sup> Chem. Zeitung 1893 S. 521 u. 685.

und 200, liegt aber meist zwischen 130 und 160, während dem Triglycerid der Physetölsäure die Jodzahl 94,9 zukommt.

Was die Physetölsäure betrifft, so wurde sie im Jahre 1854 von Hofstädter<sup>1</sup> im Walrathöl aufgefunden. Das zu dieser Untersuchung verwendete Walrathöl stellte sich Hofstädter selbst in der Weise dar, dass er den Kopf eines Pottwals (*Physeter macrocephalus*, daher der Name Physetölsäure) der Sonnewärme aussetzte und das ausfliessende Fett, welches eine grosse Menge Walrath enthielt, durch Filtriren und durch Absetzen vom Walrath befreite. Das verbleibende Walrathöl erstarrte fast vollständig bei 0°.

Das Verfahren, nach welchem Hofstädter zu der Entdeckung der Physetölsäure kam, beruht auf der Eigenschaft des Bleisalzes der Oelsäure und ihrer Homologen im Aether sich aufzulösen, während die Bleisalze der Palmitinsäure und Stearinsäure unlöslich sind.

Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt: Das Walrathöl wurde mit Kalilauge im Ueberschusse verseift, die durch Aussalzen gereinigte Seife in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und die Masse mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde an der Luft getrocknet und mit Aether geschüttelt, wobei sich das ölsäure bzw. physetölsäure Blei, neben Aethyl ( $C_{18}H_{38} \cdot OH$ ) und unverseifbarem Fett auflösten, und die Bleisalze der Palmitinsäure und Stearinsäure zurückblieben. Von dieser Lösung wurde der Aether zum Theil abdestillirt, das Bleisalz mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die Fettsäuren abgehoben und mit einer Lösung von Chlorbaryum und Ammoniak versetzt. Nach-

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 91, S. 177 oder Wiener acad. Berichte 1854, 12, S. 765.

dem das gebildete Barytsalz gehörig gewaschen und im Vacuum getrocknet war, wurde es, um das anhängende unverseifbare Fett zu entfernen, mit kaltem Aether geschüttelt, hierauf mit Alkohol von 93% ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Abkühlen fiel der ölsaure bezw. physetölsaure Baryt als weisses Pulver heraus. Derselbe wurde getrocknet, noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, abermals getrocknet und mit Weinsäure zersetzt.

Die auf diese Weise erhaltene Fettsäure, die Hofstädter Physetölsaure nennt, ist farb- und geruchlos, ihr Schmelzpunkt liegt bei 30° C., Erstarrungspunkt bei 28° C; auf 100° C erwärmt, verändert sie sich: sie nimmt Sauerstoff auf, wird gelblich gefärbt, thranig riechend, und hat dann einen Schmelzpunkt von 26,5° C. Bei der Einleitung von salpetriger Säure verwandelt sie sich nicht, wie die Oelsäure, in die Elaïdinsäure ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), eine der Oelsäure isomere Fettsäure. Die Physetölsaure ist mit der im Erdnussöle von Gössman und Scheven<sup>1</sup> gefundenen Hypogäasäure isomer, steht in demselben homologen Verhältnisse zur Oelsäure, wie die Palmitinsäure zur Stearinsäure, d. h. sie unterscheidet sich von ihr durch  $2CH_2 = C_2H_4$  und hat nach Hofstädter die Formel  $C_{16}H_{30}O_2$ .

Da die Physetölsaure seit ihrer Entdeckung von Hofstädter im Walrathöle, meines Wissens, bis jetzt noch nicht genau untersucht wurde, so stellte ich mir dies, sowie die Untersuchung des Walrathöles selbst, zur Aufgabe.

Diesem hauptsächlichlichen Theil der Arbeit lasse ich die Untersuchungen einiger Thran-Sorten vorangehen.

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 94, S. 230.