

der durch Umkrystallisieren aus Alkohol 1.5 g der Oxo-behensäure vom Schmp. 82—83° gewonnen werden können.

2. 6 g Erucasäure-jod-rhodanid werden in Methylalkohol in gleicher Weise behandelt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wird der hellbraune Niederschlag abgesaugt (etwa 4 g) und in Methylalkohol gelöst. Man versetzt mit 5 ccm konz. Salzsäure, erhitzt etwa 15 Min. auf dem Wasserbade und gibt danach soviel verd. Salzsäure zu, bis sich der entstandene Ester vollkommen abgeschieden hat. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatte der 14-Oxo-behensäure-methylester einen Schmp. von 57—58°. Ausbeute etwa 3 g.

3.120 mg Sbst.: 8.590 mg CO₂, 3.320 mg H₂O.

C₂₃H₄₄O₃. Ber. C 74.94, H 12.04. Gef. C 75.09, H 11.90.

471. H. P. Kaufmann und J. Baltes: Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet, II.: Die Zusammensetzung des chinesischen Holzöls (Studien auf dem Fettgebiet, XXX. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

In der XXVIII. Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die quantitative Bestimmung von Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen, insbesondere Fettsäuren, durch maÑanalytische Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid. Die auf Grund dieser Reaktion abgeleitete neue Kennzahl der Fette — die Dien-Zahl — bietet im Verein mit Jod- und Rhodan-Zahl die Möglichkeit, die Zusammensetzung von solchen Ölen festzustellen, die neben gesättigten und ungesättigten auch noch Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen enthalten. Die Analyse dieser Öle bot bisher Schwierigkeiten, da konjugierte Systeme mit den bei der Bestimmung von Jod- und Rhodan-Zahl gebräuchlichen Reagenzien anomal reagieren. Die im chinesischen Holzöl vorkommende Eläostearinsäure enthält 3 Doppelbindungen, die konjugiert sind und infolgedessen eine verringerte Reaktionsfähigkeit zeigen. Das Additionsvermögen gegenüber Brom nimmt mit steigender Absättigung ab; in der Regel reagieren nur 2 Doppelbindungen. Erst durch Energiezufuhr — Bestrahlung mit ultraviolettem Licht²⁾ — gelingt es, auch die dritte Doppelbindung zur Reaktion zu bringen. Andererseits läßt es sich unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ermöglichen, nur eine Doppelbindung durch Halogen abzusättigen³⁾. Das anomale Verhalten der Eläostearinsäure erschwert naturgemäß die exakte Bestimmung der Jodzahl, die nur unter Benutzung besonderer Methoden durchführbar ist. Gegenüber freiem Rhodan reagiert nur eine Doppelbindung⁴⁾. Jod- und Rhodan-Zahlen der Eläostearinsäure haben also eine Größenordnung, die der einer 2-fach ungesättigten Säure der C₁₈-Reihe entspricht. Bei Gegenwart anderer, mehrfach

1) Fette u. Seifen **43**, 93 ff. [1936].

2) H. P. Kaufmann, B. **59**, 1395 [1926]; **62**, 392 [1929].

3) H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet (Verlag Chemie 1935), S. 32.

4) H. P. Kaufmann, B. **59**, 1393 [1926].

ungesättigter Fettsäuren ist infolgedessen die Bestimmung der einzelnen Komponenten sehr erschwert. Das gleiche gilt für die Analyse der entsprechenden Öle auf Grund der üblichen Kennzahlen.

Die Dien-Zahl eines Öls ist ein Charakteristikum für die Gegenwart einer Säure mit konjugierten Doppelbindungen; sie gestattet darüber hinaus, den Gehalt an dieser Säure direkt zu berechnen, vorausgesetzt, daß man ihre Dien-Zahl kennt:

x = Dien-Zahl der Fettsäure mit konjugierten Doppelbindungen;

D.-Z. = Dien-Zahl des Öls bzw. der Gesamtfettsäuren;

% Fettsäure mit konjugierten Doppelbindungen = $100/x \cdot D.-Z.$

Die Auswertung der Dien-Zahl des chinesischen Holzöls, zusammen mit seiner Jod- und Rhodan-Zahl, führte zu neuen Erkenntnissen über die Zusammensetzung dieses Öls. Es standen 2 Öle der Firma C. E. Roeper, Hamburg, zur Verfügung, deren Kennzahlen aus folgender Tabelle ersichtlich sind:

