

Jodmethylat $C_{18}H_{35}O_2N'CH_3J$; aus Wasser farblose Krystalle vom Schmp. 140° .

Verhalten des Racemats vom Schmp. 56° beim Erhitzen in verd. Essigsäure: Nach Erhitzen von 1.3 g mit 1.2 g Eisessig und 20 ccm Wasser unter Rückfluß im Ölbad auf etwa 100° während 96 Stdn. wurde der Stoff unverändert zurückgewonnen.

Ketonspaltung des Jodmethylats vom Schmp. 140° : Abweichend von dem Hydramin wird sein Jodmethylat, wenn auch sehr langsam, gespalten. Erhitzt wurden 1 g Jodmethylat, 2 g Eisessig, 2 g Natronlauge (1 : 3) und 20 ccm Wasser auf etwa 190° während 72 Stdn. Der erkalteten Reaktionsflüssigkeit entzog Äther eine ganz geringe Menge Propionylbenzol, das an seinem charakteristischen Geruch erkannt wurde. Die ausgeätherte Lösung wurde mit starker Natronlauge versetzt; ihr entzog Chloroform 0.85 g unverändertes Jodmethylat vom Schmp. 140° .

Ketonspaltung des 1-Oxy-1-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-2-piperidino-äthans*) (F.): 1.2 g wurden mit 4 g 25-proz. Essigsäure im geschlossenen Rohr 96 Stdn. auf 98° erhitzt. Der mit Wasser verdünnten Reaktionsflüssigkeit entzog Äther neben Essigsäure 0.4 g fast reines 6-Methoxy-chinolyl-(4)-methyl-keton vom Schmp. $86-89^\circ$ ¹⁷⁾. Aus der essigsauren, ausgeätherten Lösung wurde nach dem Übersättigen mit Alkali das andere Bruchstück, das Piperidin, mit Wasserdampf überdestilliert und als Hydrobromid (Schmp. 140°) identifiziert.

24. Hans Paul Kaufmann und Martin Keller: Über das Vorkommen von Parinarsäure und Essigsäure in den Samenfetten der Balsaminaceen*).

[Aus dem Institut für Pharmazie und chemische Technologie der Universität Münster in Westfalen.]

(Eingegangen am 25. August 1947.)

Die Samenfette der Balsaminaceen enthalten in erheblicher Menge die 4-fach konjugiert-ungesättigte Parinarsäure, daneben Essigsäure. Die Zusammensetzung des Samenfettes von *Impatiens Roylei Walpers* wurde eingehend untersucht und das Aceto-diparinin hergestellt. Die Autoxydation der α -Parinarsäure verläuft bei Lichteinwirkung unter Selbstentzündung; ihr Kaliumsalz verglimmt an der Luft. Die spektrophotometrische Analyse von Gemischen 2- und mehrfach konjugiert-ungesättigter Fettsäuren wird besprochen.

Im Jahre 1933 berichteten M. Tsujimoto und H. Koyanagi¹⁾ über das Vorkommen einer neuartigen Fettsäure im Kernfett der ostasiatischen Rosacee *Parinarium laurinum*, der Parinarsäure, die sie als ein neues Isomeres der Elaeostearinsäure ansprachen. Durch E. H. Farmer und E. Sunderland²⁾ konnte indessen der Nachweis erbracht werden, daß eine Oktadecatetraensäure vorlag. Die Auswertung des Absorptionsspektrums dieser Säure durch H. P. Kaufmann, J. Baltes und S. Funke³⁾ erbrachte den Beweis, daß die vier Doppelbindungen in Konjugation stehen, so daß der Parinarsäure die Formel einer Oktadecatetraen-(9.11.13.15)-carbonsäure-(1), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot [CH : CH]_4 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$, zukommt. Die Schwierigkeiten in der Beschaffung des notwendigen Samenmaterials mögen der Hauptgrund dafür gewesen sein, daß weitere Untersuchungen über die in mancherlei Hinsicht interessante Säure bisher nicht durchgeführt worden sind.

