

Das Hydrazid wird in überschüss. *Acetylaceton* gelöst und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der erstarrten Lösung läßt sich mit Äthanol das 1-[9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol isolieren. Schmp. 136°; Ausb. 86% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_5$  (426.6) Ber. C 64.79 H 9.94 N 6.56 Gef. C 65.02 H 9.92 N 6.62

9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearylaldehyd: Schmp. 142°; Ausb. 11.4% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_5$  (332.5) Ber. C 65.12 H 10.91 Gef. C 64.70 H 10.74

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 156°.

$C_{24}H_{40}N_4O_8$  (512.6) Ber. C 56.24 H 7.87 N 10.93 Gef. C 56.01 H 7.63 N 11.29

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearylaldehyd (XX)

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearinsäure-hydrazid (aus der Hexahydroxy-stearinsäure vom Schmp. 203°): Schmp. 242°; Ausb. 97% d. Th.

Wegen seiner völligen Unlöslichkeit in organ. Lösungsmitteln konnte das Hydrazid nur durch Extraktion mit Äthanol vom darin besser löslichen, nicht umgesetzten Ester befreit werden.

$C_{18}H_{38}N_2O_7$  (394.5) Ber. C 54.80 H 9.71 N 7.10 Gef. C 54.83 H 9.84 N 7.04

Das 1-[9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol wurde in der beim entsprechenden Derivat der Tetrahydroxy-stearinsäure beschriebenen Weise dargestellt. Schmp. 198°; Ausb. 38% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_7$  (458.6) Ber. C 60.19 H 9.23 N 6.11 Gef. C 59.82 H 9.10 N 5.95

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearylaldehyd: Schmp. 199°; Ausb. 10.8% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_7$  (364.5) Ber. C 59.38 H 9.95 Gef. C 58.87 H 9.69

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 193°.

## HANS PAUL KAUFMANN und RAJENDRA KUMAR SUD Zur Stereochemie der vierfach konjugiert-ungesättigten Parinarsäuren\*)

Aus dem Deutschen Institut für Fettforschung, Münster

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Die Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid sowie die UV- und IR-Spektroskopie werden zur Untersuchung der stereoisomeren Parinarsäuren benutzt. Die  $\alpha$ -Parinarsäure reagiert mit Maleinsäure-anhydrid nicht, die  $\beta$ -Säure aber mit 2 Moll. desselben; sie ist das *all-trans*-Isomere. Das Maleinsäure-Addukt liefert bei Dehydrierung ein Biphenyl-Derivat, das durch Oxydation in die Biphenyl-hexacarbonsäure-(2.3.4.2'.3'.4') übergeht.

Die maßanalytische Durchführung von Diels-Alder-Synthesen, die Dienometrie, ist auf dem Fettgebiet zu einer wertvollen Methode der Bestimmung konjugiert-

\*) Studien auf dem Fettgebiet, 231. Mitteil.; 230. Mitteil.: H. P. KAUFMANN und H. JANSEN, Chem. Ber. 92, 2789 [1959], vorstehend.

ungesättigter Fettsäuren bzw. ihrer Glyceride geworden (Dienzahl)<sup>1)</sup>. Außer Maleinsäure-anhydrid wurde Chinon als dienophiler Partner benutzt<sup>2)</sup>. In einigen Fällen gelang es auch, die Addukte präparativ in reinem Zustand herzustellen, so z. B. durch Umsetzung von Maleinsäure-anhydrid mit 9.11-Linolsäure<sup>3)</sup>, mit den isomeren Eläostearinsäuren<sup>4)</sup> und mit Licansäure<sup>5)</sup>. Da diese Dien-Synthesen von der stereochemischen Konfiguration der Konjuensäuren abhängig sind, ist es erklärlich, daß in bestimmten Fällen vorher eine *cis-trans*-Umlagerung vorgenommen werden muß<sup>6)</sup>. Hierzu verwendet man in bekannter Weise am besten Spuren von Jod. Wir haben diese Verhältnisse erstmals an einer vierfach konjugiert-ungesättigten Fettsäure, der Parinarsäure, analytisch und präparativ untersucht.

Diese bisher einzige bekannte vierfach ungesättigte Konjuensäure entdeckten M. TSUJIMOTO und H. KOYANAGI<sup>7)</sup> im Kernfett von *Parinarium laurinum*. Sie wurde zunächst als isomere Eläostearinsäure betrachtet, jedoch erbrachten E. H. FARMER und E. SUNDERLAND<sup>8)</sup> durch Ozon-Abbau den Nachweis der vierfachen Konjugation, und H. P. KAUFMANN, J. BALTES und S. FUNKE<sup>9)</sup> stellten durch UV-Spektroskopie die Konstitution als  $\Delta^{9.11.13.15}$ -Octadecatetraensäure sicher. H. P. KAUFMANN und M. C. KELLER<sup>10)</sup> fanden die Säure in heimischen Impatiens-Arten, im Glycerid vergesellschaftet mit Essigsäure.

