

Untersuchungen über die Zusammensetzung der unverseifbaren Bestandteile in Fettsäuredestillaten aus Tallöl*

Von

H. Berbalk, G. Pieh und K. Eichinger

Aus der Abteilung für Analytische Chemie des Institutes für
Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
und der Fa. Krems-Chemie Ges.m.b.H., Krems, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. März 1975)

Studies on the Composition of Unsaponifiable, Non Acidic Constituents in Fatty Acid Distillates from Tall Oil

The unsaponifiable, non-acidic constituents of commercial fatty acid distillates were isolated. The resulting complex mixture was further separated via *Girard*-compounds.

Some of the constituents of these still complex fractions were identified as α -pinene, pimarol, isopimarol, abietol, *trans*-3,5-dimethoxystilbene, abietal, pimaral and isopimaral by gas chromatography, mass spectrometry and isolation of crystalline derivatives.

Die Kenntnis der nicht sauren und unverseifbaren Nebenbestandteile** in technischen C₁₈-Fettsäuredestillaten aus Tallöl ist von wirtschaftlicher Bedeutung, da die Verwendungsmöglichkeiten der Fettsäuredestillate stark von Menge und Art der Beimengungen abhängen. Trotz dieses Umstandes sind nur relativ wenige diesbezügliche Arbeiten erschienen¹⁻⁴.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des *Uv* in technischen Fettsäuredestillaten (Handelsname Sacacid 1) mit einem *Uv*-Gehalt von 2—3%, die von der Fa. Krems-Chemie Ges.m.b.H. in Krems aus Gemischen von österreichischen und russischen Roh tallölen gewonnen werden.

* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Im Folgenden kurz *Uv* genannt.

1. Isolierung von *Uv* aus C_{18} -Fettsäuren

Die Gewinnung der *Uv*-Anteile erfolgte nach alkalischer Hydrolyse des technischen Fettsäuredestillates durch Extraktion des Verseifungsgemisches mit Petroläther.

2. Chemische Vortrennung des *Uv*

Das *Uv* konnte durch Umsetzung mit *Girard-T-Reagens** und nachfolgende Hydrolyse in eine (nach dem IR-Spektrum) carbonylgruppenfreie Fraktion I und in eine carbonylgruppenhaltige Fraktion II zerlegt werden. Beide Fraktionen erwiesen sich nach den Gaschromatogrammen (*GC* I bzw. *GC* II) als komplexe Gemische.

3. Trennung und Identifizierung der Inhaltsstoffe in den Fraktionen I und II

a) Carbonylgruppenfreie Fraktion I

Von Fraktion I wurde das Gaschromatogramm I (Abb. 1) erhalten.

Durch die Zumischmethode konnten die folgenden Zuordnungen getroffen werden: Peak a) α -Pinen, b) *trans*-3,5-Dimethoxystilben, c) Pimarol, d) Isopimarol, e) Abietol.

Trans-3,5-Dimethoxystilben konnte überdies durch Vakuumdestillation über eine Spaltrohrkolonne angereichert und nach säulenchromatographischer Reinigung kristallin erhalten werden. Die IR-, Massen- und NMR-Spektren der so erhaltenen Verbindung waren mit den von *Min* und *Chang*³ für *trans*-3,5-Dimethoxystilben gefundenen identisch.

b) Carbonylgruppenhaltige Fraktion II

Im Gaschromatogramm der Fraktion II traten nur 4 Peaks auf, von denen drei durch versuchsweises Zumischen identifiziert wurden: a) Pimaral, b) Isopimaral, c) Abietal. (Diese Reihenfolge der Retentionszeiten auf der Säule SE 30 steht im Einklang mit von *Holmbon* und *Avela*⁵ auf der gleichen Säulentype erhaltenen Ergebnissen.)

Da Peak d) durch Zumischen nicht identifiziert werden konnte, und weil eine präparative säulen- oder dünnschichtchromatographische Isolierung wegen der zu geringen erreichten Trennleistung nicht gelang, wurde versucht, Substanz d) präparativ gaschromatographisch, in für die Massenspektrometrie ausreichender Menge, zu isolieren.

Versuche, Substanz d) aus dem Trägergasstrom auszufrieren (*GC*-Bedingungen ähnlich wie bei *GC* I) oder unter Kühlung an Aktiv-

* Mit *Girard-P-Reagens* erfolgte wesentlich schlechtere Trennung.

kohle zu adsorbieren, scheiterten, da die Substanzen a), b), c), d) stabile Aerosole bildeten.

