

Synthetisches Fett

Kurze Zusammenfassung der Chemie und Physiologie der durch Paraffinoxydation gewonnenen Fettsäuren und der daraus hergestellten Glyceride

von K. E. SCHULTE und W. WEISSKOPF

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

1. Die Entwicklung der Fettsäuresynthese

Die synthetische Gewinnung des Nahrungsstoffes «Fett» ist vorwiegend eine Frage der Darstellung der Fettsäuren, d. h. also von aliphatischen Monocarbonsäuren, für deren Synthese die organische Chemie eine Anzahl Verfahren kennt. Allerdings sind diese Laboratoriumsmethoden aus verschiedenen Gründen für eine Übertragung in die Technik nicht geeignet. Nun unterscheiden sich die Fettsäuren von den Kohlenwasserstoffen allein durch die Carboxylgruppe. Verständlicherweise hat man sich deshalb schon lange bemüht, durch Einführung von funktionellen Gruppen die Paraffine in reaktionsfähigere Verbindungen, z. B. die zugehörigen Monocarbonsäuren, überzuführen. In technischem Maßstab durchführbar ist dies bisher nur durch die Halogenierung, die Sulfochlorierung, die Nitrierung und die Oxydation der Kohlenwasserstoffe und von diesen Reaktionen hat sich bis jetzt nur die Oxydation für die Gewinnung von Fettsäuren als technisch durchführbar erwiesen.

Ähnlich wie bei der Halogenierung erfolgt auch bei der Oxydation der Austausch des Wasserstoffs gegen Sauerstoff nicht ausschließlich an den endständigen Methylgruppen, sondern vorwiegend an den innenständigen Methylgruppen der Paraffinkette unter Aufspaltung der Kette in kürzere Bruchstücke. Bei der Auswahl von Paraffinen mit genügend langer C-Kette (C_{18} bis C_{25}) zur Oxydation erhält man neben niedermolekularen Fettsäuren auch die gewünschten höhermolekularen Homologen in befriedigender Ausbeute.

Als Ausgangsmaterial hat man zunächst die in der Natur vorkommenden Paraffine bzw. die durch Destillation der Braunkohle, des Erdöls und des Ölschiefers zu gewinnenden Paraffine verwendet. Diese Rohstoffe würden für eine großtechnische Fettsäuresynthese kaum ausgereicht haben. Erst bei der Benzinsynthese nach F. FISCHER und H. TROPSCHE aus Wassergas fallen neben den Benzinen höhersiedende Paraffine, der sogenannte FISCHER-TROPSCHE-Gatsch oder Paraffin-Gatsch, in ausreichender Menge an (bis zu 50 % je nach Wahl des Katalysators)¹, deren Verwendbarkeit für die Fettsäuresynthese von der Firma Hubbe-Fahrenholtz² und un-

abhängig davon von der Märkischen Seifenindustrie (A. Imhausen)³ erkannt wurde. Schon früher hatten die I.G. Farbenindustrie, Werk Badische Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen, und der Henkel-Konzern Arbeiten über die Paraffinoxydation aufgenommen. Die verschiedenen Interessengruppen haben sich 1937 zu gemeinsamer Auswertung der Patente und Erfahrungen zusammengeschlossen.

Die Paraffine der FISCHER-TROPSCHE-Synthese sind für die Fettsäuresynthese auch deshalb weit geeigneter als die aus Naturprodukten gewonnenen, da sie keine zyklischen Verbindungen, die bei der Oxydation zu Stoffen mit unerwünschter pharmakologischer Wirkung führen können, enthalten. Die Bildung derartiger Stoffe unter den Bedingungen der FISCHER-TROPSCHE-Synthese wurde bisher nicht beobachtet; jedoch entstehen neben den normalen Paraffinen auch solche mit verzweigter Kette.

Als weitere Ausgangsstoffe für die Paraffinoxydation kommen außerdem die Kohlenwasserstoffe aus hydriertem Braunkohlenteer, dem Tieftemperaturhydrierungsparaffin (TTH-Paraffin) und RIEBECK-Paraffin aus Braunkohlenschwefel in Frage, die sich infolge ihres geringen Gehaltes an verzweigt-kettigen Paraffinen als zweckmäßiger erwiesen haben.

Es ist hier nicht der Platz, die geschichtliche Entwicklung und die geleisteten Beiträge einzelner Laboratorien und Wissenschaftler zu schildern⁴. Ebenso kann auf den Verlauf der Oxydation, die sich dabei abspielenden chemischen Reaktionen, die im übrigen noch nicht völlig geklärt sind, und die apparativen Einzelheiten einer solchen Anlage nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Oxydation selbst bei Temperaturen zwischen 80 und 170 °C unter Durchleiten von feinverteilter Luft und gleichzeitiger Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird.

Um eine Weiteroxydation der schon entstandenen Säuren möglichst zu verhindern, wird der Oxydationsprozeß schon nach Erreichung eines bestimmten Säuregehaltes (ca. 30 %) unterbrochen. Entgegen der theoretischen Erwartung, daß das tertiäre C-Atom der Iso-paraffine vom Sauerstoff bevorzugt angegriffen wird, hat sich gezeigt, daß dies nicht der Fall ist und so Fettsäuren

¹ DRP M 137 698 IV d vom 10. März 1936.

² F. WITTKA, Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe, J. A. Barth, Leipzig 1940.

³ F. MARTIN, Fette u. Seifen 48, 395 (1941).

⁴ DRP 739 570 vom 12. Oktober 1935.

mit verzweigter Kette in dem synthetischen Fettsäuregemisch auftreten, die sich nur schwer daraus entfernen lassen.

Man findet im Oxydationsgemisch in mehr oder weniger großer Menge folgende Stoffgruppen: Fettsäuren mit unverzweigter und verzweigter Kette, Oxysäuren, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Dicarbonsäuren, Lactone und Verbindungen dieser Stoffgruppen untereinander. Aus diesem heterogen zusammengesetzten Gemisch werden die gebildeten Säuren in einem mehrstufigen Reinigungsprozeß abgetrennt. Während also die Oxydation diskontinuierlich arbeitet, erfolgt die Reinigung und Aufarbeitung des Oxydationsgemisches in einem kontinuierlichen Prozeß. Aus den gereinigten Säuren werden durch fraktionierte Destillation die Säuren mit 10–20 C-Atomen abgetrennt. Hatten zunächst diese Synthesefettsäuren noch einen durchdringenden Geruch, der sich selbst bei den daraus hergestellten Seifen unangenehm bemerkbar machte, so hat der weitere Ausbau des Reinigungsverfahrens zu Fettsäuren geführt, die vollkommen geruchlos und farblos bis hellgelb gefärbt sind. Die Veresterung dieser Säuren mit Glycerin, dessen Synthese ebenfalls über den Propargylalkohol in technischem Ausmaß lösbar erscheint, ergibt Glyceride, deren Verwendung als Speisefett erwogen werden kann.