Bisher sind zwei Formen der Parinarsäure bekannt: die aus Naturfetten isolierte  $\alpha$ -Säure (Schmp. 84–85°) und die durch Umlagerung bei Gegenwart kleiner Mengen von Jod gebildete  $\beta$ -Säure (Schmp. 95–96°). Nun beobachteten wir, daß bei kalter Verseifung des vorsichtig gewonnenen Impatiensöles eine Kaliseife erhalten wird, aus der sich beim Ansäuern eine anfänglich bei 72–74° schmelzende Säure abschied, deren Analyse auf Parinarsäure schließen ließ, deren Schmelzpunkt aber bei wiederholten Umkristallisationen auf 84–85° stieg. Es konnte sich daher bei dem aus Impatiens-Samen gewonnenen Öl um eine weitere, sehr labile Form der Parinarsäure handeln, die wir der Kürze halber als „Impatienssäure“ bezeichnen wollen.

Betrachten wir die stereoisomeren Formen der  $\Delta^{9.11.13.15}$ -Octadecatetraensäure, so können bei den 16 Formen -- ohne Berücksichtigung der Anordnung in der Fettsäurekette -- folgende Doppelbindungen vorliegen:

a) vier *cis*- („*all-cis*“), b) drei *cis*- und eine *trans*-, c) zwei *cis*- und zwei *trans*-, d) eine *cis*- und drei *trans*- und e) vier *trans*- („*all-trans*“) Doppelbindungen. b) und d) können jeweils vier, c) sechs Isomere liefern.

Während bei den Isolensäuren der Naturfette die *cis*- bzw. *all-cis*-Konfiguration vorherrscht, scheinen bei nativen Konjuensäuren die Verhältnisse anders zu liegen. So hat z. B.

<sup>1)</sup> H. P. KAUFMANN und J. BALTES, *Fette u. Seifen* **43**, 93 [1936].

<sup>2)</sup> M. LORA-TAMAYO, *Fette Seifen einschl. Anstrichmittel* **54**, 539 [1952]; **56**, 790 [1954]; M. LORA-TAMAYO und B. INIGO, ebenda **56**, 913 [1954].

<sup>3)</sup> J. BÖSEKEN und R. HOEVERS, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **49**, 1165 [1930].

<sup>4)</sup> R. S. MORREL und H. SAMUELS, *J. chem. Soc. [London]* **1932**, 2251.

<sup>5)</sup> H. P. KAUFMANN und J. BALTES, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 2676 [1936]; R. S. MORREL und W. R. DAVIES, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 1481.

<sup>6)</sup> J. D. VON MIKUSCH, *Angew. Chem.* **62**, 475 [1950].

<sup>7)</sup> J. Soc. chem. Ind., Japan, suppl. Binding [Kogyō Kwagaku Zasshi] **36**, 110B, 673B [1933]; **39**, 116B [1936].

<sup>8)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 759.

<sup>9)</sup> *Fette u. Seifen* **45**, 302 [1938].

<sup>10)</sup> H. P. KAUFMANN, *Chem. Ber.* **81**, 159 [1948]; H. P. KAUFMANN und M. C. KELLER, *Fette Seifen einschl. Anstrichmittel* **52**, 389 [1950].

die native Eläostearinsäure eine 9.*cis*-11.*trans*-13.*trans*-Konfiguration<sup>11)</sup>. Eine im Samenfett von *Punica granatum* vorkommende isomere Eläostearinsäure (Punicinsäure) ist eine 9.*cis*-11.*trans*-13.*cis*-Octadecatriensäure<sup>12)</sup>.

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an eine Dien-Verbindung ist nur möglich, wenn die C—C-Bindung zwischen den Doppelbindungen frei drehbar ist. Dies ist nach G. BRIEGLEB<sup>13)</sup> nur bei der *trans-trans*-Konfiguration möglich. So fanden K. ALDER und W. VOGT<sup>14)</sup>, daß das 1,4-Dimethyl-*cis-trans*-butadien mit einem dienophilen Partner nicht reagiert. Ähnliche Beobachtungen hatte man auch früher schon gemacht<sup>15)</sup>. Bei ungesättigten Konjunksäuren müssen also mindestens zwei benachbarte Doppelbindungen in der *trans*-Form vorliegen. Deshalb gibt die bereits erwähnte Punicinsäure kein Addukt<sup>16)</sup>. Die  $\beta$ -Eläostearinsäure liefert wegen ihres *all-trans*-Trien-Systems zwei Addukte<sup>17)</sup>. Somit konnte das Verhalten der isomeren Parinarsäuren gegenüber Maleinsäure-anhydrid Hinweise auf die sterischen Verhältnisse geben.