*) Studien auf dem Fettgebiet, 116. Mitteil.; zugleich 4. Mitteil. über die Bedeutung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren in der Fettchemie.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan suppl. Bind. 36, 110 B, 673 B [1933]; 39, 116 B [1936]; C. 1934 I, 1578; 1937 I, 1590.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 759.

³⁾ Fette u. Seifen 45, 302 [1938].

Während wir in einer früheren Arbeit⁴⁾ die Wege aufzeigen konnten, auf denen sich Fettsäuren mit isolierten Doppelbindungen in solche mit konjugierten Doppelbindungen überführen lassen, auf denen auch die künstliche Darstellung isomerer Parinarsäuren grundsätzlich möglich ist, berichten wir nachstehend über das natürliche Vorkommen der Parinarsäure in den Samenfetten verschiedener Balsaminaceen-Arten, die eine leicht zugängliche und ergiebige Quelle für die Gewinnung nativer Parinarsäure darstellen. Darüber hinaus scheinen die Balsaminaceen-Öle in pflanzenphysiologischer Hinsicht ganz besonderes Interesse zu beanspruchen. Wir beschäftigten uns besonders mit dem Samenfett von *Impatiens Roylei Walpers*⁵⁾.

Diese in Deutschland nur vereinzelt vorkommende Pflanze erreicht bei genügender Feuchtigkeit des Bodens eine Höhe von mehreren Metern. Auf saftreichen Stengeln trägt sie reichlich violette, wohlriechende Blüten, die zu einer Springfrucht reifen. Die Pflanze ist durch besondere Anspruchslosigkeit in Bezug auf die Bodenqualität und eine außerordentliche Keimfähigkeit der Samen ausgezeichnet. Diese vertragen starke Winterkälte und keimen auch aus tiefen Erdschichten, indem sie einen spiraligen langen Sproß an die Oberfläche treiben.

Die Samen enthalten rund 50% Öl, dessen Aussehen, Kennzahlen usw. im Versuchsteil beschrieben sind. Bei Verseifung mit alkoholischer Kalilauge scheidet sich das Kaliumsalz der α -Parinarsäure ab. Diese ließ sich durch Schmelzpunkt (83—84°), Kennzahlen, Absorptionsspektrum, Reduktion zu Stearinsäure und Umlagerung in die β -Parinarsäure (Schmp. 94—96°) einwandfrei identifizieren. Die Glyceride des Samenöls enthalten außerdem Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und — ein seltener Fall — Essigsäure. Aus dem Glycerid-Gemisch konnte das Aceto-diparinin isoliert werden.

Die α -Parinarsäure und ihre Salze sind höchst lufempfindlich. Die Autoxydation wird bei Lichteinwirkung von Polymerisationsvorgängen begleitet. Bei trocknen oder ätherfeuchten Präparaten trat wiederholt Selbstentzündung und Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Das im Vakuum getrocknete Kaliumsalz verglimmte nach kurzem Stehen an der Luft im zerstreuten Tageslicht unter Verkohlung.

Außer von *Impatiens Roylei* wurden die Samen von weiteren 8 *Impatiens*-Arten untersucht. Die Samen der als Unkraut allgemein bekannten *I. parviflora* und *I. noli tangere* enthalten über 50% Öl, während die der Gartenbalsamine (*I. hortensis*) ölärmer sind. Alle Samenöle enthalten Parinarsäure und Essigsäure.

Das Vorkommen von Parinarsäure in zahlreichen natürlichen Ölen wirft eine Anzahl von Fragestellungen auf, von denen die rein analytischer Natur zunächst genannt werden sollen. Da nach unseren neueren Erfahrungen neben Glyceriden der bereits beschriebenen Art auch solche aus Säuren mit

⁴⁾ Fette u. Seifen 51, 404 [1944].