2. Eigenschaften und Analytik der Synthesefettsäuren und der Synthesefette

Das von den Deutschen Fettsäurewerken Witten/Ruhr aus FISCHER-Gatsch bis zum Frühjahr 1945 erzeugte Fett hat folgende Eigenschaften: Die bei 31 °C schmelzenden und bei 25 °C erstarrenden Glyceride haben in festem Zustande eine hellgelbe, in flüssigem eine hellbraune Farbe, besitzen bei Zimmertemperatur schmalzartige Konsistenz und sind fast geschmack- und geruchlos. Das Fettsäuregemisch besteht beinahe zu gleichen Anteilen aus den geradzahigen und ungeradzahigen Fettsäuren von C₆ bis C₁₈ und ungefähr 5 % Fettsäuren mit höherer C-Atom-Zahl als C₁₈. Die Fettsäuren sind überwiegend gesättigter Natur (JZ der Glyceride = 7,2). Oxy- und Keto-Säuren sind in so geringer Menge vorhanden, daß sie durch Bestimmung der entsprechenden Kennzahlen nicht erfaßt werden können. Sie werden bei der Reinigung der Rohfettsäuren fast völlig entfernt, dagegen konnten geringe Mengen Dicarbonsäuren⁶ und verzweigt-kettige Fettsäuren, letztere bis zu 30 %, nachgewiesen werden⁹. In den Tabellen 1 und 2 sind die fettchemischen Kennzahlen der Synthesefettsäuren und die der zugehörigen Glyceride aus der Produktion des Jahres 1944 des Wittener Werkes zusammengestellt^{7, 8}.

⁶ G. SCHILLER, Z. Lebensm.-Unters. u. -Forsch. 88, 174 (1948).

⁸ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, Z. physiol. Chem. 282, 220 (1947).

⁷ K. E. SCHULTE, Pharm. Z. 86, 97 (1947).

⁹ E. KUNTZ, Dtsch. Lebensm.-Rdsch. 44, 1, 27 (1948).

Tab. 1. Fettchemische Konstanten der freien Fettsäuren

Farbe: fest: hellgelb; flüssig: hellbraun
Spezifisches Gewicht: 40°/4° = 0,8834
Fließschmelzpunkt: 32,0°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 31,2°
Klarschmelzpunkt: 36,2°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 35,9°
Refraktion: 28,8 (bei 40°)
Brechungsindex: 1,4443 ² (bei 40°)
Viskosität: ϵ_p 40° = 11,38
Polarisation: keine
Versäufungszahl: 242,5
Verseifungszahl ber.: 243,61
Verseifungsäquivalent ber.: 230,4
Mittleres Molekulargewicht der Gesamtfettsäuren: 230,4
Jodzahl (HANUS) 1 Stunde Zimmertemperatur: 10,88
Jodzahl (KAUFMANN) 1 Stunde Zimmertemperatur: 10,93
Rhodanzahl: 8,1
Dienzahl: 0,3
Hydroxylzahl: 0
Carbonylzahl: 0

Tab. 2. Fettchemische Konstanten der synthetischen Glyceride

Farbe: fest: hellgelb; flüssig: hellbraun
Spezifisches Gewicht: 40°/4° = 0,9223
Fließschmelzpunkt: 31,0°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 30,8°
Klarschmelzpunkt: 34,1°, nach 24 Stunden(Eisschrank): 33,8°
Refraktion: 48,3 (bei 40°)
Brechungsindex: 1,4585 (bei 40°)
Viskosität: ϵ_p 40° = 87,31
Erstarrungspunkt: 25,0°
Polarisation: keine
Säurezahl: 0,17
Verseifungszahl: 229,8 (229,1; 230,4)
Unverseifbares: 0,46 % (0,25–0,55 %)
REICHERT-MEISSL-Zahl: 2,5
POLENSKE-Zahl: 4,2 (4,3–5,5)
Buttersäurezahl: 0
Gesamtzahl der niederen Fettsäuren: 12,11 (10,6–15,1)
Restzahl: 12,11 (10,6–15,1)
A-Zahl: 28,9
B-Zahl: 3,0
Caprylsäurezahl: 30,37
Carbonylzahl: 0
Gesamtfettsäuren: 94,41
Gesamtfettsäuren ber. aus der VZ: 94,82
Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren ber. aus der VZ: 231,25
Glycerinrest (C ₃ H ₅) ber. aus der VZ: 5,18
Jodzahl (HANUS) 1 Stunde Zimmertemperatur: 11,68
Jodzahl (KAUFMANN) 1 Stunde Zimmertemperatur: 11,87
Wahre Jodzahl: 7,2
Rhodanzahl: 7,8
Dienzahl: 0,3 (0–0,5)
Hydroxylzahl: 2,5

