

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].

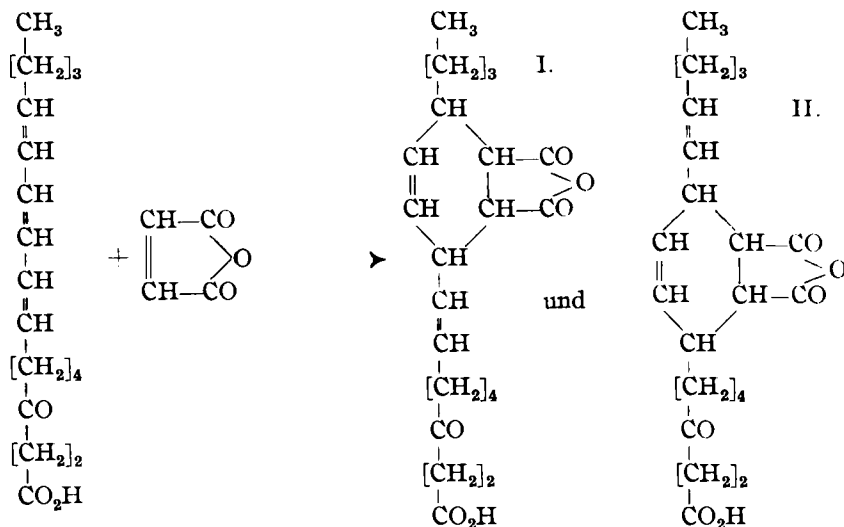
²⁾ Biochem. Journ. **29**, 631 [1935]; C. P. A. Kappelmeier, Fettchem. Umschau **42**, 145 [1935].

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

Das konjugierte System der Doppelbindungen der Licansäure erschwert in der gleichen Weise wie das der Eläostearinsäure die Analyse des Oiticica-Öls⁴⁾. Während sich aber die Jod-Zahl des Holzöls, wenn auch mit Hilfe von Spezialmethoden, noch einwandfrei bestimmen läßt, war dies beim Oiticica-Öl bisher nicht möglich. Die $-\text{CH}_2-\text{CO}$ -Gruppe der Licansäure — vielleicht ihre Enol-Form — bedingt ein abnormes Aufnahmevermögen für Halogen. Selbst unter den mildesten Bedingungen tritt noch Substitution ein. Außerdem enthält das Oiticica-Öl noch andere ungesättigte und gesättigte Fettsäuren. Die Anwendung der Dien-Zahl-Methode auf die Analyse dieses Öles erschien lohnend⁵⁾.

Versuche mit Licansäure.

Die Anwesenheit von 3 konjugierten Doppelbindungen in der Licansäure ermöglicht die Addition von Maleinsäure-anhydrid in verschiedener Richtung:



Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei der Eläostearinsäure vor, deren α -Form in entsprechender Weise nach I, deren β -Form nach II reagiert⁶⁾. Mit hoher Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, daß die Addition von Maleinsäure-anhydrid an α -Licansäure zur Verbindung I, die an β -Licansäure zu II führt.

⁴⁾ s. die voranstehende Mitteil.

⁵⁾ Nach Abschluß unserer Untersuchungen und nach unserer I. Mitteil. über die Dien-Zahl erschien eine Veröffentlichung von Morell u. Davis (Journ. Oil Colour Chemists Ass. 1936, 264) über den gleichen Gegenstand. Die englischen Autoren bestimmten den Gehalt des Oiticica-Öls an Licansäure durch präparative Abtrennung ihres Additionsproduktes mit Maleinsäure-anhydrid, ein Weg, der im Vergleich zu unserer Methode sehr mühsam und langwierig ist. Im übrigen stimmen die Ergebnisse dieser Forscher, soweit dieses bei einer präparativen Methode möglich ist, mit den unsrigen überein.

⁶⁾ vergl. H. P. Kaufmann u. J. Baltes, Fette u. Seifen 43, 93 [1936].

Additionsprodukt aus α -Licansäure und Maleinsäure-anhydrid.

α -Licansäure wurde nach der Vorschrift von Brown und Farmer⁷⁾ aus frischem Oiticica-Öl, das uns Hr. Dr. C. P. A. Kappelmeier, Amsterdam, freundlichst zur Verfügung stellte, bereitet. Sie schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 74.5°.