⁵⁾ Auf diese Samen wies uns Herr R. Kührke, Hamburg-Bahrenfeld, hin, dem wir auch für wiederholte Überlassung von Proben zu Dank verpflichtet sind. Die Identifizierung der Saat übernahm freundlicherweise Herr Prof. Bredemann, Direktor des Hamburgischen Instituts für angewandte Botanik.

zwei und drei konjugierten Doppelbindungen vorkommen, ist die qualitative Erkennung und quantitative Bestimmung derartiger Mehrkomponenten-Systeme ebenso wichtig wie etwa die von Gemischen der Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Dem spektrophotometrischen Verfahren kommt auf diesem Gebiete die gleiche Bedeutung zu, welche die Rhodanzahl und die Jodzahl für die Analyse der isoliert-ungesättigten Fettsäuren erlangt haben. Theoretisch ergeben sich für die spektrophotometrische Ermittlung der einzelnen Bestandteile in Mehrkomponenten-Systemen konjugiert-ungesättigter Säuren keine Schwierigkeiten. Für die praktische Anwendung des Verfahrens besteht die Notwendigkeit, die in Frage stehenden konjugiert-ungesättigten Säuren in höchster Reinheit darzustellen und ihre Extinktionskurven festzulegen. Die Fehlergrenze der spektrophotometrischen Gehaltsbestimmung lässt sich durch Anwendung einer planimetrischen Auswertung der Extinktionskurven auf etwa 1% herabsetzen.

Eine zweite Fragestellung hat die biologische Bedeutung der konjugiert-ungesättigten Säuren zum Gegenstand. Insbesondere interessiert, welche Rolle diesen Säuren im Verlauf der Fettbildung aus Kohlenhydraten im reifenden Samen und umgekehrt im Verlauf des Fettabbaus im keimenden Samen zukommt. Das Ergebnis der ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche wird in der nachstehenden Mitteilung⁶⁾ gebracht.

Der verhältnismäßig große Hektartrag und der hohe Fettgehalt der Samen der Balsaminaceen bietet für einen neuen Ölsaatenanbau günstige Voraussetzungen. Eine Er schwerung bedeutet das Springen der Samenkapseln und die sich über einen beträchtlichen Zeitraum erstreckende Reife der Samen. Die erstgenannte Schwierigkeit könnte durch Züchtung nichtspringender Sorten vielleicht behoben werden, so daß der Anbau derartiger Impatiens-Arten auf feuchtem, moorigem Boden, der für andere Zwecke schwer nutzbar zu machen ist, ins Auge gefaßt werden muß. Die Balsaminaceen-Öle sind nach bisherigen Versuchen in nativem oder gehärtetem Zustand zu Ernährungszwecken geeignet. Im Hinblick auf die Rolle der „essential acids“ verdienen sie ernährungsphysiologisch besonders untersucht zu werden. Die außerordentliche Neigung zur Autoxydation und Polymerisation legt die Verwendung zu Lacken nahe.

Beschreibung der Versuche⁷⁾.

Untersuchung des Samenfetts von *Impatiens Roylei*.

Gewinnung des Öls: Aus den voll entwickelten Samen, 1000-Korn-Gewicht 8.9 g bei 5.3% Feuchtigkeit, konnten durch Kalt-Extraktion mittels Petroläthers (Sdp. 30 bis 50°) 51.9 % Öl, entspr. 54.8% Öl im Trockenrückstand, gewonnen werden. Das lichtgelbe bis goldgelbe Öl hatte einen an Holzöl erinnernden Geruch und fiel besonders durch sein hohes Lichtbrechungsvermögen auf. Nach längerem Stehenlassen am Licht schieden sich reichliche Mengen fester Glyceride ab. Bei der hohen Sauerstoff-Empfindlichkeit und der starken Neigung des Öls zur Polymerisation gelangten jeweils möglichst frisch extrahierte oder frisch gepreßte Öle zur Untersuchung, wobei in den verschiedenen Kennzahlen völlige Übereinstimmung zwischen gepreßten und extrahierten Ölen bestand.

⁶⁾ B. 81, 159 [1948].

⁷⁾ Die beschriebenen Versuche geben eine kurze Zusammenstellung der wesentlichen Ergebnisse von Untersuchungen, die 1941 begonnen, aber in der Folgezeit durch äußere Umstände wiederholt unterbrochen wurden. Wir hoffen, sie auf breiter Basis fortsetzen zu können und bitten, uns die weitere Bearbeitung der Balsaminaceen-Öle vorerst zu überlassen. H. P. Kaufmann.