Für die analytische Fettchemie bedeutet die Untersuchung der Synthesefettsäuren Neuland, da die bisher üblichen Kennzahlbestimmungen allein nicht ausreichen, um Aussagen über die Zusammensetzung von Synthese-

fetten machen zu können. Die Fehlergrenze dieser Methoden ist zu groß (ca. 1 %), es müssen erst einfache analytische Verfahren geschaffen werden, z. B. zur Erfassung der verzweigt-kettigen Fettsäuren. Das Vorkommen nur geringer Mengen ungesättigter Fettsäuren ist leicht feststellbar. Beachtung verdient vielleicht die Beobachtung, daß bei der Bestimmung der Jodzahl nach der Methode von W. HANUS oder H. P. KAUFMANN eine Zunahme des Halogenverbrauchs mit der Länge der Einwirkungszeit stattfindet⁷ (nach 1 Stunde $JZ = 11,68$, nach 24 Stunden $JZ = 20,45$). Wie gezeigt werden konnte, tritt trotz der milden Reaktionsbedingungen der genannten Jodzahlmethoden neben der Anlagerung noch Substitution von Halogen ein, was bei Naturfetten unter gleichen Bedingungen nicht beobachtet wird. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse läßt sich die wahre Jodzahl bestimmen. Die in kleinen Mengen vorkommenden ungesättigten Fettsäuren entstehen sehr wahrscheinlich durch Dehydratisierung von Oxysäuren bzw. bei der Hochtemperaturverseifung der Lactone. Der Anteil der verschiedenen Kettenlängen an ungesättigten Fettsäuren ist unterschiedlich und steigt mit zunehmender Kettenlänge. Die Lage der Doppelbindungen ist vorwiegend in 2,3- und 4,5-Stellung gefunden worden⁵, aber es kommen auch Doppelbindungen an anderen Stellen der Molekel vor, da die Doppelbindung wahrscheinlich bei der katalytischen Wasserabspaltung über die Kettenlänge der Molekel wandert. Die ungesättigten Säuren liegen in der trans-Konfiguration vor, ein Befund der unter anderem die Annahme ihrer Entstehung durch katalytische Wasserabspaltung aus Oxysäuren stützt. Mehrfach ungesättigte Säuren wurden bisher auch in kleinen Mengen nicht gefunden.

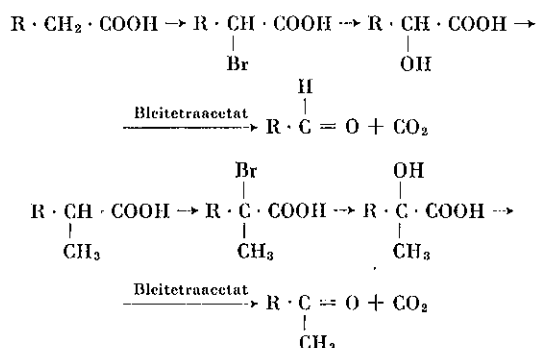
Schon der Nachweis des Vorhandenseins von ungeradzahigen Fettsäuren ist nicht einfach und kann nur durch sorgfältige Fraktionierung in Destillationskolonnen mit genügender Trennschärfe erfolgen. Die Untersuchungen sind von verschiedener Seite durchgeführt worden und ergaben, daß zu gleichen Teilen geradzahlige und ungeradzahlige Fettsäuren vorhanden sind (E. JANTZEN und Mitarbeiter⁹).

Nach G. SCHILLER⁵, dessen zusammenfassende Darstellung der analytischen Untersuchungen des Oppauer Arbeitskreises den folgenden Ausführungen zugrunde liegt, kann nach vorheriger Entfernung der höher oxydierten Säuren (Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren) durch Adsorption einer Lösung der Methylester in Petroläther oder Benzol (1 : 3) an Kieselgel eine schärfere Trennung der Fraktionen erreicht werden. Man beobachtet dann bei der Destillation Zwischenfraktionen, deren Schmelzpunkte niedriger liegen, als dem Eutektikum der benachbarten Ester entspricht. Diese tiefer schmelzenden Fraktionen lassen sich isolieren und als verzweigt-kettige Säuren identifizieren. Quantitative Aussagen über den Gehalt an Isofettsäuren lassen sich aus diesen Siede-

⁹ E. JANTZEN, W. RHEINHEIMER und W. ASCHE, *Fette u. Seifen* 45, 388, 613 (1938).

diagrammen nur innerhalb großer Fehlergrenzen machen. Werden die Fettsäuremethylester über RANEY-Nickel bei 300 °C und 500 atü Wasserstoffdruck zu den Kohlenwasserstoffen reduziert (man erhält vorwiegend die um ein C-Atom kürzeren Kohlenwasserstoffe) und diese einer Destillation unterworfen, so findet man auch hierbei Zwischenfraktionen, deren Schmelzpunkte niedriger liegen als das Eutektikum der benachbarten Fraktionen. Es wurde auch die von A. SCHAARSCHMIDT und M. MARDER¹⁰ angegebene Methodik zur Bestimmung von Isoparaffinen mit Hilfe von Antimonpentachlorid unter ausgewählten Bedingungen angewendet. Auch hierbei erhält man keine genauen Ergebnisse, da die Reaktion kettenlängenabhängig ist und jeweils für jede Kettenlänge erst die Reaktionsbedingungen festgelegt werden müssen. Auf Grund dieser verschiedenen Untersuchungen dürfte für Synthesesäuren aus FISCHER-Gatsch ein Gehalt von 30 % verzweigter Fettsäuren und für solche aus RIEBECK-Paraffin ein Gehalt von 12–15 % sehr wahrscheinlich sein.

Kann in der angedeuteten Weise der Nachweis über das Vorkommen größerer Mengen von Isosäuren in den Synthesefettsäuren erbracht werden, so ist über die Stellung der Seitenkette in der Molekel durch folgenden Abbau der isolierten Isosäuren Aufschluß zu erhalten:



Die in α -Stellung bromierten Fettsäuren werden zu den Oxyverbindungen verseift und diese mit Hilfe von Bleitetraacetat zu der um ein C-Atom kürzeren Carbonylverbindung oxydiert. Bei einer am α -C-Atom unverzweigten Fettsäure ergibt sich bei dieser Behandlung ein Aldehyd, der durch Oxydation in die zugehörige Carbonsäure überführbar ist. Trägt das α -C-Atom aber eine Seitenkette, so entsteht ein Keton, das abgetrennt und identifiziert werden kann. Der Abbau kann wiederholt werden. Auf diese Weise ließ sich bisher das Vorkommen von α -, β - und γ -methylverzweigten Fettsäuren in der C_{10} - und C_{11} -Fraktion nachweisen. Wahrscheinlich dürften aber noch weitere Verzweigungen vorhanden sein. Daß auch bei niederen Gliedern der Paraffin-fettsäuren (C_4 bis C_{10}) Verzweigungen vorkommen, konnte durch Destillation der zugehörigen Alkohole (gewonnen durch Druckhydrierung über Kupfer-Chromoxydkontakte) und Bestimmung des RAMAN-Spektrums

¹⁰ A. SCHAARSCHMIDT und M. MARDER, *Angew. Chem.* 46, 151 (1933).

und der Ultrarotabsorption gezeigt werden. Es wurden so in einer Fraktion 60 % normaler C_4 - und C_5 -Alkohol gefunden, bezogen auf die Kettenlänge $C_5 = 100$ % also ein Gehalt von 6,1 % verzweigtem C_5 -Alkohol. Bei Fettsäuren mit größerer C-Atomzahl (C_{10} bis C_{22}) erhält man mit diesen optischen Methoden keine brauchbaren Ergebnisse.

Da die Isofettsäuren sich unphysiologisch verhalten – es wird weiter unten noch davon die Rede sein –, ist ihre Entfernung aus Fettsäuren, die zur Herstellung von Speisefett verwendet werden sollen, erforderlich. Die Abtrennung kann durch Behandlung der Synthesäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln erreicht werden, da bei gleicher Kettenlänge die Isoverbindungen leichter, z. B. in Methylformiat oder Methyläthylketon, löslich sind.

Trotz der stets verbesserten Aufarbeitungsmethoden sind neben Dicarbonsäuren noch geringe Mengen von Oxy- und Ketosäuren in den Synthesefettsäuren vorhanden. Letztere sind in den geringen Konzentrationen nicht durch ihre Petrolätherunlöslichkeit oder Bestimmung der Hydroxyl- bzw. Carbonylzahl erfassbar. Diese Säuren reichern sich jedoch ebenfalls bei der Fraktionierung der nicht mit Kieselgel gereinigten Fettsäureester in den Zwischenfraktionen an, aus denen sie isoliert und bestimmt werden können. Wie schon oben erwähnt, lassen sich größere Mengen höher oxydierter Säuren durch Adsorption an Kieselgel gewinnen. Zur Isolierung der Ketosäuren aus dem Adsorbat eignet sich die Behandlung desselben mit Betainhydrazid oder Phenylhydrazincarbon- oder -sulfosäure oder Naphtalinhydrazinsulfosäure. Zur Abtrennung der Oxysäuren wird das Adsorbat mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin behandelt; es entstehen die Bernsteinsäurehalbester der Oxysäuren, die als Natriumsalze wasserlöslich sind und auf diese Weise abgetrennt werden können.

Ebenfalls in das Kieselgeladsorbat gehen die Dicarbonsäuren, die sich aber auch durch Auswaschen der Synthesefettsäuren mit Alkalilauge direkt abtrennen lassen, da die Dicarbonsäuren bevorzugt Salze bilden und sich leichter auswaschen lassen als normale Seifen. Aus diesen wässrigen Auszügen lassen sich die Dicarbonsäuren nach dem Ansäuern durch ihre höhere Verseifungszahl und Schwerlöslichkeit in Petroläther nachweisen und bestimmen. Eine weitere Methode zur Trennung der Mono- und Dicarbonsäuren wurde in der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Thalloalze gefunden. Diese Salze der Dicarbonsäuren sind in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol schwerer löslich als die der Monocarbonsäuren. E. KUNTZ⁸, der Fett aus dem Wittener Werk untersuchte, schloß aus dem Verhältnis der Gesamtzahl der niederen Fettsäuren zur Summe der auf 5 g umgerechneten A- und B-Zahl oder der Caprylsäurezahl auf das Vorkommen von Dicarbonsäuren. Letztere sind mit Wasserdampf nicht flüchtig, werden also bei der Bestimmung der Gesamtzahl nicht miterfaßt, wohl aber bei der A-Zahl und Caprylsäurezahl, da sie wasser-

lösliche Magnesiumsalze und wasserunlösliche Kupfer- und Silbersalze bilden. Auf Azelainsäure berechnet, ergibt sich aus der Differenz der Kennzahlen ein Gehalt von 2,3–2,4 % Dicarbonsäuren in den untersuchten Synthesefettsäuren, ein Wert, der in der Größenordnung auch von anderer Seite mitgeteilt wurde. Isoliert werden konnte bisher Azelain-, Sebazin-, Undecandi-, Dodecandi-, Tridecandi- und Tetradecandisäure.

Neutralisiert man die Synthesefettsäuren mit der berechneten Menge Alkali, so lassen sich die nicht wasserlöslich gewordenen Bestandteile, u. a. die Lactone, durch Ausschütteln mit Petroläther leicht abtrennen. Das Vorkommen dieser Verbindungen und ihre leichte Bildung beim Spalten der Seifen in der Wärme oder beim Trocknen der Fettsäuren bei 100 °C läßt darauf schließen, daß die OH-Gruppen am C-Atom 4, 5 und 6 stehen. Eine gleiche Struktur wurde für die Ketosäuren wahrscheinlich gemacht, doch weist die Bildung von Kupfersalzen auch auf β -Ketosäuren hin. Ketosäuren dürften auch für die Braunfärbung der Fettsäuren mit Alkali verantwortlich sein. Durch Druckhydrierung lassen sich die Oxy- und Ketosäuren, allerdings gleichzeitig auch die ungesättigten Säuren, restlos entfernen. Man erhält so eine völlige Entfärbung der Säuren, und das daraus hergestellte Fett zeigt eine rein weiße Farbe.

Die geringen Mengen unverseifbarer Bestandteile, die sich noch im Synthesefett befinden, bestehen aus Fettalkoholen, Ketonen und Paraffinen.

3. Die Haltbarkeit und küchentechnische Verwendbarkeit des Synthesefettes

Die Haltbarkeit der Synthesefette ist ebenfalls eingehend untersucht worden^{6,7}. Bekanntlich kann das Verderben der Fette durch verschiedene Faktoren ausgelöst werden, z. B. durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs mit oder ohne gleichzeitigem Einwirken von Lichtenergie unter Einschaltung vorhandener oder zufällig anwesender Begleitstoffe im Fett. Es kann Peroxybildung mit den anschließenden Folgereaktionen des Molekelabbaus (Aldehydbildung) oder Molekelaufbaues (Polymerisation oder Polykondensation) auftreten. Die Verderbenserscheinungen des Fettes können aber auch durch Mikroorganismen infolge stattgehabter Stoffwechselreaktionen verursacht sein. Zur Untersuchung des Einflusses von Licht und Luftsauerstoff bzw. Luftsauerstoff allein bei Zimmertemperatur bzw. höheren Temperaturen wurden einmal die Synthesefette in dünner Schicht in PETRI-Schalen bei diffusem Tageslicht bzw. im Dunkeln längere Zeit aufbewahrt, weiterhin kürzere Zeit dem UV-Licht einer Quarzlampe ausgesetzt und zum anderen Luftsauerstoff in feiner Verteilung durch das Fett bei höheren Temperaturen geleitet und laufend durch Messung der Peroxydigkeit (LEA-Zahl) die eintretenden Veränderungen verfolgt. Vergleicht man das Verhalten der synthetischen Glyceride mit dem anderer Fette tierischen oder pflanzlichen Ursprungs unter diesen Versuchsbedingungen, so findet man, daß die Per-