Versetzt man  $\alpha$ -Parinarsäure mit Maleinsäure-anhydrid in Benzol, so tritt eine Gelbfärbung auf. Diese Erscheinung ist bei zahlreichen Reaktionen von konjugiert-ungesättigten Verbindungen beobachtet worden, ohne daß sich ein Addukt isolieren ließ<sup>18)</sup>. Auch bei unseren Versuchen war dies der Fall. Bei längerem Kochen in Benzol verblaßte die Gelbfärbung langsam. Bei Aufarbeitung dieser Lösung hinterblieb ein öliges Produkt, dessen Konstitution bisher nicht ermittelt werden konnte. Das IR-Spektrum schloß einen substituierten Hexenring, wie er in dem Addukt vorliegen müßte, aus. Da die  $\alpha$ -Parinarsäure mit Maleinsäure-anhydrid nicht reagiert, kann sie weder drei *trans*-Doppelbindungen noch zwei benachbarte *trans*-Doppelbindungen enthalten. Demnach scheiden aus: die *all-trans*-Form, die vier Isomeren mit drei *trans*- und einer *cis*-Doppelbindung sowie die Isomeren, in denen zwei *trans*-Doppelbindungen benachbart sind. Somit wird die Zahl der in Betracht kommenden Isomeren auf acht reduziert.

Aus der  $\beta$ -Parinarsäure konnten wir ohne Schwierigkeiten ein kristallines Addukt mit zwei Molekülen Maleinsäure-anhydrid erhalten. Deshalb kann diese Säure nur das *all-trans*-Isomere sein. Auf den Strukturbeweis des Adduktes wird noch einzugehen sein.

Da alle Parinarsäuren sehr leicht polymerisieren, ist es schwer, bei der *Dienzahl-Bestimmung* zu exakten Werten zu kommen. Nur bei dem Impatiensöl entsprachen nach Zusatz von Spuren Jod die gefundenen Werte (65.2, 66.0) dem UV-spektrometrisch ermittelten (66.0). Im Hinblick auf die vermutete „Impatienssäure“ haben wir die Parinarsäuren mittels IR- und UV-Spektroskopie näher untersucht.

11) R. F. PASCHKE, W. TOLBERT und D. H. WHEELER, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 97 [1953].

12) L. CROMBIE und A. G. JACKLIN, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1632.

13) Angew. Chem. **62**, 262 [1950].

14) Liebigs Ann. Chem. **571**, 137 [1951].

15) Org. Reactions, Part IV, John Wiley & Sons, New York 1949, S. 8.

16) E. H. FARMER und F. A. V. D. HEUVEL, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1809.

17) W. G. BICKFORD, E. F. DUPRÉ, C. H. MACK und R. T. O'CONNOR, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 376 [1953]; K. ALDER und R. KUTH, Liebigs Ann. Chem. **609**, 19 [1957].

18) l. c. 15), S. 13.

## INFRAROT- UND ULTRAVIOLETT-SPEKTREN DER PARINARSÄURE-ISOMEREN

Es ist bekannt, daß es sich in dem 10–11- $\mu$ -Bereich des IR-Spektrums einer Fettsäure oder eines Glycerides um die nichtebenen Deformationsschwingungen der Wasserstoff-Atome einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung handelt<sup>19)</sup>. Während dieses Gebiet bei Vorliegen einer isolierten *cis*-Doppelbindung transparent ist, weist die *trans*-Doppelbindung hier eine starke Bande bei 10.33  $\mu$  (968/cm) auf<sup>20)</sup>. In diesem Gebiet zeigen die verschiedenen Anordnungen der *cis-trans*-Doppelbindung charakteristische Spektren<sup>21)</sup>.