	J.-Z. ⁵⁾	Rh.-Z.	D.-Z.
Holzöl I	160.8	84.0	68.0
Holzöl II	163.2	84.7	70.0

Auf Grund der Dien-Zahl errechnet sich für das Holzöl I ein Gehalt von 74.5% Eläostearinsäure, für das Holzöl II 76.7% Eläostearinsäure. Die Berechnung mit Hilfe der Jod- und Rhodan-Zahl allein ergibt für beide Öle einen um rund 9.5% höheren Betrag an Eläostearinsäure. Auf Grund des oben beschriebenen Verhaltens der Eläostearinsäure bei der Jod- und Rhodan-Zahl-Bestimmung vermuteten wir nun die Gegenwart einer anderen, 2-fach ungesättigten Fettsäure, welche die gleiche Jod- und Rhodan-Zahl besitzen mußte wie die Eläostearinsäure. Es lag der Schluß nahe, daß die Gegenwart von Linolsäure im chinesischen Holzöl diese Unstimmigkeit verursachte. Tatsächlich gelang es, die Linolsäure als Tetrabromid nachzuweisen.

L. A. Jordan⁶⁾ gelang der Nachweis der Linolsäure im Holzöl nicht. Er entfernte die Eläostearinsäure durch Gelatinierung der Glyceride und suchte die Linolsäure in der zurückbleibenden Lösung. Möglicherweise wird dabei die Linolsäure in Form polymerisierter gemischter Glyceride dem Nachweis entzogen.

Nachweis von Linolsäure im chinesischen Holzöl.

Chinesisches Holzöl II wurde in der üblichen Weise mit alkohol. Kalilauge verseift und vom Unverseifbaren befreit. Die Anreicherung der Linolsäure in den so erhaltenen freien Fettsäuren erschien im Hinblick auf den hohen Gehalt an Eläostearinsäure, der wahrscheinlich den Nachweis der Linolsäure stören würde, wünschenswert. Die Entfernung der Eläostearinsäure gelang leicht durch Lösen der freien Fettsäuren in niedrigsiedendem Petroläther und Belichtung der Lösung mit der Quarzlampe bei Gegenwart einer Spur Jod. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Belichtungsdauer wurde stark gekühlt, von der ausgeschiedenen β -Eläostearinsäure abgetrennt und das Filtrat nach teilweisem Abdampfen des Petroläthers wiederum bestrahlt. Nach 3-maliger

⁵⁾ Nach Kaufmann mit Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung im Dunkeln.

⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1934, 1.

Ausführung dieser Operation war die Eläostearinsäure fast vollständig entfernt. Aus 60 g freien Holzöl-Fettsäuren wurden so 10 g eines gelbbraunen Rückstandes erhalten, der eine Jodzahl von 120.8 hatte. Er enthielt also noch beträchtliche Mengen einer mehrfach ungesättigten Fettsäure.

Diesen Rückstand löste man nun in Äther und setzte unter Eiskühlung tropfenweise einen Überschuß von Brom zu. Nach 2-stdg. Stehenlassen in Eis wurde das überschüssige Brom mit Thiosulfat entfernt und die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur unter vermindertem Druck eingedampft. Es blieb ein dunkelbrauner, öligler Rückstand, der in wenig Benzol aufgenommen und mit einem Überschuß von Petroläther versetzt wurde. Nach 2-tägig. Aufbewahren im Eisschrank hatten sich neben einer geringen Menge eines braunschwarzen Harzes farblose Krystalle abgeschieden, die mit viel heißem Petroläther herausgelöst werden konnten. Beim Abkühlen dieser Lösung in Eis-Kochsalz-Mischung fielen farblose Nadeln vom Schmp. 111° aus. Die Ausbeute betrug 2.5 g. Nach 2-malig. Umkrystallisieren aus viel Petroläther hatte das Produkt einen Schmp. von 113.5—114°. Die Mischung mit reiner Tetrabrom-stearinsäure (Schmp. 113.5—114°), die aus Linolsäure hergestellt war, schmolz bei der gleichen Temperatur. Sämtliche Schmelzp. sind unkorrigiert. Um jede Verwechslung mit dem Tetrabromid der Eläostearinsäure, das den gleichen Schmelzp. hat, auszuschließen, wurde die Jod-Zahl in Tetrachlorkohlenstoff unter Belichtung mit der Quecksilberdampfplampe⁷⁾ bestimmt. Sie betrug 4.0. Eine geringe Menge Brom war dabei durch Substitution verbraucht worden; sie konnte nach Zusatz von KJO_3 bestimmt werden. Die Jod-Zahl des Tetrabromids der Eläostearinsäure beträgt aber 42.3. Die Identifizierung des so erhaltenen Stoffes als Tetrabrom-stearinsäure ist also einwandfrei und damit die Gegenwart von Linolsäure in chinesischem Holzöl erstmalig nachgewiesen. Linolensäure wurde in den untersuchten Holzölen nicht gefunden. Sollte sie vorhanden sein, so kann es sich nur um Spuren handeln, die nicht mit Sicherheit nachzuweisen sind.