Vorprüfung und Kennzahlen des Öls⁹⁾: Die Tetraniromethan-Reaktion⁹⁾ ergab in Chloroform eine stark kirschrote Färbung. SZ 0.5, VZ 245, He-Z 84.4, HJZ 245, HJZ der wasserunlöslichen Fettsäuren 201, n_D^{20} 1.5300, Abbésche Zahl $v = n_D - 1/n_F - n_C = 20.3$. Die Refraktion ist ungewöhnlich hoch, auch die starke Dispersion wies auf die Gegenwart einer Säure mit mehr als drei konjugierten Doppelbindungen hin. Das Absorptionsspektrum des Öls in Heptanlösung $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 2.07^{10)}$ erbrachte den Beweis für das Vorliegen einer Säure mit vier konjugierten Doppelbindungen vom Typus der Parinarsäure. Jodzahl und Rhodanzahl zeigten, wie erwartet, keine einwandfreien Haltepunkte der Addition, vielmehr die Erscheinung der „fließenden“ Kennzahlen, die ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen konjugierter Systeme sind. Auch die Dienzahl, deren Wert mit 52.5 ermittelt wurde, befriedigte nicht völlig in Bezug auf einen konstanten Haltepunkt.

Analyse des Extraktionsrückstands.

Rohprotein	50.4 %
(davon verdauliches Eiweiß	39.1%),
Mineralstoff-freie Rohfaser	10.0 %,
Asche	7.2 %,
Stickstoff-freie Extraktstoffe (Differenz)	32.4 %.

Isolierung und Identifizierung der Parinarsäure: Durch kalte Verseifung i. Vak. erhielt man etwa die Hälfte der vorhandenen Parinarsäure als in methyl- und äthylalkohol. Kalilauge schwer lösliches Kaliumsalz, aus dem die Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen wurde. Nach mehrmaligem Umlustrallisieren des Äther-Rückstands aus Heptan unter Kohlendioxyd erhielt man die Säure in blaßgelben, fast farblosen, seidig glänzenden schiefwinkligen Täfelchen. Ausb. 22% bez. auf die angew. Ölmenge, Schmp. 83/84°, HJZ 366.7 (ber. 367.7), NZ 202 (ber. 203.1). Das Hydrierungsprodukt stellte reine Stearinsäure dar. Aus dem nur wenig mißfarbenen Rohprodukt der Hydrierung vom Mikro-Schmp. 69.5–70.5° erhielt man nach einmaligem Umlustrallisieren aus wenig Heptan farblose glänzende Krystallschuppen. Mikro-Schmp. 69.5–70.5°, Erstsp. 69.5°, Misch-Schmp. mit reinster Stearinsäure 69.5–70.5° ohne Erniedrigung. Die Absorptionskurve der bei 83–84° schmelzenden Säure zeigte in Heptan als Lösungsmittel den nach H. P. Kaufmann für Parinarsäure typischen Verlauf mit drei charakteristischen Absorptionsmaxima, von denen das mittlere am stärksten ausgeprägt ist: $\log \epsilon'_{321.5 \text{ m}\mu} = 2.38$, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 2.45$, $\log \epsilon'_{292.5 \text{ m}\mu} = 2.28$. Durch diese Befunde ist die in dem Öl von *Impatiens Roylei* enthaltene stark ungesättigte Säure als die bereits bekannte α -Parinarsäure identifiziert. Ein weiterer Beweis hierfür ist die Überführung der α -Säure in die β -Parinarsäure, die durch Bestrahlung einer 3-proz. Lösung der α -Säure in Äther mit Sonnenlicht oder UV-Licht bei Ggw. einer Spur Jod erhalten wurde. Aus Heptan nahezu farblose tafelförmige Plättchen vom Mikro-Schmp. 94–96°. HJZ 366.5 (ber. 367.7), NZ 203 (ber. 203.1); Löslichkeit in Heptan bei 0° 0.2%. Mikro-Schmp. des Hydrierungsprodukts 69.5–70.5°, Erstsp. 69.5°, Misch-Schmp. mit reinster

⁹⁾ Vereinheitlichte Abkürzungen der Kennzahlen (Fette u. Seifen 44, 399, [1937]): Säurezahl SZ, Verseifungszahl VZ, Esterzahl EZ, Neutralisationszahl NZ, Jodzahl JZ, Rhodanzahl RhZ, Hydrierjodzahl (= Hydrierzahl) HJZ, Dienzahl DZ, Polybromidzahl Br_xZ, Hydroxylzahl OHZ, Reichert-Meissl-Zahl R-M-Z, Polenske-Zahl Po-Z, Hchner-Zahl He-Z, Buchner-Zahl Bu-Z, Unverseifbares Unv.