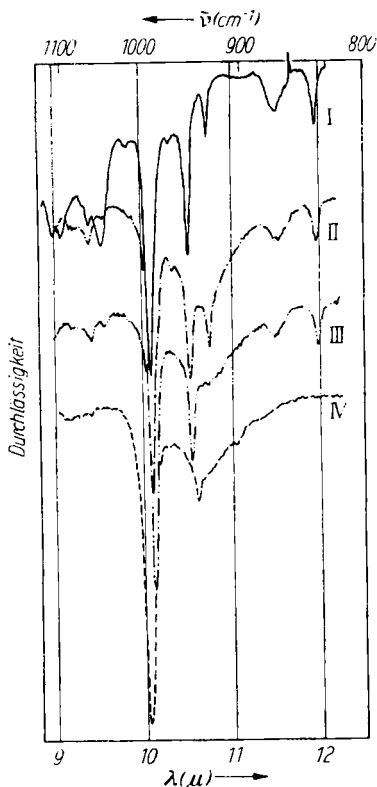


Abbildung 1. IR-Spektren in  $\text{CS}_2$ :  
 I, Impatiensöl ( $d = 1$  mm; 2.6-proz.);  
 II, „Impatienssäure“ ( $d = 1$  mm;  
 0.53-proz.);  
 III,  $\alpha$ -Parinarsäure ( $d = 0.5$  mm;  
 0.76-proz.);  
 IV,  $\beta$ -Parinarsäure ( $d = 0.3$  mm;  
 0.80-proz.) (Leitz-IR-Spektrograph)

nicht gemessen haben. Daß es sich bei den Banden bei 10.08  $\mu$ , 10.51  $\mu$  und 10.73  $\mu$  (992, 951 und 932/cm) um eine *cis-trans*-Isomerie handelt, zeigten auch Versuche, die

Das Studium der IR-Spektren des Impatiensöls, der „Impatienssäure“ und der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Parinarsäure bestärkte uns in der Vermutung, daß es sich im Impatiensöl um ein anderes Isomeres als  $\alpha$ -Parinarsäure handelt.

Während das Spektrum der  $\alpha$ -Parinarsäure zwei Banden bei 10.08  $\mu$  (992/cm) und 10.51  $\mu$  (951/cm) aufweist, zeigt das des Impatiensöls eine Bande bei 10.73  $\mu$  (932/cm) zusätzlich zu den Banden bei 10.08  $\mu$  (992/cm) und 10.51  $\mu$  (951/cm) (Abbild. 1). Das Spektrum der „Impatienssäure“ ist dem des Impatiensöls ähnlich. Hieraus läßt sich ersehen, daß die Säure, die im Impatiensöl vorkommt, nicht mit  $\alpha$ -Parinarsäure identisch ist. Sie ist jedoch so labil, daß sie sich während der üblichen Verseifung oder nach wiederholtem Umkristallisieren in die  $\alpha$ -Parinarsäure umlagert. Abbild. 2 stellt die Veränderungen im Spektrum der „Impatienssäure“ nach verschiedenen Umkristallisationen dar. Die Spektren für  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Parinarsäure, mit Banden bei 10.08 und 10.51  $\mu$  (992 und 951/cm) bzw. 10.01 und 10.58  $\mu$  (999 und 945/cm), sind ähnlich denen, die N. E. AHLERS und Mitarbb.<sup>21)</sup> erhielten. Die 10.73  $\mu$  (932/cm)-Banden haben diese Autoren nicht gefunden, weil sie das Öl selbst

<sup>19)</sup> R. C. GORE und M. JOHNSON, *Physic. Rev.* **68**, 283 [1945].

<sup>20)</sup> R. S. RASMUSSEN, P. K. BRATTAIN und P. S. ZUCCO, *J. chem. Physics* **15**, 135 [1947].

<sup>21)</sup> N. E. AHLERS, R. A. BRETT und M. G. METTAGART, *J. appl. Chem.* **3**, 433 [1953]; R. T. O'CONNOR, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* **33**, 1 [1956].

wir zum Studium der Verfilmung des Impatiensöles durchführten<sup>22)</sup>. H. P. KAUFMANN und H. THOMAS<sup>23)</sup> haben festgestellt, daß die *cis*- und *trans*-Banden von synthetisch

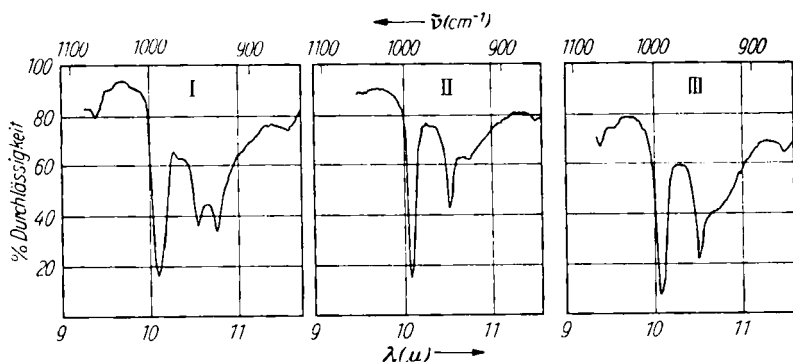


Abbildung 2. Änderungen des IR-Spektrums der Impatiensäure durch wiederholtes Umkristallisieren aus Heptan (I und III: 3-proz., II: 1.5-proz. Lösungen in CS<sub>2</sub>)

