

Über eine hochungesättigte Fettsäure $C_{24}H_{38}O_2$ aus dem Öle des Thunfisches, *Tynnus tynnus* L.

Von Sei-ichi UENO und Shin-ichiro TAKASE.

(Eingegangen am 22. September 1937.)

Über hochungesättigte Fettsäuren der C_{24} -Reihe aus Fischölen sind von mehreren Autoren Untersuchungen angestellt worden. H. Bull⁽¹⁾ fand eine Säure $C_{24}H_{40}O_2$ im Heringsöle. S. Ueno und M. Iwai⁽²⁾ erhielten Scoliodonsäure $C_{24}H_{38}O_2$ aus dem Lebertran von „Hiragashira“, *Scoliodon laticaudus* Müller und Henle. Y. Toyama und T. Tsuchiya⁽³⁾ beschrieben das Vorkommen von $C_{24}H_{36}O_2$, $C_{24}H_{38}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$ in Sardinenöle und die Konstitution der Nisinsäure $C_{24}H_{36}O_2$. S. Ueno und C. Yonese⁽⁴⁾ konnten aus dem Öle des Thunfisches eine Säure $C_{24}H_{38}O_2$ isolieren, der vermutlich eine Säure $C_{24}H_{36}O_2$ beigemischt sein dürfte.

In der vorliegenden Arbeit haben wir den Ozonabbau der aus dem Thunfischöle gewonnenen Säure $C_{24}H_{38}O_2$ studiert, um die Konstitution dieser Säure aufzuklären. Im Abbauprodukt des Ozonides konnten wir Acetaldehyd, Propionaldehyd, Kohlendioxyd und Bernsteinsäure feststellen. Daraus lässt sich ableiten, dass sich folgende Atomgruppen in der Säure $C_{24}H_{38}O_2$ befinden: $CH_3-CH_2-CH=$, $=CH-CH_2-CH=$ bzw. $=CH-CH_2-COOH$, $=CH-CH_2-CH_2-CH=$ bzw. $=CH-CH_2-CH_2-COOH$. Kohlendioxyd und Acetaldehyd sind möglicherweise sekundäre Abbauprodukte von Malonaldehydsäure, die aus dem Gruppenteile $=CH-CH_2-CH=$ od. $=CH-CH_2-COOH$ entstehen mag. Eine eingehendere Untersuchung konnten wir wegen Mangels an Material noch nicht ausführen.

Beschreibung der Versuche.

Die hochungesättigte Säure, welche der Formel $C_{24}H_{38}O_2$ entspricht, war ein Nebenprodukt bei der Untersuchung der gesättigten Fettsäuren im Thunfischöle; darüber haben S. Ueno und C. Yonese in Nippon Kwagaku Kwaishi (japanisch) berichtet. Die Eigenschaften des Thunfischöles waren: d_4^{20} 0.9264; n_D^{20} 1.4820; J.Z. (Wijs) 190.1; S.Z. 4.2; V.Z. 183.4. Die aus dem obigen Öle (3 kg.) gewonnenen

(1) H. Bull, *Chem.-Ztg.*, **23** (1899), 996.

(2) S. Ueno und M. Iwai, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **37** (1934), 251.

(3) Y. Toyama und T. Tsuchiya, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **37** (1934), 530; dieses Bulletin, **10** (1935), 543, 547.

(4) S. Ueno und C. Yonese, dieses Bulletin, **11** (1936), 440.

Methylester der Fettsäuren wurden fraktioniert und die über 200°/3 mm. siedende Fraktion wurde noch zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Resultate der letzten Destillation waren wie folgt.

Nr.	Siedept. (°C. / 3 mm.)	Ausbeute (g.)	n_D^{20}
1	-200	3.0	} 1.4815
2	200-205	6.0	
3	205-209	29.0	1.4840
4	209-210	64.5	1.4850
5	210-220	41.0	1.4870
6	220-224	51.0	1.4880
7	224-226	46.0	1.4875
8	226-	15.0	1.4885
9	Rückstand		

