

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bern

## Untersuchungen über den Kork, IX Die Konstitution der Phloion- und Phloionolsäure

Von Fritz Zetzsche und Kurt Weber

(Eingegangen am 3. Januar 1938)

Für die Phloionsäure war seinerzeit<sup>1)</sup> die Konstitution einer Dioxy-hexadekamethylen-dicarbonsäure und für die Phloionolsäure<sup>2)</sup> die einer Trioxystearinsäure wahrscheinlich gemacht worden, wobei die Stellung der Oxygruppen für beide Säuren unbestimmt bleiben mußte.

Mit Hilfe von Bleitetracetat ließ sich der Aufbau der beiden Säuren ermitteln. Als einziges Spaltprodukt der Phloionsäure wurde mit 82%iger Ausbeute die Nonanalsäure (Acelain-aldehydsäure) erhalten. Der Phloionsäure kommt also die Konstitution einer Octadekan-diol(9,10)-disäure zu:

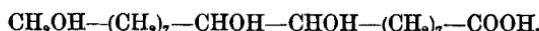


Der Abbau der Phloionolsäure nach Criegée lieferte als saures Spaltprodukt ebenfalls Acelain-aldehydsäure. Im Neutralteil lag ein Oxyaldehyd der C<sub>9</sub>-Reihe vor. Somit befinden sich zwei der Oxygruppen der Phloionolsäure genau wie in der Phloionsäure in 9,10-Stellung. Die dritte Oxygruppe steht nun weder in 11- noch in 12-Stellung. Im ersten Fall wäre die Spaltung sicher teilweise zwischen 10 und 11 erfolgt, was zur Bildung von Caprylaldehyd geführt hätte, der nicht — auch nicht in Form seines Oxydationsproduktes der Caprylsäure — aufgefunden werden konnte. Im zweiten Fall müßte  $\beta$ -Oxy-pelargonaldehyd entstehen. Da das Dinitrophenylhydrazon des Spaltaldehydes mit einem Schmelzpunkt von 67,5° verschieden

<sup>1)</sup> Zetzsche u. Bähler, Helv. chim. Acta 14, 846 (1931).

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 849.

ist von dem Dinitrophenylhydrazon des  $\beta$ -Oxypelargonaldehyds vom Schmp. 123°, der durch Criegée-Spaltung aus einer durch Oxydation aus Rizinolsäure erhaltenen Trioxystearinsäure gewonnen war, so scheidet die 12-Stellung ebenfalls aus. Am wahrscheinlichsten bleibt die  $\omega$ - oder 18-Stellung der dritten Oxygruppe, denn wir erhielten durch Oxydation des Spaltproduktes mit Silberoxyd neben einem Sirup geringe Mengen Krystalle, die bei 58—60° schmolzen. Wir fassen sie als das einfachste Estolid der  $\omega$ -Oxypelargonsäure auf, das sich sehr leicht aus der Säure bildet und für das ein Schmp. von 61° angegeben wird<sup>1)</sup>. Die Phloionolsäure ist also wahrscheinlich eine Octadekan-triol(9,10,18)-säure oder 9,10,18-Trioxystearinsäure:



Diese Auffassung bringt die Phloionolsäure in nahe Verwandtschaft zur Aleuritinsäure, einem Bestandteil des Schel-lacks<sup>2)</sup>, für die die Konstitution als 9, 10, 16-Trioxy-palmitinsäure sichergestellt ist. Sie stellt aber auch einen genetischen Zusammenhang zwischen der Phloion- und der Phloionolsäure her, die durch Cannizzarosche Reaktion aus der Octadekan-diol(9, 10)-al(18)-säure entstanden sein dürften. Die für beide Säuren sichergestellte 9, 10-Stellung zweier Oxygruppen erweist, daß auch diese Oxysäuren die Ölsäure als Grundlage haben. Das Kennzeichen der bisher aufgeklärten Korkfettsäuren sind  $\alpha$ - (Phellonsäure) und  $\omega$ -Oxydation (Eicosandicarbonsäure, Phloion- und Phloionolsäure). Man wird demnach unter den ungesättigten Säuren des Suberin  $\alpha$ - und  $\omega$ -Oxy- und  $\omega$ -Carboxy-Octadecen( $\Delta 9$ )-säure erwarten dürfen

Da die Phellon-, Phloion- und Phloionolsäure in optisch aktiver Form vorliegen könnten, haben wir sie daraufhin untersucht. Keine der drei Säuren erwies sich als optisch aktiv. Die Phloionsäure könnte allerdings in einer nichtspaltbaren Mesoform vorliegen. Die beiden andern liegen aber in ihrer Racemform vor. Es besteht aber trotzdem die Möglichkeit, daß die drei Säuren im Suberin in einer optisch aktiven Form enthalten sind und erst durch den Aufarbeitungsgang racemi-

<sup>1)</sup> Chuit, Helv. chim. Acta 12, 463 (1929).

<sup>2)</sup> Nagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2050 (1936).

siert wurden. So wiesen Inoue und Suzuki<sup>1)</sup> nach, daß die optisch aktive 9,10-Dioxystearinsäure bereits durch  $\frac{1}{2}$ -ständig. Kochen in Alkohol racemisiert wurde.