hergestelltem 1.2-Dilinolo-3- $\alpha$ -eläostearin während der Verfilmung stark verändert werden. Von den Banden bei 10.09  $\mu$  (991/cm) und 10.37  $\mu$  (964/cm) im IR-Spektrum nimmt die zweite schnell ab, die Intensität der ersten nur allmählich. Verfilmungsversuche mit dem Impatiensöl zeigten, daß von den zu Beginn der Trocknung gleich starken Banden bei 10.51  $\mu$  und 10.73  $\mu$  (951 und 932/cm) die Bande bei 10.73  $\mu$  schon innerhalb von 4 Stdn. stark abnimmt und nach 48 Stdn. nur noch als Schulter zu erkennen ist. Die Bande bei 10.51  $\mu$  wird schwächer und breiter. Nach 5 Tagen sind beide Banden verschwunden, die Bande bei 10.08  $\mu$  (992/cm) auseinandergezogen und nach 10.2–10.3  $\mu$  (980 bis 971/cm) verschoben.

Die quantitativen Werte der spezifischen Extinktionskoeffizienten für die *trans*-Banden bei 10.08  $\mu$  bzw. 10.01  $\mu$  (992 bzw. 999/cm) in den Spektren der Impatiensäure sowie der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Parinarsäure sind folgende:

	Unsere Werte	N. E. AHLERS und Mitarbb.
Impatiensäure	1.71	—
$\alpha$ -Parinarsäure	1.68	1.55
$\beta$ -Parinarsäure	3.07	2.80

Nimmt man an, daß die Werte der Extinktionskoeffizienten der *trans*-Doppelbindungen sich auch in konjugierten Fettsäuren additiv zusammensetzen, so zeigt

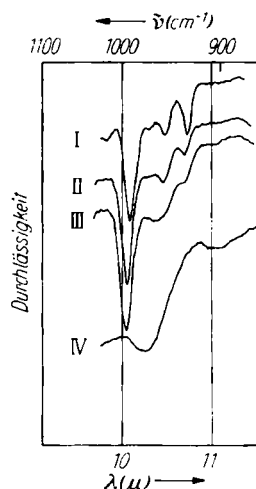


Abbildung 3. Veränderungen im IR-Spektrum des Impatiensöles bei der Verfilmung.  
Kapillarschicht  
I: Ausgangsöl,  
II: nach 4 Stdn.,  
III: nach 48 Stdn.,  
IV: nach 120 Stdn.

<sup>22)</sup> Noch nicht veröffentlichte Versuche. <sup>23)</sup> H. THOMAS, Dissertat. Univ. Münster 1959

der Vergleich zwischen den Werten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Parinarsäure, daß die Zahl der *trans*-Doppelbindungen in der zweiten doppelt so groß ist wie in der ersten.

Da wir durch Dien-Synthese  $\beta$ -Parinarsäure als eine *all-trans*-Octadecatetraensäure identifiziert haben, enthält die  $\alpha$ -Parinarsäure zwei *trans*-Doppelbindungen.

Bei der Umlagerung von *cis-trans*-Doppelbindungen treten sowohl eine kleine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen als auch eine Zunahme der Extinktion<sup>24)</sup> auf. Bei den 9.11.13-Octadecatriensäuren liegen die UV-Absorptionsmaxima der  $\beta$ -Eläostearinsäure (*all-trans*) bei 268 m $\mu$ , der  $\alpha$ -Eläostearinsäure (9-*cis*-11-*trans*-13-*trans*) bei 271 m $\mu$  und der Punicinsäure (9-*cis*-11-*trans*-13-*cis*) bei 274 m $\mu$ . Die Verschiebung des Maximums beträgt jeweils 3 m $\mu$ <sup>12)</sup>.

Die Werte der spezifischen Extinktionskoeffizienten der drei Parinarsäuren zeigt folgende Übersicht:

„Impatienssäure“ (in Hexan)		$\alpha$ -Parinarsäure (in Hexan)		$\beta$ -Parinarsäure (in Methanol)	
$\lambda$	E 1% 1 cm	$\lambda$	E 1% 1 cm	$\lambda$	E 1% 1 cm
292 m $\mu$	1628	292 m $\mu$	1790	286 m $\mu$	2136
305 m $\mu$	2450	305 m $\mu$	2630	299 m $\mu$	3360
320 m $\mu$	2130	320 m $\mu$	2400	313 m $\mu$	3150

Bei den Octadecatetraensäuren liegen die Maxima für „Impatienssäure“ und  $\alpha$ -Parinarsäure bei 305 m $\mu$ , während das Maximum für  $\beta$ -Parinarsäure bei 299 m $\mu$  gemessen wird.