oxydwerte des Synthesefettes während der Dauer der Versuche beinahe gleichmäßig mit der Einwirkungszeit, die der Naturfette zunächst sehr langsam, dann aber wesentlich rascher ansteigen. Die Endwerte liegen bei den Naturfetten zum Teil wesentlich höher; gleichfalls untersuchtes gehärtetes Sonnenblumenöl (JZ = 51,63) zeigte trotz der höheren Jodzahl insgesamt niedrigere Werte als das Synthesefett (Abb. 1). Bemerkenswert ist noch die Feststellung, die an einer Probe Synthesefett (Witten) gemacht wurde. Diese nahm unter der Einwirkung von UV-Licht einen intensiven Seifengeschmack an, was bei keinem untersuchten Naturfett unter gleichen Versuchsbedingungen beobachtet wurde. Eine Zunahme der Säurezahl wurde bei diesem Fett nicht gefunden.

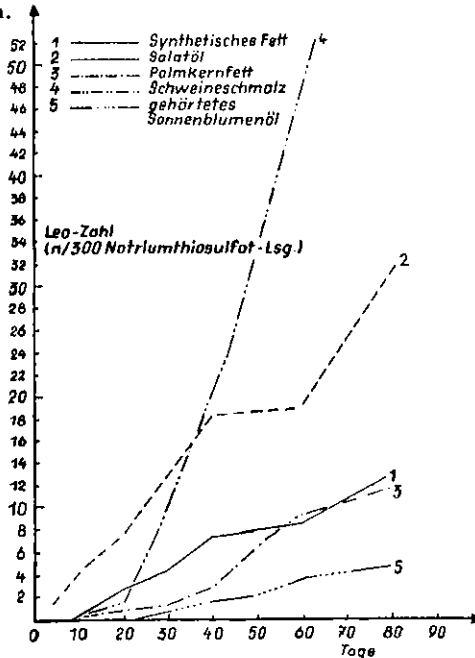


Abb. 1. Peroxydigwerden von Synthese- und Naturfetten, bestimmt als LEA-Zahl, beim Stehen im diffusen Tageslicht und bei Zimmertemperatur

Voraussetzung für Veränderungen der Fette durch Mikroorganismen ist das Vorhandensein ausreichender Lebensbedingungen für letztere. Notwendig ist u. a. die Anwesenheit von Stickstoffverbindungen und Wasser, also Verhältnisse, wie sie z. B. in der Butter oder Margarine gegeben sind. Es tritt dann die Bildung von Methylketonen (Parfümranzigkeit) ein. Zur Untersuchung des Verhaltens von Schimmelpilzen gegenüber Fetten emulgiert man die Fettproben im Verhältnis 1:4 mit einer Aufschwemmung von Schimmelpilzkulturen in Magermilch und verfolgt die Ketonbildung in den bei 25 °C in PETRI-Schalen aufbewahrten Proben mit Hilfe der Salicylaldehyd-Reaktion nach TÄUFEL-THALER. Ketonbildung trat bei Synthesefetten nach zwei Tagen ohne stärkeres Schimmelpilzwachstum ein, während Naturfettansätze bei starker Parfümranzigkeit gleichzeitig starkes Schimmelpilzwachstum zeigten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Synthesefett verglichen mit Naturfetten gegen Luftsauer-

stoff- und Lichteinwirkung sehr beständig ist und auch bei längerer Lagerung unter relativ extremen klimatischen Bedingungen sich als sehr haltbar erwiesen hat, wie Lagerversuche über mehrere Monate in Klimakammern bei 35 °C ergaben.

Zur küchentechnischen Verwendbarkeit des synthetischen Fettes ist folgendes zu sagen: Nahrungszubereitungen mit synthetischem Fett unterscheiden sich geschmacklich und geruchlich nicht oder nur geringfügig von solchen, bei denen natürliches Fett verwendet wird. Diese Erprobungen wurden sowohl an verschiedenartigen Gebäcken (Kuchen, Keks) mit verschiedenem Fettgehalt als auch an warmen Speisezubereitungen, wie Röstkartoffeln, Pfannkuchen usw., durchgeführt. Irgendein unangenehmer, fremder Geschmack, dessen Auftreten durch die Verwendung des synthetischen Fettes zu erklären gewesen wäre, konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden. Natürlich zeigt das synthetische Fett beim Erwärmen, z. B. in der Bratpfanne, keine Bräunung und Ausbildung von Aromastoffen, wie dies z. B. bei Erwärmung von Butter unter gleichen Bedingungen beobachtet wird. Bedingt ist dies durch das Fehlen von Eiweißstoffen und Lecithin, die bekanntlich in den natürlichen Fetten als Fettbegleitstoffe vorkommen.

Es lag der Gedanke nahe, durch Emulgierung des synthetischen Fettes mit Wasser einen Brotaufstrich etwa analog der Margarine herzustellen, zumal das Fett ohne Zugabe eines Emulgators infolge seines geringen Gehaltes an Oxysäuren und Diglyceriden leicht mit Wasser zu emulgieren ist. Eine solche Zubereitung mit 20 % Wasser und einem geringen Diacetylzusatz als Aromastoff wurde von den Deutschen Fettsäurewerken Witten 1944 hergestellt. Diese Zubereitung zeichnete sich durch eine salbenähnliche Konsistenz bzw. Schmierigkeit aus, die man bei anderen für diesen Zweck verwendeten Fetten nicht gewohnt ist. Zudem war dieser Brotaufstrich sehr wenig durchgebildet und abgerundet. Er wurde übereinstimmend von allen Versuchspersonen als Brotaufstrichfett als wenig befriedigend abgelehnt. Die für diese Zubereitung verschiedentlich in der Tagespresse verwendete Bezeichnung «Butter aus Kohle» ist völlig abwegig und irreführend. Eine Verwendung des Synthesefettes zusammen mit natürlichen Fetten zur Margarineherstellung wäre denkbar.