## Experimenteller Teil

### Phloionsäure

1,7 g Phloionsäure wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und in kleinen Anteilen 3,0 g Bleitetacetat zugesetzt. Nach vierständiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und dreimal ausgeäthert. Nach dem Ausziehen der sauren Anteile mit konz. Sodalösung wurde der Äther verdampft. Es blieb eine geringe Menge eines gelblichen Öles zurück. Die Sodalösung wurde nach dem Ansäuern erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Durch Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels wurden 1,388 g einer farblosen, fettigen krystallinen Masse erhalten, die 82% des Ausgangsmaterials entsprachen und kräftig mit fuchsinschweißiger Säure und ammoniakalischer Silberlösung reagierten.

0,3 g der Aldehydsäure wurden in 5 ccm Sodalösung gelöst und mit 2 ccm 30%igen Wasserstoffperoxydes versetzt. Unter starkem Schäumen erfolgte die Oxydation zur Dicarbon-säure. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fielen farblose fettige Krystalle aus, die nach dem Trocknen und Waschen mit Benzol 0,2 g = 62% d. Th. wogen und zwischen 101 und 105° schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Wasser lag der Schmelzpunkt bei 105—105,5°. Ein Mischschmelzpunkt mit Acelainsäure gab keine Depression. Der Rest der Aldehydsäure wurde in das Semicarbazone verwandelt, das bei 161—162,5° (Lit. 163°) schmolz und dessen Mischschmelzpunkt mit dem Semicarbazone der Acelainaldehydsäure keine Depression ergab.

### Phloionolsäure

0,826 g Phloionolsäure wurden in 100 ccm Eisessig von 30° gelöst und anteilsweise mit 1,162 g Bleitetacetat vom Oxydationswert 95% versetzt. Nach 4-stündigem Stehen bei

<sup>1)</sup> Inoue u. Suzuki, Proc. Imp. Acad. Tokio 7, 261 (1931); C. 1931, II, 2593.

Raumtemperatur wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt und fünfmal ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit einer konz. Natriumbicarbonatlösung ausgezogen.

Beim Abdampfen des Ätheranteils, zuletzt unter verminderter Druck, blieben 0,378 g eines farblosen Öles = 96 % ber. auf Oxyperagonaldehyd. 95 mg des Öles wurden in 5 ccm Alkohol gelöst, 50 ccm Wasser zugefügt und mit 0,532 g Silbernitrat und anteilsweise mit 8,6 ccm 0,5 n-Natronlauge versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde vom Silber abfiltriert und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben 74 mg eines mit Krystallen durchsetzten Öles. Der Schmelzpunkt der Krystalle, nach Kofler bestimmt, lag bei 58—60°.

Weitere 140 mg des Oxyaldehyds wurden mit 173 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 5 ccm abs. Alkohol gelöst. Nach kurzem Sieden wurden 5 Tropfen konz. Salzsäure zugefügt, noch 2 Minuten gekocht und bis zur Trübung Wasser zugesetzt. Beim Erkalten krystallisierten schöne hellgelbe Nadeln aus in einer Menge von 190 mg = 63 % d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig verd. Methanol lag der Schmelzpunkt bei 67—67,5°.

18,22 mg Subst.: 2,68 ccm N<sub>2</sub> (17°, 716 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 16,57 Gef. N 16,31

Aus der Bicarbonatlösung wurden durch Ansäuern und Ausäthern 408 mg Rückstand = 95 % der erwarteten Acelain-aldehydsäure erhalten.

142 mg Aldehydsäure wurden mit 355 mg Silbernitrat in verd. Alkohol gelöst und mit 5,8 ccm 0,5 n-Natronlauge versetzt, öfters durchgeschüttelt und nach 24-stündigem Stehen abgesaugt. Aus dem Filtrate wurden 136 mg Dicarbonsäure vom Schmp. 104—105° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit Acelainsäure keine Depression ergab.

Das Semicarbazone schmolz bei 162—163° und gab mit dem Semicarbazone der Azelainaldehydsäure ebenfalls keine Depression.

119 mg der farblosen, schwach fettigen Acelainaldehydsäure wurden in 10 ccm abs. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 128 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 4 ccm Alkohol

vermischt. Nach kurzem Kochen wurden 4 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt und noch 2 Minuten im Sieden erhalten. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser entstand eine Trübung, die beim Erkalten zur Ausscheidung von orange-gelben Krystallen führte, die nach kurzem Stehen abgesaugt wurden. Es wurden 83 mg = 35% d. Th. erhalten, die bei 113—114,5° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazone der Acelainaldehydsäure<sup>1)</sup> lag bei 113—114,5°.

Wir danken Herrn Strain von der Stanford University (USA.) bestens für die Überlassung von Vergleichssubstanz.

<sup>1)</sup> Strain, J. Amer. chem. Soc. 57, 758 (1935).

### Berichtigung

zu K. v. Auwers u. A. E. Nold, Über Dihydronaphtho-pyrazole und -isoxazole, J. prakt. Chem. [2] Bd. 150

S. 58, Zeile 14 von oben:

statt „dem N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolon“

lies: „den N-Alkyl-dihydronaphtho-pyrazolen“.

S. 64, Zeile 21/22 von oben:

zwischen „ihnen“ und „durch“ schalte ein:

„und der acetonischen Mutterlauge von III (etwa 1 g).“

S. 65, Zeile 8 von oben:

statt „Semicarbazid“ lies: „Hydroxylamin“.

S. 65/66, letzte und erste Zeile:

statt „Natriummethylat“ lies: „Natrium“.