In Analogie zu den Octadecatriensäuren weist ein Unterschied von 6 m $\mu$  zwischen den beiden Maxima darauf hin, daß die  $\alpha$ -Parinarsäure zwei *trans*-Doppelbindungen weniger als die  $\beta$ -Parinarsäure enthält.

Diese IR- und UV-Messungen bestätigen also, daß die  $\alpha$ -Parinarsäure zwei *trans*-Doppelbindungen enthält. Aus den eingangs diskutierten Möglichkeiten für die stereoisomeren Formen scheiden die unter a) und b) angegebenen gleichfalls aus. Der  $\alpha$ -Parinarsäure muß deshalb eine der folgenden Konfigurationen zugeschrieben werden:

1. 9-*cis*- 11-*trans*- 13-*cis*- 15-*trans*-
2. 9-*trans*- 11-*cis*- 13-*cis*- 15-*trans*-
3. 9-*trans*- 11-*cis*- 13-*trans*- 15-*cis*-

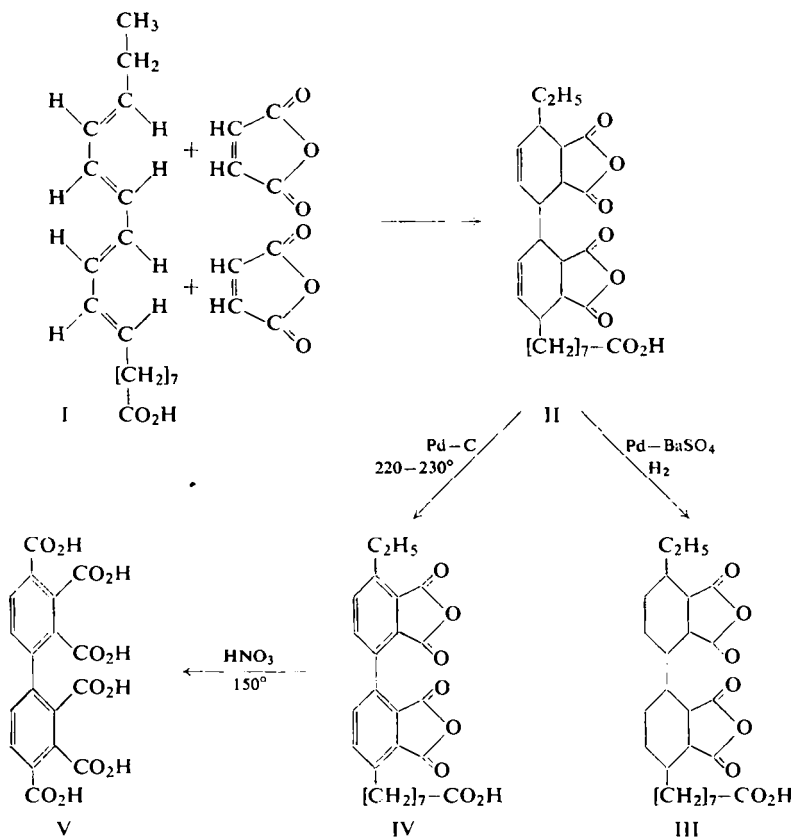
Betrachtet man die Werte der spezifischen Extinktionskoeffizienten in den IR- und UV-Spektren, so läßt sich die „Impatienssäure“ kaum von der  $\alpha$ -Parinarsäure unterscheiden. Es läßt sich nicht voraussagen, wie sich isomere Fettsäuren spektroskopisch verhalten, die zwar die gleiche Anzahl von *cis-trans*-Doppelbindungen im Molekül besitzen, deren Stellung im Konjuensystem jedoch verschieden ist. CROMBIE und JACKLIN<sup>12)</sup> haben eine 9-*cis*-11-*cis*-13-*trans*-Octadecatriensäure synthetisch dargestellt. Sie fanden, daß sie sehr labil ist und sich in 14 Tagen zersetzt, selbst bei 0°

<sup>24)</sup> P. L. NICHOLS, S. F. HERB und R. W. RIEMENSCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 247 [1951]; W. D. CELMER und I. A. SOLOMON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3430 [1953]; L. CROMBIE, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1007.

i. Vak. Das UV-Spektrum dieser Säure zeigte ein Maximum bei 271 m $\mu$  (wie  $\alpha$ -Eläostearinsäure, die zwei *trans*-Doppelbindungen enthält), aber ihr IR-Spektrum unterschied sich von dem der anderen drei bekannten Triensäuren.

