

Leinöl im Kürbiskernöl vorhanden ist, da beide auf Grund der im Kürbiskernöl nur in Spuren vorkommenden Linolensäure nachzuweisen sind. Erdnußöl und Sonnenblumenöl unterscheiden sich durch das Fehlen der Arachinsäure in letzterem. Ausbaufähig ist diese Methodik noch in quantitativer Richtung, wenn beispielsweise auch die Farbtiefe mit einem Densitometer gemessen wird. So würde dann durch Vertiefung der Farbe der höhere Ölsäure-Gehalt des Erdnußöles, der Fleck des „kritischen Paares“ Ölsäure/Palmitinsäure nachweisbar sein. Das gleiche gilt für den Nachweis des Zusatzes an Leinöl, das sich mit seinem hohen Gehalt an Linolen-

säure (48.5 bis 52%) gleichfalls durch eine starke Vertiefung der Flecken gegenüber anderen linolensäurehaltigen Ölen dokumentiert.

Die von uns seit vielen Jahren entwickelte Test Tube-Methodik hat dabei den unbestreitbaren Vorteil der Schnelligkeit, der Sparsamkeit an Lösungsmittel und Papier, der Exaktheit und hohen Reproduzierbarkeit der Rf-Werte. Zusammen mit den Anreicherungsverfahren (Extraktion mehrerer Streifen) und in Verbindung mit der punktförmigen Konzentration der Probe am Startpunkt erreicht man außerdem die erforderliche Nachweissicherheit für Gerichtsgutachten.

Darstellung der 8-Ketofettsäuren*

Von Prof. Dr. F. L. Breusch und Dr. A. Kirkali

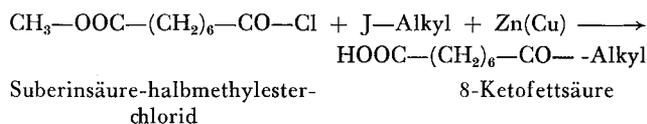
Aus dem 2ten Chemischen Institut der Universität Istanbul

Die meisten noch nicht bekannten 8-Ketofettsäuren von C₁₀ bis C₂₄ wurden nach E. E. Blaise durch Kondensation von Suberinsäure-halbmethylester-chlorid mit n-Alkyljodiden und verkupferstem Zink und anschließender Esterverseifung dargestellt.

Preparation of 8-Keto-Fatty Acids

The most of the unknown 8-keto-fatty acids from C₁₀ to C₂₄ were prepared according to E. E. Blaise through condensation of suberic acid-halfmethyl ester-chloride with n-alkyl iodide and coppered zinc and final ester-saponification.

Die Reihe der 6-Ketofettsäuren wurde von H. Keskin¹, die der 9-Ketofettsäuren von S. Özeris² und die der 10-Ketofettsäuren von F. L. Breusch, F. Baykut und S. Özeris³ synthetisiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die n-8-Ketofettsäuren und ihre Methylester von C₁₀ bis C₂₄ durch Kondensation von Suberinsäure-halbmethylester-chlorid und n-Alkyljodiden mit verkupferstem Zink — wie früher beschrieben²⁻⁵ — dargestellt. Die 8-Keto-nonansäure (C₉), die sich mit dieser Methode nicht darstellen ließ, wird später nach einer anderen Reaktion hergestellt.



Die Methylester sind bis zur 8-Ketofettsäure C₁₃ bei Zimmertemperatur flüssig, die höheren fest. Die freien Säuren, farblose Kristallblättchen, sind bei Zimmertemperatur alle fest. Die Kurven der n_D²⁰-Werte und der Schmelzpunkte sowohl der Methylester als auch der freien Säuren steigen mit der C-Zahl regelmäßig an,

* Die Arbeit wurde durch ein Stipendium des Rektors der Universität Istanbul finanziert, wofür wir danken.

¹ Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, **17 A**, 344 [1952]; ref. C. A. **48**, 10618 [1954].

² Fette · Seifen · Anstrichmittel **63**, 805 [1961].

³ Fette · Seifen · Anstrichmittel **61**, 891 [1959].

⁴ E. E. Blaise, C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. **157**, 1440 [1913].

⁵ F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. **86**, 684 [1953].

Préparation des acides gras 8-cétoniques

La plupart des acides gras 8-cétoniques en C₁₀—C₂₄ encore inconnus ont été préparés suivant E. E. Blaise, par condensation du chlorure de semi-ester méthylique d'acide subérique avec des iodures de n-alcoyle et du zinc cuivré, suivie de saponification.