4. Physiologische Untersuchungen der Synthesefettsäuren und des Synthesefettes

Wie schon oben angedeutet, lag es nahe, die durch Synthese gewonnenen aliphatischen Fettsäuren mit Glycerin zu verestern, wobei die Gewinnung eines für den Menschen geeigneten Synthesefettes das Endziel war. Unter anderem berichteten F. FISCHER und W. SCHNEIDER¹¹ bereits 1919 über die Herstellung eines Fettes durch Veresterung der aus Braunkohlenparaffin erhal-

¹¹ F. FISCHER und W. SCHNEIDER, Ges. Abh. Kenntn. Kohle 4, 131 (1919).

tenen Fettsäuren mit Glycerin. Nachdem durch die Deutschen Fettsäurewerke in Witten Synthesefett in größerer Menge (etwa 20 Tonnen täglich) hergestellt werden konnte, mußten die schon früher begonnenen ernährungsphysiologischen Untersuchungen – G. WIETZEL berichtete über Fütterungsversuche aus dem Jahre 1928¹² – auf breiterer Basis weitergeführt werden. Mit der Durchführung dieser Arbeiten beschäftigten sich vor allem O. FLÖSSNER (früher Reichsgesundheitsamt), K. THOMAS (früher Universität Leipzig) mit Mitarbeitern und der Arbeitskreis der I. G. Farbenindustrie in Oppau (H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER).

FLÖSSNER gab 1943 in einem vorläufigen Bericht einen Überblick über die Ergebnisse seiner Untersuchungen, die er teils an einer großen Zahl verschiedener Versuchstiere – zum Teil sogar über mehrere Generationen –, teils an Menschen in Einzel- und Massenversuchen (Gemeinschaftsverpflegungen) gewonnen hatte, bekannt. Für seine Arbeiten standen ihm Fette des Wittener Werkes zur Verfügung. Es soll vorweggenommen werden, daß FLÖSSNER auf Grund der erzielten Ergebnisse zu einer positiven Beurteilung der Verwendbarkeit des Synthesefettes für den Menschen gelangte. Im einzelnen konnte er folgendes sicherstellen^{13, 14}.

Die Verdaulichkeit beträgt beim Menschen im Durchschnitt 91,6 %, während bei Tieren ein Durchschnittswert von 92,4 % ermittelt wurde. Von großem Einfluß ist hierbei die gesamte aufgenommene Menge und der Schmelzpunkt, da, wie schon durch Untersuchungen an Naturfetten bekannt, mit steigendem Schmelzpunkt die Resorption abnimmt.

Entscheidend für die Verdaulichkeit des Synthesefettes ist die Spaltbarkeit durch Lipase in Glycerin und Fettsäuren. H. KRAUT und Mitarbeiter¹⁵ fanden, daß die niedermolekularen Fettsäuren mit einer C-Atomkette von 6 bis 12, die in den natürlichen Fetten nur in geringer Menge vorkommen, durch Pankreaslipase glatt gespalten werden, wobei die Spaltungsgeschwindigkeit bei gesättigten Fettsäuren mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die ungeradzahigen Fettsäuren zeigen kein unterschiedliches Verhalten, was um so wichtiger ist, da diese Fettsäuren nach unserem bisherigen Wissen in den natürlichen Fetten in größeren Mengen nicht vorkommen; z. B. isolierten E. JANTZEN und H. WITCERT¹⁶ aus Kokosfett 0,5 % ungeradzahige Fettsäuren. Die geringen Mengen Oxysäuren, die in dem Synthesefett als Verunreinigung enthalten sind, beeinflussen die Spaltbarkeit durch Lipase kaum. Diese Befunde konnten für Fettsäuren von C₈ bis C₁₈ bestätigt werden¹⁷.

Das Synthesefett gibt bei der Verbrennung 9,3 kcal

¹² G. WIETZEL, *Angew. Chem.* 51, 531 (1938).

¹³ O. FLÖSSNER, *Ernährung* 3, 89 (1943).

¹⁴ O. FLÖSSNER, *Synthetische Fette*, J. A. Barth, Leipzig 1948.

¹⁵ H. KRAUT, A. E. WEISCHER und R. HÜGEL, *Biochem. Z.* 316, 96 (1943).

¹⁶ E. JANTZEN und H. WITCERT, *Fette u. Seifen* 46, 563 (1939).

¹⁷ K. E. SCHULTE, *Biochem. Z.* 318, 210 (1947).

wie das natürliche Fett. Der respiratorische Quotient wird gesenkt, wie es bei den gesättigten Triglyceriden von Fettsäuren der Fall ist.

Ein gleich befriedigendes Ergebnis erhielt FLÖSSNER über die Resorption und Assimilation des synthetischen Fettes. Für das Depotfett von Kaninchen, die mit Synthesefett gefüttert wurden, wird die gleiche Zusammensetzung wie für das der Kontrolltiere, die normales Fett erhalten haben, gefunden. Der überwiegende Teil der gesättigten Fettsäuren des Depotfettes liegt zwischen der Myristin- und der Stearinsäure. Säuren unterhalb der Myristinsäure werden nur in verschwindender Menge gefunden, während eine Ablagerung von Säuren mit mehr als 18 C-Atomen nicht beobachtet werden kann.

Dagegen stellten H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER¹⁸ fest, daß nach Verfütterung eines Versuchsfettes, das Fettsäuren von C₁₀ bis C₂₃ enthielt, das Depotfett männlicher Ziegenlämmer Fettsäuren der Kettenlänge von C₁₃ bis C₁₉ enthält, wobei 33–41 % der gesamten Depotfettsäuren aus ungeradzahigen Fettsäuren bestehen. Die untere Grenze liegt bei der Tridecansäure. Gleiche Versuche mit Butter und natürlichem Kokosfett ergeben als untere Grenze für die Kettenlänge der Depotfette C₁₄ bzw. C₁₂.