Vorstehende Versuche deuten darauf hin, daß die unter besonders vorsichtigen Bedingungen aus dem Öl hergestellte, sehr labile „Impatienssäure“ nicht mit  $\alpha$ -Parinarsäure identisch ist und erst im Laufe der bisher üblichen Verseifung bzw. der Umkristallisation eine Umlagerung in die  $\alpha$ -Säure erfolgt.

Bei der präparativen Herstellung des Adduktes zwischen  $\beta$ -Parinarsäure und Maleinsäure-anhydrid durch Erwärmen in Benzol ist eine Polymerisation nicht zu vermeiden. Immerhin werden 40% d. Th. eines gut kristallisierenden, bei 168° schmelzenden Stoffes erhalten (II), der das Derivat eines substituierten, partiell hydrierten Biphenyls darstellt. Zum Strukturbeweis hydrierten wir es mit einem Palladium/Bariumsulfat-Katalysator zu der Verbindung III und dehydrierten es mit Palladium/Kohle zu dem Anhydrid der Tetracarbonsäure IV. Durch oxydative Abspaltung des aliphatischen Substituenten mittels konz. Salpetersäure entstand Biphenyl-hexacarbonsäure-(2.3.4.2'.3'.4') (V)<sup>25)</sup>.



<sup>25)</sup> K. ALDER und M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 570, 178 [1950].

Diese Dien-Synthesen zeigen, daß die in der Natur vorkommenden Konjueinfettsäuren zur Synthese von auf anderen Wegen mitunter schwer herstellbaren cyclischen bzw. bicyclischen Verbindungen benutzt werden können.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche zur Herstellung der Parinarsäuren müssen unter Luftausschluß durchgeführt werden. Es darf nur peroxydfreier Äther verwendet werden. Das zum Waschen gebrauchte Wasser ist durch vorheriges Kochen von gelöster Luft zu befreien.

a) „*Impatienssäure*“: 25 g frisch extrahiertes Impatiensöl wurden in 250 ccm Petroläther gelöst und mit 15 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm 95-proz. Äthanol versetzt. Nach 18 Stdn. hatten sich weiße Kristalle der Kaliumseife gebildet. Man saugte sie vorsichtig ab und wusch mit 50 ccm Äthanol/Petroläther (1:1). Um die Kristalle völlig von Mutterlauge zu befreien, wurden sie in 50 ccm des Lösungsmittelgemisches suspendiert, kräftig geschüttelt, abfiltriert und mit wenig Lösungsmittel gewaschen. Nach viermaliger Wiederholung wurde die Fettsäure wie üblich in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen, die äther. Lösung getrocknet, anschließend auf 30–40 ccm i. Vak. konzentriert und bei etwa  $-40^{\circ}$  gekühlt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan schmolz die Säure bei  $72-74^{\circ}$ ; HJZ 365.9; NZ 203.4.

b)  $\alpha$ -*Parinarsäure*: 25 g in 250 ccm Petroläther gelöstes Impatiensöl wurden mit 15 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm 95-proz. Äthanol versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das ausgefallene Kaliumsalz abfiltriert und mit je 20 ccm Petroläther dreimal unter Saugen gewaschen. Die durch Ansäuern gewonnene Fettsäure wurde wiederholt aus Heptan bis zum Schmp.  $84-85^{\circ}$  umkristallisiert, mit wenig Pentan gewaschen und unter Kohlen-säure getrocknet. Schmp.  $84-85^{\circ}$ ; HJZ 366.3; NZ 203.2.

c)  $\beta$ -*Parinarsäure*: 20 g in 40 ccm Petroläther gelöstes Impatiensöl wurden mit  $\frac{1}{2}$  ccm 1-proz. Jodlösung versetzt und in der Sonne stengelassen. Nach wenigen Minuten begannen die schwerlöslichen Glyceride der  $\beta$ -Parinarsäure auszufallen. Nach 4 Stdn. wurden sie von der Lösung getrennt, in 400 ccm Petroläther gelöst und mit 12 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm 95-proz. Äthanol versetzt. Nach Beendigung der kalten Verseifung filtrierte man das ausgefallene Kaliumsalz ab und gewann die freie  $\beta$ -Parinarsäure durch Ansäuern und Ausäthern. Zur Umkristallisation nahm man die vom Äther befreite Säure in 200 ccm 95-proz. Äthanol auf und ließ sie 2 Stdn. bei  $-15^{\circ}$  stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden schnell abgesaugt und mit 20 ccm kaltem Äthanol gewaschen. Nach Wiederholung der Umkristallisation schmolzen sie bei  $97^{\circ}$ . Ausb. 5.5 g; HJZ 366.9; NZ 203.4.