Erfolgreich war die Absorption von Substanz d) in Chloroform in einem Absorptionsröhrchen (Kühlung mit Methanol/Trockeneis). Aus dem Massenspektrum dieser Verbindung wurde ein Molgewicht

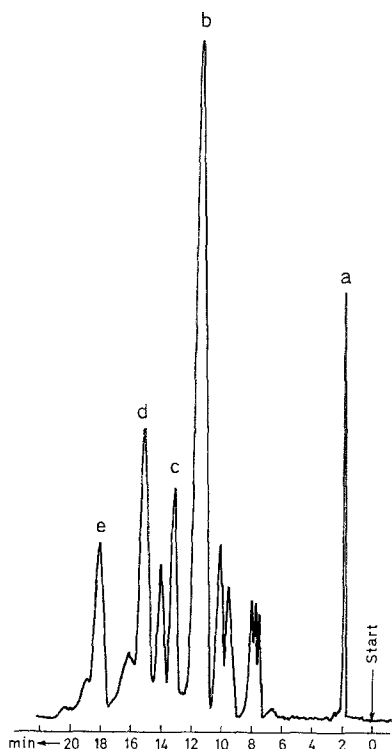


Abb. 1. GC-Bedingungen: 2 m Säule SE 30 (10% Belegung), Einspritztemp.: 300°, Säulentemp.: 240°, isotherm, FID, 30 ml N₂/min, Einspritzmenge: 1 µl von Fraktion I

von 286,2 ermittelt, was einer Summenformel von C₂₀H₃₀O entspricht. Demnach ist Substanz d) ein weiteres Isomeres des Abietals. Unter Berücksichtigung der gemeinsamen Herkunft der Verbindungen a), b), c), d) dürfte d) wahrscheinlich Neoabietal sein.

Zur weiteren Sicherung der erhaltenen Ergebnisse wurde versucht, da die präparative säulenchromatographische Trennung von a), b), c) und d) nicht gelang, deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch Säulenchromatographie zu trennen und zu isolieren. Es gelang, durch Chromatographie an Kieselgel 60 und Elution mit Petroläther/Benzol 1 + 1,

aus dem Gemisch der 2,4-Dinitrophenylhydrazone ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon chromatographisch rein und kristallin (Schmp. 191 bis 193°) zu isolieren, dessen IR-Spektrum mit jenem von Isopimaral-2,4-dinitrophenylhydrazon identisch war*. Der Mischschmp. lag bei 190—193°**.

Experimenteller Teil

Isolierung von *Uv* aus „Sacacid I“

2 kg „Sacacid I“ wurden mit 300 g NaOH und 4,2 l 96proz. Äthanol 16 Stdn. rückflußgekocht. Das gelbe gallertige Verseifungsgemisch wurde mit 4 l Wasser versetzt und 18 Stdn. gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde 4mal mit je 500 ml Petroläther (*PÄ*) extrahiert, die vereinigten Extrakte nacheinander je 2mal mit 500 ml eines Gemisches Äthanol/2*n*-NaOH 1 + 1, dann mit Wasser extrahiert. Nach Trocknung mit Natriumsulfat und Eindampfen verblieben 39,4 g eines rotbraunen, zähflüssigen Öles.

Auftrennung des *Uv* mittels *Girard-T*-Reagens

39,4 g *Uv* wurden in einem Gemisch von 700 ml absol. Äthanol und 7,0 ml Eisessig gelöst. Nach Zugabe von 7,0 g *Girard-T*-Reagens wurde unter Rühren 1½ Stdn. rückflußgekocht, gekühlt, in ein Gemisch aus 600 ml Eiswasser und 120 ml 1*n*-KOH gegossen und 2 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde 3mal mit 150 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. 25,0 g Fraktion I als ein rotgelbes, mittelviskoses Öl.

Die mit Äther extrahierte wäbr. Phase wurde mit 18,2 ml konz. H₂SO₄ angesäuert, über Nacht stehengelassen, ausgeäthert, die Ätherphase mit gesätt. NaHCO₃-Lösung neutralisiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Erhalten wurden 9,69 g Carbonylfraction II als dunkelrotbraunes, sehr zähes Öl.