Получение жирных 8-кетокислот.

Большинство неизвестных жирных 8-кетокислот C₁₀—C₂₄ получено по методу влэза конденсацией хлорида суберинового полуметилового эфира с n-алкилйодидами и омедненным цинком и последующем омылением эфиров.

abgesehen von der C₁₀-Säure (mit Äthylketon am Paraffin-Ende), wie dies schon von den 9- und 10-Ketofettsäuren^{2,3} bekannt ist.

Experimentelles

Nach einer etwas abgeänderten Methode^{2,3,5} von E. E. Blaise⁴ wurden 0.05 Mol reinstes Alkyljodid, 0.035 Mol Äthylacetat, 0.07 Mol Toluol und 0.075 Mol verkupferter Zink in einem kleinen Schliffkolben mit Kühler und Einlauftrichter unter Magnetrührung und vorsichtiger Erwärmung zur Reaktion gebracht. Die Reaktion tritt unregelmäßig nach 10 bis 100 Min. ein. Sie wird durch Nebelbildung im Kolben sichtbar. Unter vorsichtigem Erwärmen wird 2 Std. weiter gerührt. Dann werden 0.04 Mol reinstes Suberinsäure-halbmethylester-chlorid (Darstellung wie früher angegeben^{2,3}) in 2.5 ml reinstem Toluol in 30 Min. zugegeben.

Voraussetzung für das Gelingen der extrem wasserempfindlichen Reaktion ist vorherige Trocknung aller verwendeten Reagentien und genaue Einhaltung der oben genannten geprüften Quantitäten. Alle Alkyljodide bis C₁₈ reagieren; nur Methyljodid reagiert sehr schwer, manchmal trotz 10stdg. Erwärmens gar nicht.

Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wird zuerst mit verdünnter HCl, dann mit 5%iger Na₂CO₃-Lösung geschüttelt, der mit H₂O gewaschene Äther mit Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und der Rückstand im Vakuum über Paraffin getrocknet. Die Ausbeute an Methylester beträgt 60 bis 80%. Die so erhaltenen, bei Zimmertemperatur flüssigen Ester erwiesen sich so als analysenrein. Die festen Ester wurden aus Methanol umkristallisiert.

Durch kurze Verseifung mit wäßriger methanolischer KOH in der Wärme und nachfolgendes Ansäuern lassen sich prak-

tisch verlustlos die freien 8-Ketofettsäuren gewinnen, die meist nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol rein sind. Es sind farblose Blättchen.

Löslichkeit

C₁₂-Säure: Unlös. in Wasser, leichtlös. in Aceton, Äther, Äthanol, Toluol, CCl₄; sie kristallisiert aus Äthanol und Toluol bei -20° C.

C₂₂-Säure: Schwerlös. in allen genannten org. Lösungsmitteln bei 20° C; löslich beim Kochen. In Äther auch beim Kochen fast unlöslich.

Ergebnisse

8-Ketofettsäure-methylester

	Schmp. [° C]	n ⁷⁰ _D	Analysen
8-Keto-decansäure-methylester	flüss.	1.4217	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3) ber. C 65.97 H 10.07 gef. C 66.15 H 10.31
8-Keto-undecansäure-methylester	flüss.	1.4231	C ₁₂ H ₂₂ O ₃ (214.3) ber. C 67.25 H 10.35 gef. C 67.38 H 9.81
8-Keto-dodecansäure-methylester	flüss.	1.4245	C ₁₃ H ₂₄ O ₃ (228.3) ber. C 68.38 H 10.59 gef. C 68.73 H 10.03
8-Keto-tridecansäure-methylester	flüss.	1.4259	C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242.3) ber. C 69.38 H 10.81 gef. C 69.66 H 10.90
8-Keto-tetradecansäure-methylester	25.5—26.5	1.4271	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ (256.4) ber. C 70.27 H 11.01 gef. C 69.79 H 10.84
8-Keto-pentadecansäure-methylester	31.1—32 (korr.)	1.4285	C ₁₆ H ₃₀ O ₃ (270.4) ber. C 71.07 H 11.18 gef. C 71.37 H 11.14
8-Keto-hexadecansäure-methylester	36.5—37.1 (korr.)	1.4297	C ₁₇ H ₃₂ O ₃ (284.4) ber. C 71.78 H 11.34 gef. C 71.93 H 10.98
8-Keto-heptadecansäure-methylester	40.8—41.9 (korr.)	1.4310	C ₁₈ H ₃₄ O ₃ (298.4) ber. C 72.43 H 11.48 gef. C 72.58 H 11.17
8-Keto-octadecansäure-methylester	44.3—45.1 (korr.)	1.4320	Lit. 6. Schmp. 46.6° C
8-Keto-nonadecansäure-methylester	50.2—50.9	1.4332	C ₂₀ H ₃₈ O ₃ (326.5) ber. C 73.57 H 11.73 gef. C 74.04 H 11.85
8-Keto-eicosansäure-methylester	53.6—54.0 (korr.)	1.4341	C ₂₁ H ₄₀ O ₃ (340.5) ber. C 74.06 H 11.84 gef. C 74.27 H 11.88
8-Keto-heneicosansäure-methylester	57.5—58.1 (korr.)	1.4351	C ₂₂ H ₄₂ O ₃ (354.6) ber. C 74.52 H 11.94 gef. C 74.67 H 12.07
8-Keto-docosansäure-methylester	61.4—61.9 (korr.)	1.4361	C ₂₃ H ₄₄ O ₃ (368.6) ber. C 74.94 H 12.03 gef. C 75.27 H 12.13