Die Zusammensetzung des chinesischen Holzöls kann nun aus der Dien-Zahl, der Jod- und der Rhodan-Zahl errechnet werden⁸⁾, wenn man das Unverseifbare bestimmt hat:

- 1) Eläostearinsäure (E) + Linolsäure (L) + Ölsäure (Ö) + Gesätt. Srn. (G) + Unverseifb. (U) + Glycerin (4.5) = 100.
- 2) 91.3/100 E = D.-Z.
- 3) 91.3/100 E + 90.6/100 L + 89.9/100 Ö = Rh.-Z.
- 4) 182.5/100 E + 181.2/100 L + 89.9/100 Ö = J.-Z.

Nach Umformung erhält man:

$$E = 1.095 \times D.-Z.$$

$$L = 1.101 \times (J.-Z. - D.-Z. - Rh.-Z.)$$

$$Ö = 1.111 \times (2 Rh.-Z. - J.-Z.)$$

$$G = 95.5 - U - 1.121 \times Rh.-Z. + 0.01 \times J.-Z. + 0.006 \times D.-Z.$$

⁷⁾ l. c.

⁸⁾ Die Berechnung der freien Säuren, die infolge ihrer leichten Veränderlichkeit nicht zur Untersuchung benutzt wurden, aus den Kennzahlen des Öles ist mit einem geringen Fehler behaftet, der aber vernachlässigt werden kann.

Für die beiden untersuchten Holzöle errechnet sich daraus folgende Zusammensetzung:

Holzöl I: 74.5% Eläostearinsäure, 9.7% Linolsäure, 8.0% Ölsäure, 3.3% Gesättigte Säuren (n. Bertram 3.7%), 0.1% Unverseifbares, 4.5% Glycerinrest.

Holzöl II: 76.7% Eläostearinsäure, 9.3% Linolsäure, 6.9% Ölsäure, 2.6% Gesättigte Säuren (n. Bertram 3.4%), 0.05% Unverseifbares, 4.5% Glycerinrest.

Zur Kontrolle wurde die Menge der gesättigten Säuren nach Bertram bestimmt. Die angeführten Werte zeigen eine befriedigende Übereinstimmung mit den rechnerisch gefundenen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Versuche zu Dank verpflichtet.

472. H. P. Kaufmann und J. Baltes: Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet, III.: Über das Oiticica-Öl (Studien auf dem Fettgebiet, XXXI. Mittel.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

Die Kerne von *Licania rigida*, einem in Brasilien heimischen, wildwachsenden Laubbaum, der dort Oiticica genannt wird, liefern in einer Ausbeute bis zu 60% ein schwachgelbes Fett von butterähnlicher Konsistenz, das den eigenartigen Geruch von Holzöl besitzt. Sein Trocknungsvermögen ist hervorragend, und nach geeigneter Vorbereitung — z. B. kurzem Erhitzen im Vakuum auf ungefähr 200° — wird es beim Abkühlen nicht wieder fest, ohne jedoch seine trocknenden Eigenschaften zu verlieren. Somit stellt es ein gutes Anstrichmittel vor, das auch für den deutschen Markt in Frage kommen wird.

Der Hauptbestandteil des Oiticica-Öls ist eine hochungesättigte Fettsäure, die von van Loon und Steger¹⁾ anfangs als ein Isomeres der Eläostearinsäure angesprochen, dann aber von Brown und Farmer²⁾ als Ketoeläostearinsäure richtig erkannt und Licansäure genannt wurde. Sie ist eine 4-Oxo-9.10-11.12-13.14-octadecatrien-carbonsäure-(1):



Licansäure, die einzige höhere, bis jetzt bekannte, natürliche Oxo-Fettsäure, ähnelt in ihrem Verhalten stark der Eläostearinsäure und ist wie diese außerordentlich licht- und luftempfindlich. Die vorhandenen 3 Doppelbindungen machen 8 Isomere möglich, von denen bis jetzt 2 bekannt sind. Das frische, natürliche Öl enthält die α -Licansäure, die sich durch Belichten des Öls in Gegenwart einer Spur Jod in β -Licansäure umlagert³⁾. Die beiden isomeren Formen unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte und die Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln.

¹⁾ Chem. Umschau **37**, 337 [1930]; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 936 [1931].

²⁾ Biochem. Journ. **29**, 631 [1935]; C. P. A. Kappelmeier, Fettchem. Umschau **42**, 145 [1935].

³⁾ Brown u. Farmer, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1633.