16 g dieser Säure wurden in 130 ccm Benzol (reinst, thiophenfrei) gelöst und mit 6 g Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die Lösung blieb unter Luftabschluß über Nacht stehen und wurde zur Beendigung der Reaktion noch 10 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein schwach gelbes Öl zurück, das in Eis-Kochsalz-Mischung beim Reiben mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in Chloroform, Kochen der Lösung mit Tierkohle und Ausfällen mit Petroläther, der es sehr schwer löst. Die Verbindung läßt sich aus einem Gemisch von Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin umkrystallisieren. Aus verd. Alkohol scheidet sie sich bei längerem Stehenlassen in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 81—82° aus. Die Ausbeute war fast quantitativ.

4.572 mg Sbst.: 11.310 mg CO₂, 3.180 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O₆. Ber. C 67.66, H 7.75. Gef. C 67.47, H 7.78.

Additionsprodukt aus β -Licansäure und Maleinsäure-anhydrid.

Nach Brown und Farmer⁸⁾ wird die β -Licansäure aus Oiticica-Öl gewonnen, das man vorher bei Gegenwart einer Spur Jod mit der Quarzlampe belichtet hat. Diese Darstellungsweise ist zeitraubend und ergibt schlechte Ausbeuten. Am zweckmäßigsten geschieht die Bereitung der Säure durch Lösen von reiner α -Licansäure oder auch der freien Gesamtfettsäuren des Öls in Äther und Hinzufügen von einigen Körnchen Jod, die man ebenfalls in wenig Äther gelöst hat. Nach kurzer Zeit beginnt sich die β -Licansäure in krystalliner Form abzuscheiden, nach 2-stdg. Belichtung mit der Quarzlampe ist die Fällung vollständig. Das Produkt wird mit kaltem Äther ausgewaschen und ist, falls man α -Licansäure verwendet hat, vollkommen rein. Aus heißem Benzol scheidet sich die β -Licansäure beim Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 97° ab.

Die Dien-Synthese der β -Licansäure wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie bei der isomeren Form. Die völlige Reindarstellung des Produktes gelang uns noch nicht, da die Verbindung außerordentlich langsam erstarrt und bislang noch kein Krystallisationsmittel gefunden werden konnte. Sie ist in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton u. a. sehr leicht löslich, in Petroläther und Ligroin unlöslich. Beim Ausfällen schied sie sich zwar in farbloser, aber flüssiger Form ab und war nach 2-tägig. Aufbewahren im Eisschrank nur teilweise in zu Drusen vereinigten Nadeln erstarrt. Weitere Versuche sind im Gange.

Versuche zur Jodzahl-Bestimmung der Licansäure.

Zur Untersuchung diente reinste, frisch umkrystallisierte α -Licansäure.

Jod-Zahl nach Kaufmann.

Reaktionszeit in Stdn....	1	1½	2	2½	3
J.-Z.	180.1	181.2	181.0	183.9	183.9

⁷⁾ l. c.

⁸⁾ l. c.

Für die Absättigung von 2 Doppelbindungen berechnet sich eine J.-Z. von 173.8. Diese wurde also in allen Fällen überschritten; es war Substitution nachzuweisen.

Anlagerung von Brom an α -Licansäure in Tetrachlorkohlenstoff*).

Im Dunkeln.		Unter Belichtung mit der Quarzlampe.	
Reaktionszeit in Stdn.	J.-Z.	Reaktionszeit in Min.	J.-Z.
1	188.8		
2	229.5		
3	263.7	10	179.6
3 $\frac{1}{2}$	269.2	20	278.7
4	274.6	22	462.2

Für die Absättigung von 3 Doppelbindungen berechnet sich eine J.-Z. von 260.6. Während die Methode bei der Eläostearinsäure ausgezeichnet — besser als jede andere Jodzähl-Methode — arbeitet, versagte sie bei der Licansäure. Die unter Belichtung mit der Quarzlampe angestellten Versuche bewiesen die außerordentlich hohe Reaktionsfähigkeit dieser Säure.

Die Rhodan-Zahl der Licansäure.

Verwandt wurde reinste, frisch umkristallisierte α -Licansäure.

Reaktionszeit in Stdn.	20	25	25
Rh.-Z.	87.5	87.1	87.2

Für die Addition von 1 Mol. Rhodan berechnet sich eine Rh.-Z. von 86.9. Somit wird Rhodan an eine der 3 vorhandenen Doppelbindungen der Licansäure addiert. Der Endpunkt der Addition ist scharf, eine Substitution tritt nicht ein. Damit liegt hier wieder ein Fall vor, bei dem die Rhodan-Zahl der Jod-Zahl überlegen ist.