Die Trennung und der Ozonabbau der hochungesättigten Säure $C_{24}H_{38}O_2$. Die aus der Fr.Nr.7 gewonnene Fettsäure wurde mit Hilfe der Bleisalz-Alkohol-Methode und Natriumsalz-Aceton-Methode weiter gereinigt. So ergaben sich zum Schluss 6 g. hochungesättigte Fettsäure mit folgenden Eigenschaften: N.Z. 154.0; J.Z. (Wijs) 342.9; n_D^{20} 1.5075. Der Bromgehalt des ätherunlöslichen Polybromides war 67.7%. (Ber. für $C_{24}H_{38}O_2$: N.Z. 156.6; J.Z. 354.2. Ber. für $C_{24}H_{38}O_2Br_{10}$: Br, 69.05%). Die hochungesättigte Fettsäure (3.85 g.) wurde in 50 c.c. Chloroform gelöst und unter Kühlung mit einer Kältemischung ca. 7%iges Ozon 4 Stunden lang eingeleitet. Bei der Abdestillation des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieben 5.2 g. eines gelben harzigen Ozonides zurück. Das Ozonid wurde mit 50 c.c. Wasser unter Rückfluss auf dem siedenden Wasserbad im Wasserstoffstrom erhitzt. Die entwickelten Gase wurden in 50 c.c. kaltem Wasser, dann in 300 c.c. und schliesslich noch in 200 c.c. Barytwasser (ca. N/3) absorbiert.

Nachweis des Acetaldehyds und des Propionaldehyds. Die wässrige Lösung des flüchtigen Zersetzungsprodukts hatte einen angenehmen Geruch und gab die Schiff'sche Reaktion; mit Natriumnitroprussid und Kalilauge färbte sie sich rot; mit Piperidin und Natriumnitroprussid blau; mit *m*-Phenylendiamin-Salzsäure Lösung zeigte sie grüne Fluoreszenz. Beim Versetzen mit einer Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin schieden sich gelbe nadelförmige Kristalle aus, welche nachdem sie aus Toluol und verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden, bei 117.5–119° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt ist sowohl niedriger als der des Acetaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons (Schmp. 128°), als auch des Propionaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons (Schmp. 124°), aber eine Mischung von den gelben nadelförmigen Kristallen mit Propionaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon (Schmp. 123–124°), das aus Kahlbaumschem Propionaldehyd hergestellt wurde, schmolz bei 119.5–121° (Gef.: N, 22.48. Ber. für $C_9H_{11}O_2H_3$: N, 21.76; Ber. für $C_8H_9O_2N_3$: N, 23.46%). Aus den Analysenwerten könnte man unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Farbenreaktionen schliessen, dass die gelben Kristalle eine Mischung von Acetaldehyd- und Propionaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon sind.

Kohlendioxyd. In der Baryt-Lösung entstand ein weisser Niederschlag von Bariumcarbonat (1.6 g.), woraus das entstandene Kohlendioxyd berechnet wurde (Gef.: CO_2 , 9.4%). Kohlendioxyd ist ein sekundäres Zersetzungsprodukt der Malonsäure od. ihres Halbaldehyds; die vollkommene Abspaltung von Kohlendioxyd aus einer Atomgruppe $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ od. $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ in $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$ müsste 12.3% betragen.

Bernsteinsäure. Die wässrige Lösung der nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte wurde von der harzigen Substanzen getrennt. Ein Teil der Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, konzentriert und der Zinkstaubdestillation unterworfen. Der entstehende Dampf färbte einen mit Salzsäure befeuchten Holzspan rot. Auf Grund dieser charakteristischen Farbenreaktion des Pyrrols kann man auf das Vorhandensein von Bernsteinsäure in der wässrigen Lösung schliessen. Den Ätherextrakt der wässrigen Lösung haben wir mit Kaliumpermanganat oxydiert und konnten aus dem Oxydationsprodukt weisse Kristalle erhalten, die, nachdem sie aus Essigäther umkristallisiert wurden, bei 182° schmolzen. Die Mischprobe mit einem reinen Präparat der Bernsteinsäure (Schmp. $183-184^\circ$) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Über die harzigen Substanzen haben wir keine genauere Untersuchung gemacht, sondern lediglich festgestellt, dass es nicht gelingt eine höhere Dicarbonsäure als Bernsteinsäure daraus zu isolieren. Wir wollen mit einer grösseren Menge Material weitere Untersuchungen ausführen.

*Chemische Institut, Technische Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Osaka.*