Die gleichen Forscher¹⁹ stellten aus natürlichem Kokosfett auf dem Weg Kokosfettsäure → Alkohol → Bromid → Nitril → Fettsäure → Glycerid ein Glycerid mit geradkettigen Fettsäuren nur ungerader C-Atomzahl dar. Im Rattenfütterungsversuch zeigt sich kein Unterschied im Wachstum und im Ansatz der Körperfette während des Versuches sowie beim Abbau des Körperfettes im Hungerzustand nach dem Versuch.

Ferner wurde gefunden⁶, daß nach Verfütterung ungeradzahiger gesättigter Fettsäuren im Depotfett der Versuchstiere ungesättigte ungeradzahige Fettsäuren auftreten mit der Doppelbindung in 9,10-Stellung. Dieser Befund wurde nachgewiesen für die Säuren von C₁₀ bis C₁₉ und durchläuft bei C₁₈ ein Maximum. Unterhalb C₁₀ wurde keine Dehydrierung beobachtet.

Gegenüber dem natürlichen zeigt das synthetisch gewonnene ungeradzahige Kokosfett beim Hund keine gesteigerte Diacidurie¹⁹.

Der Abbau der ungeradzahigen Fettsäuren dürfte, wie bisher für die geradzahigen Fettsäuren bekannt, ebenfalls nach dem Prinzip der β -Oxydation erfolgen, wobei dann als Endglied Propionsäure auftreten müßte. Es werden daher beim Abbau keine Vertreter der C₄-Körper (β -Oxy-Buttersäure, Acetessigsäure) und damit auch kein Aceton gebildet. Das Synthesefett mit seinem hohen Gehalt an ungeradzahigen Fettsäuren erweist sich aus diesem Grunde als besonders geeignet für die Ernährung des Diabetikers, da es zu einer deutlichen Senkung der Ketonkörperausscheidung führt. Nach Ver-

¹⁸ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, *Z. physiol. Chem.* 274, 186 (1942).

¹⁹ H. APPEL, H. BÖHM, W. KEIL und G. SCHILLER, *Z. physiol. Chem.* 266, 158 (1940).

zehr von 60–80 g Synthesefett stellte G. KABELITZ²⁰ bei Diabetikern fest, daß die Ketonkörperbildung um 40 bis 60 % gesenkt wird. Geht man wieder zu normalem Fett über, so tritt auch sofort wieder die Ketonurie in früherer Höhe auf.

Von großer Bedeutung sind die im Synthesefett vorkommenden verzweigten Fettsäuren, die u. a. in der Physiologie der Tuberkelbazillen eine Rolle spielen. Bei der biologischen Prüfung verschiedener synthetischer verzweigter Fettsäuren wurde festgestellt, daß die doppelt- α -verzweigten Fettsäuren bei intraperitonealer Injektion am Kaninchen und Meerschweinchen die Bildung des typischen tuberkulösen Gewebes hervorrufen. N. G. PH. BUU HOI und P. CAGNIANT²¹ prüften so $\alpha\alpha'$ -Dimethylaurinsäure, -myristinsäure, -palmitin- und -stearinsäure. Für die $\alpha\alpha'$ -Dimethyl- γ -äthyl-caprylsäure fanden die gleichen Forscher eine stark toxische Wirkung.

Durch diese wenigen Beispiele wird schon zur Genüge die große biologische Wirksamkeit der verzweigten Fettsäuren angedeutet. Es darf allerdings auch nicht übersehen werden, daß WEITKAMP²² nachgewiesen hat, daß im Wollfett Isosäuren, verestert mit Sterolen oder Terpenalkoholen, vorkommen. Es handelt sich dabei um Isosäuren mit einer Methylverzweigung am vorletzten oder am drittletzten C-Atom. Diese Befunde zeigen, daß der Organismus der höheren Lebewesen auch mit solchen Verbindungen vertraut ist.

Da verzweigte Fettsäuren im Synthesefett in größerer Menge nachgewiesen wurden, erschien es daher erforderlich, ihr Verhalten im Stoffwechsel zu prüfen. Durch die Alkylverzweigungen in der Nähe der Carboxylgruppe wird der β -Abbau der Fette gehemmt, und es kommt zu einem Abbau der Molekel vom anderen Ende her, so daß verzweigte Dicarbonsäuren entstehen. Über das Schicksal der verzweigten Fettsäuren konnte der Oppauer Arbeitskreis⁶ folgendes feststellen. Kurzkettenige 2-, 3- oder 4verzweigte Fettsäuren C₈ bis C₁₀ passieren den Körper unverändert und erscheinen im Harn wieder. Längerkettige 4-, 5-, 6- oder 7verzweigte Fettsäuren von C₁₀ bis C₁₂ werden entweder durch β -Oxydation als kürzerkettige Säuren ausgeschieden oder, wenn dies durch die Art der Verzweigung nicht möglich ist, durch Methylgruppenoxydation in Dicarbonsäuren übergeführt und als solche im Harn ausgeschieden. Verfüttert man Fette, deren Glyceride stark an verzweigten Fettsäuren angereichert sind, so treten u. a. bei Hunden Durchfall und Erbrechen auf. Verzweigte Fettsäuren können also toxisch wirken. In der folgenden Tab. 3 sind die erhaltenen Ergebnisse bei der Verfütterung verschiedener verzweigt-kettiger Fettsäuren zusammengestellt.

Tab. 3. Umwandlung der verzweigten Fettsäuren im Organismus nach W. KEIL⁶

Als Triglyceride verfütterte verzweigte Fettsäuren	Im Harn gefundene Säuren
2-Propyl-pentansäure	2-Propyl-pentansäure
3-Propyl-hexansäure	3-Propyl-hexansäure
3-Äthyl-heptansäure	3-Äthyl-heptansäure
4-Propyl-heptansäure	2-Propyl-heptansäure
4-Äthyl-octansäure	4-Propyl-heptansäure
4-Methyl-dodecansäure	4-Äthyl-korksäure
5-Propyl-octansäure	2-Methyl-sebazinsäure
5-Äthyl-nonansäure	3-Propyl-hexansäure
6-Propyl-nonansäure	3-Äthyl-heptansäure
6-Äthyl-decansäure	2-Propyl-pentansäure?
7-Propyl-decansäure	4-Propyl-heptansäure
	4-Äthyl-korksäure
	3-Propyl-hexansäure

W. KEIL²³ konnte zeigen, daß nach Verfütterung der Glyceride von α -Methyl-, β -Methyl und γ -Methyldodecansäure am Hund keine nennenswerte Zunahme der sauren Stoffwechselprodukte im Harn auftritt. Anders verhalten sich äthylverzweigte Fettsäuren. Die Glyceride von γ -Äthyl-octansäure, γ -Äthyl-nonansäure und ϵ -Äthyl-decansäure rufen eine starke Steigerung der sauren Stoffwechselprodukte im Harn hervor. A. N. WICK²⁴ beobachtete eine ketogene Wirkung der α -Methylcapronsäure.