¹⁰⁾ H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen 47, 230 [1940]; B. 75, 1201 [1942]; H. P. Kaufmann u. P. Kirsch, Fette u. Seifen 50, 314, [1943].

¹⁰⁾ $\log \epsilon' = \log \frac{E}{1 \text{ cm.}}^1 \%$

Stearinsäure – durch Hydrierung von Linolsäure dargestellt¹¹⁾ – ohne Erniedrigung. Das Absorptionsspektrum zeigte den gleichen Verlauf wie das der α -Säure, war jedoch um etwa 5 $\text{m}\mu$ nach kurzen Wellen verschoben. Absorptionsmaxima $\log \epsilon'_{315.5 \text{ m}\mu} = 2.45$, $\log \epsilon'_{301.5 \text{ m}\mu} = 2.50$, $\log \epsilon'_{288 \text{ m}\mu} = 2.31$. Die Umwandlung der α -Säure in die β -Säure war auch ohne Lichteinwirkung auf rein thermischem Wege möglich.

Es besteht die Möglichkeit, daß die in den Samen von *Impatiens Roylei* ursprünglich vorkommende stark ungesättigte Säure eine dritte Form der Parinarsäure vom Schmp. 72–73° vorstellt, die äußerst leicht in die α -Form und aus dieser bei Belichtung in die β -Form übergeht. Diese Annahme konnte bisher nur aus Beobachtungen bei der Schmelzpunktbestimmung im Verlauf der Reindarstellung der Parinarsäure hergeleitet werden. Wiederholt beobachtete man, daß eine bereits mehrfach umkristallisierte „ α -Säure“ am Tage der Herstellung einen Schmp. von 72–73° zeigte, während derselbe am folgenden Tage nach nur noch einmaligem Umkristallisieren bei 83–85° gefunden wurde. Da eine nochmalige Überprüfung dieses Befunds, die bei der Labilität der zur Untersuchung stehenden Stoffe besondere Sorgfalt erfordert, aus äußeren Gründen bislang nicht möglich war, soll die geäußerte Vermutung mit allen Vorbehalten wiedergegeben werden.

α -Parinarsäure-methylester: Der Versuch, diesen Stoff in üblicher Weise durch Erhitzen mit Methanol im Überschuß b. Ggw. von 1% konz. Schwefelsäure darzustellen, führte wohl zu einem rohen α -Ester von etwa 60% Reinheit. Im Verlauf der Reinigung trat jedoch weitgehende Umlagerung in die β -Form ein. Weitere Versuche, diesen Ester mittels Diazomethans oder durch Veresterung mit methanol. Salzsäure in der Kälte zu gewinnen, mußten vorerst zurückgestellt werden.

β -Parinarsäure-methylester: Die Darstellung dieses Esters gelang ohne Schwierigkeiten durch 2½-stdg. Erhitzen von β -Parinarsäure mit etwa der achtfachen Menge wasserfreiem Methanol, welchem 1 Vol.-% konz. Schwefelsäure zugesetzt war, unter Rückfluß in einer Wasserstoffatmosphäre. Das anfänglich ölige Reaktionsprodukt erstarnte bei Zimmertemperatur. Es war in Petroläther ziemlich leicht löslich und konnte durch Krystallisation bei –70 bis –80° aus demselben rein gewonnen werden. Das hellgelbe Pulver zeigte mikrokristalline Struktur. Mikro-Schmp. 55–56°, Erstsp. 55.5°, HJZ 348 (ber. 349.8); Löslichkeit in Petroläther bei –20° 0.3%, bei –65° 0.08%. Unter Kohlendioxyd in eine Ampulle eingeschmolzen und unter Lichtabschluß aufbewahrt, hielt sich die Verbindung über ein halbes Jahr unverändert. Die Extinktionskurve war bis auf eine geringe Vertikalverschiebung mit derjenigen der β -Parinarsäure identisch.