d) *Methylester der  $\beta$ -Parinarsäure*: 4 g Parinarsäure wurden bei Raumtemperatur in 60 ccm Methanol gelöst, das 1% HCl enthielt. Über Nacht fielen weiße Kristalle des Methylesters fast quantitativ aus, die nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit dest. Wasser und dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei  $58.5^{\circ}$  schmolzen. HJZ 348.7;  $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$  ( $\lambda$  299, in Methanol) 3236.

e)  $\beta$ -*Parinarsäure-Maleinsäureanhydrid-Addukt (II)*: 4.6 g  $\beta$ -Parinarsäure wurden unter Luftausschluß in 120 ccm Benzol gelöst und mit 3 g reinstem Maleinsäure-anhydrid versetzt. Die sofort tiefgelb werdende Lösung erhitze man zum leichten Sieden, bis die gelbe Farbe verblaßte. Nach 2 stdg. Erhitzen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 90-proz. Methanol extrahiert. Das aus dieser Lösung beim Erkalten auskristallisierende Addukt II schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei  $168^{\circ}$ . Ausb. 3.4 g.

$C_{26}H_{32}O_8$  (472.5) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.77, 65.54 H 7.10, 6.87



f) *Hydrierung des Adduktes*: 1.4 g *II* verbrauchten in Eisessig in Gegenwart von 5-proz. Palladium auf Bariumsulfat 2 Mol *Wasserstoff* je Mol des Adduktes. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernung des Eisessigs i. Vak. nahm man die zurückgebliebene bräunliche ölige Masse in Benzol auf und behandelte sie mehrmals mit Aktivkohle. Nach Zusatz von wenig Heptan schied sich das hydrierte Addukt *III* nach längerem Aufbewahren kristallinisch aus. Schmp. 144–145° (mehrmals aus Benzol/Heptan).

$C_{26}H_{36}O_8$  (476.5) Ber. C 65.54 H 7.61 Gef. C 65.78 H 7.43

g) *Dehydrierung des Adduktes*: 1.5 g *II* wurden mit 1.2 g 20-proz. Palladium auf Aktivkohle innig verrieben und auf 220–230° so lange erhitzt, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelte (16 Stdn.). Die Menge des Gases entsprach etwa den 4 Molen *Wasserstoff*, die theoret. aus jedem Mol Addukt entstehen. Nach Extraktion mit Aceton schieden sich auf Zusatz von Petroläther und Kühlung die Kristalle des *Biphenyl-Derivates IV* aus. Sie wurden in Aceton gelöst, mehrmals mit Aktivkohle behandelt und wiederholt aus Aceton/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 193–194°.

$C_{26}H_{24}O_8$  (464.5) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.23, 67.09 H 5.44, 5.33

h) *Biphenyl-hexacarbonsäure-(2.3.4.2'.3'.4')-hexamethylester*: 0.5 g *IV* wurden mit 5 ccm konz. Salpetersäure im Bombenrohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus der anschließend auf 2 ccm konzentrierten Lösung schied sich nach langem Aufbewahren die *Biphenyl-hexacarbonsäure-(2.3.4.2'.3'.4')* (*V*) ab. Da die Reinigung durch Umkristallisieren aus Wasser schwierig ist, wurde mit *Diazomethan* der Methylester hergestellt und mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 167.5–169°.

$C_{24}H_{22}O_{12}$  (502.4) Ber. C 57.37 H 4.42 Gef. C 56.82 H 4.31

---

HANS PAUL KAUFMANN und ADELHEID TOBSCHIRBEL

## Über ein Oligopeptid aus Leinsamen

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Als Bestandteil des bei der Herstellung von Leinöl anfallenden Schleimes wurde ein gut kristallisierter Peptidmethylester, der Prolin, Phenylalanin, Leucin und Valin enthält, gefunden.

Aus rohen Pflanzenölen setzen sich Schleime ab, die im Handelsgebrauch als „foots“ bezeichnet werden. Sie bestehen aus Phosphatiden, Wachsen, Eiweißstoffen, Kohlenhydraten und Harzen. Die Zusammensetzung der aus den Schalen der Saaten stammenden Wachse kann mit Hilfe neuer Analysenmethoden ermittelt werden<sup>1)</sup>,

---

1) H. P. KAUFMANN und J. POLLERBERG, *Fette Seifen einschl. Anstrichmittel* **59**, 815 [1957]; H. P. KAUFMANN und G. KESSEN, noch unveröffentlichte Versuche.