Die Dien-Zahl der Licansäure.

Eine genau gewogene Menge reinste α -Licansäure wurde in ein 100 ccm-Meßkölbchen gebracht und dieses mit $m/_{10}$ -Maleinsäureanhydrid-Lösung aufgefüllt. Die weitere Verarbeitung erfolgte nach der früher veröffentlichten Vorschrift der Dien-Zahl-Bestimmung.

Reaktionszeit in Stdn....	15	20	25	30
D.-Z.	77.7	82.5	85.1	85.3

Für die Addition von 1 Mol. Maleinsäure-anhydrid berechnet sich eine D.-Z. von 86.9.

In zwei weiteren Versuchsreihen, mit jedes Mal frisch hergestelltem Material ausgeführt, wurde die Dien-Zahl ebenfalls im Mittel zu 85.0 gefunden. Die sehr hohe Empfindlichkeit der Säure gegen Licht und Luft, deren Einfluß sich bei der Herstellung und Wägung nicht völlig ausschließen läßt, scheint den geringen Fehlbetrag hervorzurufen.

Die Zusammensetzung des Öls.

Beim Oiticica-Öl lag wie beim Holzöl die Vermutung nahe, daß außer Licansäure noch andere ungesättigte Fettsäuren vorhanden sind, die kein

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

konjugiertes System enthalten. Ihre Berechnung ist nicht möglich, da die Bestimmung der Jod-Zahl nicht genügend genau ist. Nach der mit Erfolg beim Holzöl angewandten Arbeitsmethode¹⁰⁾ versuchten wir, den Nachweis mehrfach ungesättigter Fettsäuren durch Isolierung der entsprechenden Bromide zu erbringen. Vor der Bromierung wurde die Licansäure wieder entfernt; sie konnte in einer Menge von rund 67% präparativ gewonnen werden. Die Bromierung ergab keine Spur eines schwerlöslichen Hexabromids. Linolensäure dürfte daher nicht vorhanden sein. Hingegen isolierten wir ein in Äther lösliches, in Petroläther unlösliches Fettsäurebromid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 107—108° schmolz. Das Gemisch mit Tetrabromstearinsäure (aus Linolensäure hergestellt) zeigte den Schmp. 97°. Mit der weiteren Untersuchung der neben Diensäuren vorliegenden ungesättigten Säuren sind wir beschäftigt. Vorerst begnügen wir uns mit der Bestimmung der Licansäure und fassen die übrigen Säuren als „ungesättigte, nicht konjugierte Säuren“ zusammen.

Das untersuchte Öl hat folgende Konstanten: D.-Z. 60.8; Rh.-Z. 75.3 (Mittelwerte aus je 4 Versuchen).

Mit Hilfe der Dien-Zahl kann man nun den Gehalt des Oiticica-Öls an Licansäure (Li) direkt berechnen:

$$86.9/100 Li = D.-Z. \quad Li = 1.151 \times D.-Z.$$

Die Rhodan-Zahl gestattet, so lange die übrigen ungesättigten Säuren noch nicht identifiziert sind, nur die ungefähre Errechnung des Gehaltes an ungesättigten Säuren, der zur Kontrolle nach Bertram bestimmt wurde. Die Bestimmung des Unverseifbaren wurde nach der Petroläther-Methode ausgeführt.

Das untersuchte Oiticica-Öl enthält: 70.0% Licansäure, 15.2% ungesättigte, nicht konjugierte Säuren, 9.9% gesättigte Säuren, 0.4% Unverseifbares, 4.5% Glycerinrest.

Van Loon¹¹⁾ und Morell¹²⁾ nehmen an, daß neben Licansäure wenige Procente Eläostearinsäure vorliegen. Diese wäre in unserer Analyse als Licansäure berechnet worden, doch kann der Fehler nicht beträchtlich sein, da es sich um kleine Mengen Eläostearinsäure handelt und die D.-ZZ. (86.9 bzw. 91.3) nur geringe Unterschiede zeigen. Wir beabsichtigen diese Fragen genauer zu untersuchen und gegebenenfalls die Zusammensetzung unter Heranziehung der Hydrier-Zahl — neben den bisher benutzten Konstanten — zu ermitteln.

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

¹⁰⁾ s. voranstehende Mitteil.

¹¹⁾ l. c.

¹²⁾ l. c.