Die Prüfung der Gesamtsäuren des Samenfetts von *Impatiens Roylei* lieferte nach Bertram 6.4% gesättigte Säuren vom Mikro-Schmp. 56°, in der Hauptsache Stearinsäure und Palmitinsäure. Der Glycerin-Gehalt des Öls wurde nach dem Verfahren von Shukoff und Shestakoff zu 13% gefunden, das Unverseifbare nach dem Petroläther-Verfahren zu 1.0%.

Wasserlösliche Säuren: Die Differenz zwischen der VZ des Öls und der NZ der wasserunlöslichen Fettsäuren wies auf die Gegenwart erheblicher Mengen wasserlöslicher Säuren hin. Diese bestehen nach unseren bisherigen Befunden nahezu ausschließlich aus Essigsäure. Aus dem Öl selbst, wie auch aus dem völlig hydrierten Öl, konnten etwa 10% Essigsäure abgetrennt werden. Nach der Umrechnung auf molare Verhältnisse kommt man zu dem Ergebnis, daß etwa ein Drittel des gesamten Glycerins mit Essigsäure verestert ist.

Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure: Um auf Anwesenheit dieser C_{18} -Säuren prüfen zu können, war es notwendig, die den Nachweis störende Parinarsäure möglichst vollständig, aber doch auf so schonende Weise zu entfernen, daß eine Veränderung der übrigen ungesättigten Säuren vermieden wurde. Durch stufenweise Abscheidung der Parinarsäure über das Kaliumsalz und das Bleisalz i. Vak. erhielt man in einer Ausbeute von 20% des angewandten Öls ein Restsäuren-Gemisch mit einem spektrophotometrisch ermittelten Gehalt von 2.6% Parinarsäure (SZ 205, JZ 209, Hexabromidzahl 46.5). Wie-

¹¹⁾ H. P. Kaufmann u. W. Schubert, Fette u. Seifen 48, 668 [1941].

derholung der Bleisalz-Trennung i. Vak. führte zu praktisch dem gleichen Produkt; ebenso verlief die Abtrennung der Parinarsäure nach Überführung in die β -Form nicht vollständiger. Der Mikro-Schmp. der Hexabromide wurde nach einmaligem Umkristallisieren bei 180–181° gefunden, der Misch-Schmp. mit Hexabromstearinsäure aus Leinöl zeigte keine Erniedrigung. Die Gegenwart von Linolensäure war damit bewiesen. Die Oxydation nach Hazura lieferte Dioxystearinsäure vom Schmp. 129–130° (Misch-Schmp. mit Dioxystearinsäure aus Olivenöl ohne Erniedrigung) und Tetraoxystearinsäure vom Schmp. 176°, so daß auch Ölsäure und Linolsäure qualitativ nachgewiesen sind. Am Aufbau des Glyceridmoleküls sind im Samenfett von *Impatiens Roylei* somit folgende Säuren beteiligt: Etwa 40 bis 50% Parinarsäure, 10% Essigsäure, je 3% Palmitinsäure und Stearinsäure, weiterhin Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Konjugiert-ungesättigte Säuren vom Typus der Elaeostearinsäure oder der 9,11-Linolsäure können nach dem Verlauf der Extinktionskurve des Öls nur in geringen Mengen vorhanden sein.

Gemischte Glyceride der Parinarsäure: Der Parinarsäure- und Essigsäure-Gehalt des Samenfetts von *Impatiens Roylei* ließ voraussehen, daß ein Teil der nativen Glyceride nur diese Säuren und zwar als Aceto-diparinin enthielt. Dieses Glycerid der Formel $C_{41}H_{68}O_4$ hätte folgende Konstanten bzw. Zusammensetzung: Mol.-Gew. 650.5, EZ 258.8, HJZ 312.2, Parinarsäure 84.93%, Essigsäure 9.22%, Glycerin 14.15%. Durch Aufkochen einer 2.5-proz. Lösung des Öls in Petroläther bei -70 bis -80° erhielt man einen bei dieser Temperatur farblosen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umlösen aus dem gleichen Lösungsmittel bei -40° ein bei Zimmertemperatur blaßgelbes, lockeres Pulver bildete, das unter dem Mikroskop keinerlei Krystallstruktur zeigte, sondern vielmehr das Aussehen unterkühlter Ölträpfchen hatte. Ausb. 20%, bez. auf die angew. Ölmenge; Mikro-Schmp. 31–33°. Die HJZ des Produkts, die unmittelbar anschließend mit 304 (304.9, 302.6, 304.3) bestimmt wurde, lag nahe am ber. Wert 312.2. Der Stoff erwies sich in der vorliegenden Abscheidungsform als außerordentlich sauerstoffempfindlich. Auf spektrophotometrischem Wege konnte ein Gehalt von nur 60% Parinarsäure ermittelt werden. Wahrscheinlich war bereits während des Einwägens der hierbei benötigten kleinen Substanzmengen von 1–2 mg teilweise Oxydation eingetreten.

Der Untersuchung leichter zugänglich war ein dem vorigen entsprechendes gemischtes Glycerid, in welchem die native Parinarsäure gegen β -Parinarsäure ausgetauscht war. Man erhielt dieses Glycerid durch Bestrahlung einer 10-proz. Lösung des frisch extrahierten Öls in Petroläther mit direktem Sonnenlicht i. Vak. bei 0° u. Ggw. einer Spur Jod in einer Ausbeute von 25% als gelblich-weiße, feinkörnige Masse ohne mikroskopisch erkennbare Krystallstruktur. Auch dieses Glycerid war in der beschriebenen Abscheidungsform sehr sauerstoffempfindlich. Schon während der kurzen, zur Wägung notwendigen Zeit wurde eine fortschreitende Gewichtszunahme bei gleichzeitiger Erwärmung der Substanz beobachtet. An der Luft trat schon bei sehr schwachem Tageslicht in wenigen Minuten unter Entwicklung von Acrolein-Dämpfen Zersetzung zu braunen faktisähnlichen Massen ein. Daher ist bei der Darstellung des Präparats durch Bestrahlung auf völligen Ausschluß von Sauerstoff zu achten. Waren in diesem Stadium auch nur geringe Mengen Sauerstoff zugegen, so erfolgte eine nahezu vollständige Umwandlung der Parinarsäure enthaltenden Glyceride in eine blaßgelbe, feinflockige, faktisähnliche Masse, die in keinem der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel zur Lösung gebracht werden konnte. Durch Zusammenschmelzen des frisch dargestellten feinkörnigen Produkts i. Vak. läßt sich aber ein Glycerid in weniger sauerstoffempfindlicher Form erhalten, dessen Zusammensetzung einem Aceto-di- β -parinin vom Schmp. 66–67° entspricht: HJZ 312.3 (312.1, 312.5), $\log \epsilon'_{301.15 \text{ m}\mu} = 2.365$, ~ 82% Parinarsäure (ber. 85%). Ein bis zur JZ 28.6 hydriertes Produkt hatte bei einer SZ 0.2 eine EZ 254 (für Aceto-distearin errechnet 252.5). Etwa die Hälfte der im Öl von *Impatiens Roylei* enthaltenen Parinarsäure liegt als Aceto-diparinin vor.

Autoxydation der Parinarsäure: α -Parinarsäure nahm unter Lichtausschluß im Verlauf von 40 Stdn. 3.8 Atome Sauerstoff auf. Hierbei konnte das Auftreten von

Wasserstoffperoxyd beobachtet werden. Bei längerer Lagerung unter den gleichen Bedingungen trat ein geringfügiger Substanzschwund ein, unter Veränderung (Polymerisation) der anfänglich feinpulvigen trocknen Substanz in eine durchscheinende, gelbe, klebende, knetbare Masse. Die Sauerstoff-Anlagerung an β -Parinarsäure verlief unter den gleichen Bedingungen wesentlich träger. In den ersten 24 Stdn. konnte überhaupt keine Gewichtszunahme festgestellt werden; nach 14 Tagen waren 0.5, nach 28 Tagen 2.2, nach 76 Tagen 3.0 und nach 205 Tagen 3.2 Atome Sauerstoff angelagert worden. Das Endprodukt ähnelte in seinen Eigenschaften dem aus α -Parinarsäure gewonnenen. Auch bei der β -Säure wird die primäre Sauerstoff-Anlagerung von einer zweiten Reaktion, vermutlich Wasserabspaltung und Polymerisation, überlagert. Gleichzeitige Lichteinwirkung beschleunigt die Autoxydation bis zur Selbstentzündung.

Andere Samenöle von Balsaminaceen.

Sämtliche Samenfette der nachstehenden Balsaminaceen enthielten Parinarsäure und Essigsäure.

1. *Impatiens glanduligera*, „Rosa Falter“, Ernte 1941: Das Samenöl dieser Zuchtrasse hat bei gleichem Aussehen, Gewicht und Ölgehalt der Samen die gleiche Zusammensetzung wie das von *Impatiens Roylei*.

2. Der gleiche Befund zeigte sich bei einer verwilderten Form von *Impatiens glanduligera*, die vergesellschaftet mit *I. parviflora* in der Umgebung von Münster angetroffen wurde.

3. *Impatiens parviflora* hat längliche Samen; 1000-Korn-Gew. 8.45 g bei 5.5% Feuchtigkeit. Der Fett-Gehalt (Petroläther-Extrakt) wurde mit 50.2% im Trockenrückstand ermittelt. Das Öl bildete bei Zimmertemperatur eine halbfeste, mit farblosen Krystallaggregaten durchsetzte Masse. Der Brechungsindex wurde an dem wenig unterkühlten Öl bestimmt; n_D^{20} 1.5340, $\nu = 19.0$, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 2.11$, $\sim 46\%$ Parinarsäure.

4. *Impatiens noli tangere*: Ernte 1944, 1000-Korn-Gew. 4.03 g bei 9.6% Feuchtigkeit, Fett-Gehalt 55.0% i. Trockenrückstand, SZ. 1.0, VZ. 251, HJZ 231, n_D^{20} 1.5160, $\nu = 23.1$, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 1.96$, $\sim 32\%$ Parinarsäure.

5. *Impatiens fulva*: Ernte 1943¹²⁾, 1000-Korn-Gew. 3.3 g bei 6.3% Feuchtigkeit, Fett-Gehalt 42.4% i. Trockenrückstand. Das Öl ist bei 15° fest; HJZ 235, n_D^{20} 1.5470, $\nu = 17.4$, $\log \epsilon'_{306.1 \text{ m}\mu} = 2.16$, $\sim 51\%$ Parinarsäure.

6. *Impatiens Holstii nana amabilis*: Ernte 1941, sehr kleine Samen, 1000-Korn-Gew. 0.76 g bei 5% Feuchtigkeit, Fett-Geh. 57.7% i. Trockenrückstand, HJZ 210, R-M-Z 35.8, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 1.56$, $\sim 13\%$ Parinarsäure.

7. *Impatiens Sultanii*: Ernte 1943, *I. Holstii* ähnlich, 1000-Korn-Gew. 0.65 g bei 5.6% Feuchtigkeit, Fett-Gehalt 43.7 i. Trockenrückstand, HJZ 203.8, n_D^{20} 1.5149, $\nu = 24.1$, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 1.89$, $\sim 27\%$ Parinarsäure.

8. *Impatiens hortensis* (= *I. balsamia L.*), verbesserte Kamelienbalsamine: Ernte 1943, sehr harte und zähe Samen, die sich nur schwierig zerkleinern lassen; 1000-Korn-Gew. 10.3 g bei 5% Feuchtigkeit, Fett-Gehalt 17.9% i. Trockenrückstand, VZ. 219, n_D^{20} 1.5135, $\nu = 25.0$, $\log \epsilon'_{306.5 \text{ m}\mu} = 1.89$, $\sim 27\%$ Parinarsäure.

¹²⁾ Die Saat wurde uns von Hrn. Prof. Renner, Direktor des Botanischen Instituts der Universität Jena, freundlichst zur Verfügung gestellt.