Isolierung von *trans*-3,5-Dimethoxystilben aus Fraktion I

20,0 g Fraktion I wurden über eine 50 cm lange Spaltrohrkolonne bei 0,005 Torr und einem Rücklaufverhältnis von etwa 1 : 50 destilliert. Die von 107—110° siedende Fraktion wog 4,3 g. 4,0 g dieser Fraktion wurden über eine Säule (80 × 3 cm) mit Kieselgel 60 (Korngröße 0,063 bis 0,200 mm, Fa. Merck), Elutionsmittel *PÄ*, chromatographiert. Nach dem ersten Liter Eluat wurden die nächsten 750 ml eingedampft, der Rückstand in 5 ml *PÄ* aufgenommen und bei etwa — 10° 48 Stdn. aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und aus absol. Äthanol 3mal umkristallisiert. 0,25 g farblose Kristalle, Schmp. 55—56°. Schmp., IR-, NMR- und Massen-Spektren waren mit jenen von *trans*-3,5-Dimethoxystilben (Lit.: *Min* und *Chang*³) identisch.

* Auch *Weissmann*¹ konnte aus einem Gemisch von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Carbonylverbindungen aus Tallödestillaten einzig Isopimaral-2,4-dinitrophenylhydrazon kristallin isolieren.

** *Harris* und *Sanderson*⁶ fanden für Isopimaral-2,4-dinitrophenylhydrazon den Schmp. 192—195°.

Isolierung von Isopimaral-2,4-dinitrophenylhydrazon aus Fraktion II

4,0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wurden in 150 ml HClO_4 gelöst, mit 300 ml H_2O verdünnt und eine Lösung von 5,0 g Fraktion II in 100 ml Dioxan zugefügt. Unter heftigem Rühren wurde 1 Stde. auf dem sied. Wasserbad erwärmt. Das ausgefallene, orangerote Öl wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde über eine Säule ($100 \times 3,5$ cm) mit Kieselgel 60 (Korngröße 0,063—0,200 mm, Fa. Merck) mit dem Fließmittel Benzol/*PA* 1 + 1 chromatographiert. Die erste gelbe Zone wurde völlig eluiert, die Eluate eingedampft. Der erhaltene ölige Rückstand aus Cyclohexan 3mal bis zum konstanten Schmp. 191—193° umkristallisiert, gab 0,13 g Isopimaral-2,4-dinitrophenylhydrazon.

Darstellung der Vergleichssubstanzen

1. Abietol, Pimarol und Isopimarol wurden durch LiAlH_4 -Reduktion aus den entsprechenden Harzsäuren, analog einer Vorschrift für Isopimarol von *Baldwin et al.*⁷, dargestellt.

2. Abietal, Pimaral und Isopimaral wurden aus den entsprechenden Alkoholen durch Chromsäureoxidation in Pyridin nach einer allgemeinen Vorschrift von *Baldwin et al.*⁷ erhalten.

Die Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Alle IR-Spektren wurden in KBr-Preßlingen in einer Konzentration von 0,5 Gew% mit einem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer 337 aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden in 10proz. CDCl_3 -Lösung mit einem Kernresonanzspektrometer Perkin-Elmer R 12A aufgenommen. Die Gaschromatogramme wurden mit einem Fraktometer F 7 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die MS-Spektren wurden mit einem Massenspektrometer SM 1b der Fa. MAT am Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien, unter der Leitung von Herrn Dr. *K. Varmuza*, erhalten.

Fr. *E. Decker* und Herrn *W. Feninger* danken wir für ihre Mitarbeit im experimentellen Bereich dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *G. Weissmann*, Dissertation Univ. Hamburg. 1961.
- ² *P. B. Mosley* und *J. B. Stanley*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **44**, 547 (1967).
- ³ *D. B. S. Min* und *S. S. Chang*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **49**, 675 (1972).
- ⁴ *N. E. Hetman*, *M. G. Arlt, Jr.*, und *M. Neglia*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **46**, 569 (1969).
- ⁵ *B. Holmbom* und *E. Avela*, Acta Acad. Aboensis, Ser. B **31** (16), 1 (1971).
- ⁶ *G. C. Harris* und *Th. F. Sanderson*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3870 (1948).
- ⁷ *D. E. Baldwin*, *V. M. Loeblich* und *R. V. Lawrence*, J. Org. Chem. **23**, 26 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Berbalk
Institut für Organische Chemie
Technische Hochschule Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich