

Darstellung von Dithian-elaidinsäure aus Elaidinsäure und Schwefelchlorür (S.).

10 g Elaidinsäure und 3 ccm Schwefelchlorür wurden in je 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, zusammengegeben und durch Umschwenken vermischt. Man ließ über Nacht stehen, versetzte mit etwas Alkohol und verseifte durch Zugabe von alkohol. Kali. Beim Ansäuern, Ausfällen mit Wasser und Abtrennen entstand ein chlorfreies Öl, aus dessen alkohol. Lösung in Kältemischung die Dithian-elaidinsäure auskristallisierte. Sie wurde abgesaugt, durch Behandlung mit Pentan und Umkristallisieren gereinigt. Die Ausbeute betrug im besten Fall 20%. Die gleiche Reaktion ließ sich mit Brassidin- und Hucasäure unter Bildung der entsprechenden Dithiansäure durchführen, gelang aber bisher mit Ölsäure nicht.

426. Hans Paul Kaufmann, Josef Baltés und Heinz Büter: Diensynthesen auf dem Fettgebiet, V.: Die Zusammensetzung des Samenfettes von *Trichosanthes cucumeroides* (Studien auf dem Fettgebiet, 44. Mittel.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
(Eingegangen am 15. November 1937.)

In Japan ist eine Cucurbitacee, *Trichosanthes cucumeroides*, heimisch, die *Karasu uri* genannt wird; sie kommt aber auch in Indien und auf Ceylon vor. Alle Teile der Pflanze, vornehmlich die Früchte in unreifem und reifem Zustande, dienen in der Eingeborenenmedizin als verdauungsfördernde Mittel. Die reifen Früchte werden außerdem als Gewürze verwendet. In den Samen ist ein Öl enthalten, das an der Luft rasch trocknet. In letzter Zeit konnte von Y. Toyama und T. Tsuchiya¹⁾ daraus eine hoch ungesättigte Säure isoliert werden, die sich als neue, stereoisomere Form der Elaeostearinsäure erwies und von ihren Entdeckern Trichosansäure genannt wurde. Diese Fettsäure scheint in der Natur nicht sehr verbreitet zu sein; sie konnte bisher nur noch im Samenöl von *Momordica charantia* nachgewiesen werden²⁾, in anderen Cucurbitaceen ist sie scheinbar nicht enthalten³⁾. Ungefähr zur gleichen Zeit wurde noch eine dritte, in der Natur vorkommende stereoisomere Form der Elaeostearinsäure im Samenöl von *Punica granatum* aufgefunden und Punicinsäure genannt⁴⁾. Von den acht möglichen Stereoisomeren der Elaeostearinsäure sind also bis heute vier bekannt.

Durch das freundliche Entgegenkommen von Hrn. Dr. O. Ritter, Kobe (Japan), der uns eine größere Menge reifer *Trichosanthes*-Früchte — vom Hamburgischen Staatsinstitut für angewandte Botanik als Früchte von *Trichosanthes cucumeroides* Maximowicz bestimmt — überließ, waren wir in der Lage, die Zusammensetzung dieses Fettes zu studieren.

1) Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 185—187 B [1935].

2) Y. Toyama, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 220—221 B [1936].

3) Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 259—260 B [1936].

4) Y. Toyama u. T. Tsuchiya, Journ. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 182—185 B [1935].

Im Hinblick auf das konjugiert-ungesättigte System der Trichosansäure war auch in diesem Falle zu erwarten, daß sich durch Anwendung der Dienzahl-Methode im Verein mit den übrigen Kennzahlen exakte Analyseergebnisse erzielen ließen.

Isolierung des Fettes.

Die Früchte wurden von den dünnen Schalen befreit, gemahlen und mit niedrigsiedendem Petroläther extrahiert. 260 g des gemahlene Gutes lieferten 43 g Öl (16.5%) von dunkler Farbe, das mit wenig Bleicherde vorsichtig in der Kälte geklärt wurde.

Nachweis der nicht konjugierten, ungesättigten Säuren.

15 g der freien Gesamtfettsäuren wurden mit 4 g Maleinsäure-anhydrid in Benzol gelöst und im geschlossenen Rohr 30 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernte man das überschüssige Maleinsäure-anhydrid durch Auswaschen mit Wasser, trocknete die Benzol-Lösung und dampfte das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde mit niedrigsiedendem Petroläther aufgekocht und dann in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Das Additionsprodukt der Trichosansäure mit Maleinsäure-anhydrid ist in Petroläther sehr schwer löslich und konnte auf diese Weise von den übrigen Fettsäuren abgetrennt werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde ein Teil des Rückstandes elaidiniert. Aus dem nach einigem Stehen erstarrten Gemisch konnte durch Umkrystallisieren aus Alkohol Elaidinsäure vom Schmp. 44—45° erhalten werden. Das Fett enthielt also Ölsäure. Zum Nachweis der höher ungesättigten nichtkonjugierten Fettsäuren wurde ein anderer Teil des Rückstandes in Äther unter Kühlung bromiert. Eine Abscheidung von Hexabromid war dabei nicht zu beobachten. Nach Entfernen des überschüssigen Broms dampfte man den Äther ab und versetzte mit viel Petroläther. Es schieden sich farblose Krystalle ab, die aus Ligroin umkrystallisiert wurden und den Schmelzpunkt 113° zeigten. Misch-Schmp. mit Tetrabrom-stearinsäure (aus Linolsäure) 113.5°. In dem Öl ist also auch Linolsäure enthalten.

Kennzahlen des Öles⁵⁾.

DZ 24.8; RhZ 77.8; TJZ 139.8⁶⁾.

Kennzahlen der freien Gesamtfettsäuren.

DZ 26.7; RhZ 82.9; TJZ 147.8⁶⁾.

Infolge des ziemlich hohen Gehaltes des Fettes an Unverseifbarem wurde die Berechnung der einzelnen Fettsäuren mit Hilfe der Kennzahlen der freien Gesamtfettsäuren in analoger Weise wie beim Holzöl⁷⁾ vorgenommen und auf diese bezogen.

⁵⁾ Über die in dieser und den folgenden Arbeiten angewandten Abkürzungen der Kennzahlen vergl. H. P. Kaufmann u. H. Fiedler, *Fette u. Seifen* **44**, 399 [1937].

⁶⁾ nach Kaufmann in Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung unter Lichtabschluß.

⁷⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, *B.* **69**, 2678 [1936]; s. auch 46. Mittel.

Zusammensetzung des Fettes.

1.4% Unverseifbares (P. Ae.), 94% Gesamtfettsäuren.

Die Gesamtfettsäuren setzen sich zusammen aus 29.3% Trichosansäure, 42.1% Linolsäure, 20.0% Ölsäure, 8.6% gesättigten Säuren.

Die Bestimmung der gesättigten Säuren nach Bertram ergab einen Gehalt von 7.1%. Die Übereinstimmung mit dem errechneten Wert ist befriedigend.

Für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

427. Hans Paul Kaufmann und Josef Baltes: Die Bestimmung der Hydrierjodzahl und ihre Anwendung bei der Analyse des Essängöls (Studien auf dem Fettgebiet, 45. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 15. November 1937.)

Bei der Untersuchung des Oiticicaöls bereitete die Bestimmung der Jodzahl infolge Enolisierung der darin enthaltenen Licansäure Schwierigkeiten¹⁾. Neben der Addition einhergehende Substitutionsreaktionen machten die Beobachtung eines eindeutigen Haltepunktes der Halogen-Einwirkung unmöglich. Auch bei anderen konjugiert-ungesättigten Fettsäuren versagen die üblichen Jodzahl-Methoden. Bei der Eläostearinsäure bzw. dem Holzöl konnte nur mit Hilfe einer besonderen Arbeitsweise — Verwendung einer Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei Lichtabschluß²⁾ — ein Endpunkt der Addition erreicht werden, der aber nur der Absättigung von zwei der vorhandenen drei Doppelbindungen entsprach. Da auch diese Methode bei der Licansäure nicht zum Ziele führte, gibt es heute keine, auf Halogenaddition beruhende Methode, den Grad der Ungesättigtheit dieser Fettsäure oder der sie enthaltenden Öle zu ermitteln. Die Bestimmung der Dienzahl ist hier ein erheblicher Fortschritt. Sie erfaßt aber die konjugiert-ungesättigte Fettsäure allein, während man zur Erkennung aller ungesättigten Säuren nebeneinander eine Konstante braucht, die sämtliche vorhandenen Doppelbindungen anzeigt.

Hier eröffnet die Anlagerung von Wasserstoff unter Verwendung geeigneter Katalysatoren einen Ausweg. Diese Arbeitsweise ist in der Fettanalyse bereits bekannt³⁾. Infolge apparativer Schwierigkeiten und einer umständlichen Versuchsanordnung hat sie aber in der Praxis keine Verbreitung gefunden und ist nur zu wissenschaftlichen Zwecken ab und zu herangezogen worden. Dazu kommt, daß die bisherigen Apparate die Durchführung von nur jeweils einer Analyse gestatten. Wir haben nun, in An-

¹⁾ H. P. Kaufmann u. J. Baltes, B. **60**, 2679 [1936].

²⁾ H. P. Kaufmann u. Ch. Lutenberg, B. **62**, 396 [1929].

³⁾ s. z. B. A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Verlag Springer, Berlin 1925, Bd. I, S. 188 ff.