Außer diesen niederen verzweigten Fettsäuren und Dicarbonsäuren wurde aus dem Urin immer noch ein nicht-kristallisierendes Öl erhalten, dessen Konstitutionsaufklärung bisher nicht gelungen ist. Nach diesen Befunden wäre also der Organismus nicht in der Lage, Verzweigungen abzuspalten, während LANG und ADICKES²⁵ auf Grund ihrer Untersuchungen an überlebenden Gewebsschnitten, bei denen sie keine Verzögerung des Abbaues methylverzweigter Fettsäuren, außer bei den α -verzweigten, fanden, die Auffassung vertreten, daß eine Entmethylierung verzweigter Fettsäuren möglich ist.

K. THOMAS und G. WEITZEL²⁶ zeigten nun, daß nach Genuß von Synthesefett, welches verzweigte Fettsäuren enthält, regelmäßig eine Erhöhung der Bernsteinsäureausscheidung erfolgt. Diese Stoffwechselanomalie, die noch einige Zeit nach Unterbrechung der Ernährungsversuche andauert, ist reversibel. Wenn auch die Bedeutung dieser Succinurie noch nicht eindeutig geklärt ist, so ist es doch verfrüht, von einer völligen Harmlosigkeit zu sprechen. FLÖSSNER fand zwar auch eine erhöhte Acidurie – Bernsteinsäure wurde von ihm nicht isoliert –, hält sie aber für harmlos. Die unterschiedlichen Ergebnisse der ernährungsphysiologischen Versuche von FLÖSSNER und THOMAS dürften zum Teil

²⁰ G. KABELITZ, Klin. Wschr. 23, 15 (1944).

²¹ N. G. PH. BUU HOI und P. CAGNIANT, Z. physiol. Chem. 279, 76 (1943).

²² A. W. WEITKAMP, J. Amer. Chem. Soc. 67, 447 (1945); zit. nach G. WEITZEL, Angew. Chem. A 60, 263 (1948).

²³ W. KEIL, Z. physiol. Chem. 274, 175 (1942).

²⁴ A. N. WICK, J. Biol. Chem. 141, 897 (1941).

²⁵ K. LANG und F. ADICKES, Z. physiol. Chem. 263, 227 (1940).

²⁶ K. THOMAS und G. WEITZEL, Dtsch. med. Wschr. 71, 16 (1946).

darauf zurückzuführen sein, daß der erstere bei seinen Versuchen durchschnittlich täglich 35–60 g Fett verabreichte, während THOMAS bis zur Grenze der Verträglichkeit ging.

Entsprechend den toxischen Eigenschaften der verzweigten Fettsäuren zeigen Ratten, die mit Synthesefett gefüttert werden, geringeres Wachstum als das der Kontrolltiere, die mit Naturfett oder mit von verzweigten Fettsäuren befreiten Synthesefetten gefüttert werden. Ebenfalls werden im Depotfett die verzweigten Fettsäuren nur in geringer Menge abgelagert. Bei Fütterungsversuchen an Ziegen konnte z. B. nachgewiesen werden, daß der Anteil der verzweigtkettigen Fettsäuren von 15 % im verfütterten Fett auf 2 % im Depotfett absinkt.

Nach neueren Untersuchungen von G. WEITZEL und Mitarbeitern²⁷ hat sich nun gezeigt, daß das Verhalten der verzweigten Fettsäuren im intermediären Stoffwechsel abhängig ist von der Stellung und der Art der Verzweigung in der Hauptkette, von der Anzahl der Verzweigungen und deren Stellung zueinander und von der Länge der Hauptkette selbst. Es scheint, daß mit der Verschiebung der Verzweigung nach der Mitte zu die Verbrennbarkeit abnimmt. Jedenfalls ergibt sich als sicher, daß sich die β -verzweigten Säuren nicht als be-

sonders schwer verbrennbar hervorheben. 2-Methyl-decansäure erwies sich als bedeutend schwerer verbrennbar als die 2-Methylstearinsäure. Von den mehrfach verzweigten Säuren wurde die 3,7,11,15-Tetramethylpalmitinsäure (Phytansäure) gut vertragen, und die 3,7,11-Trimethyldodecansäure wird ebenfalls leichter oxydiert als die 2-Methyl-dodecansäure²⁸.

Von den höheroxydierten Säuren des Synthesefettes werden die längerkettigen Dicarbonsäuren bei der Verfütterung zu niederen Carbonsäuren abgebaut und als Sebacinsäure, Azelainsäure, Kork-, Pimelin- und Adipinsäure im Harn ausgeschieden. Die Oxy- und Ketosäuren sind mitbeteiligt an der Erhöhung der sauren Ausscheidungsprodukte im Harn. Eine toxikologische Wirkung kommt ihnen wahrscheinlich nicht zu, zumal Glyceride aus Oxyfettsäuren seit langem als Emulgatoren in der Margarineindustrie Verwendung finden.

Bei der Untersuchung der Organe von Tieren, die über lange Zeiträume mit synthetischem Fett gefüttert worden waren, konnten keinerlei Veränderungen festgestellt werden an Magen, Darm, Leber, Nieren, Milz, Bauchspeicheldrüse, Herz, Lunge, Haut, Augen- und Mundschleimhaut. Ebenso wurde keinerlei Einfluß auf Fertilität, Morbidität und Mortalität der verschiedensten Tiere festgestellt.

²⁷ G. WEITZEL, A. FRETZDORFF und J. WOJAHN, Naturwiss. 37, 68 (1950).

²⁸ G. WEITZEL, A. FRETZDORFF, J. WOJAHN, W. SAVELSBERG und K. THOMAS, Nature 163, 406 (1949).