⁶ S. Bergström, G. Aulin-Erdtman, B. Rolander, E. Stenhamgen u. S. Östling, Acta chem. scand. 6, 1157 [1952]; ref. C. A. 47, 8645 [1953].

Ergebnisse

	Schmp. [° C]	n ⁷⁰ _D	Analysen
8-Keto-tricosansäure-methylester	64.4—65 (korr.)	1.4370	C ₂₄ H ₄₆ O ₃ (382.6) ber. C 75.34 H 12.12 gef. C 75.12 H 11.94
8-Keto-tetracosansäure-methylester	67.3—68 (korr.)	1.4378	C ₂₅ H ₄₈ O ₃ (396.6) ber. C 75.70 H 12.12 gef. C 75.90 H 12.31

Freie 8-Ketofettsäuren

8-Keto-decansäure	59.4—60.9 (korr.)	1.4341	C ₁₀ H ₁₈ O ₃ (186.2) ber. C 64.49 H 9.74 gef. C 64.80 H 10.12
8-Keto-undecansäure	50.6—52.2 (korr.)	1.4352	C ₁₁ H ₂₀ O ₃ (200.3) ber. C 65.97 H 10.07 gef. C 66.46 H 10.14
8-Keto-dodecansäure	58.1—59.1 (korr.)	1.4363	C ₁₂ H ₂₂ O ₃ (214.3) ber. C 67.25 H 10.35 gef. C 67.54 H 10.61
8-Keto-tridecansäure	63.3—64.2 (korr.)	1.4371	C ₁₃ H ₂₄ O ₃ (228.3) ber. C 68.38 H 10.59 gef. C 67.92 H 10.23
8-Keto-tetradecansäure	69.0—70.0 (korr.)	—	C ₁₄ H ₂₆ O ₃ (242.3) ber. C 69.38 H 10.81 gef. C 69.70 H 10.91
8-Keto-pentadecansäure	73.6—74.9 (korr.)	—	C ₁₅ H ₂₈ O ₃ (256.4) ber. C 70.27 H 11.01 gef. C 70.07 H 10.91
8-Keto-hexadecansäure	77.4—78.9 (korr.)	—	Lit. 7. Schmp. 78° C
8-Keto-heptadecansäure	81.5—82.0 (korr.)	—	C ₁₇ H ₃₂ O ₃ (284.4) ber. C 71.78 H 11.34 gef. C 71.88 H 11.04
8-Keto-octadecansäure	84.2—85.2 (korr.)	—	Lit. 6. Schmp. 83.8° C
8-Keto-nonadecansäure	86.1—88.4 (korr.)	—	C ₁₉ H ₃₆ O ₃ (312.5) ber. C 73.03 H 11.61 gef. C 73.08 H 11.64
8-Keto-eicosansäure	88.8—91.0 (korr.)	—	C ₂₀ H ₃₈ O ₃ (326.5) ber. C 73.57 H 11.73 gef. C 73.76 H 11.31
8-Keto-heneicosansäure	93—93.9 (korr.)	—	C ₂₁ H ₄₀ O ₃ (340.5) ber. C 74.06 H 11.84 gef. C 74.51 H 11.95
8-Keto-docosansäure	94.8—95.8 (korr.)	—	C ₂₂ H ₄₂ O ₃ (354.6) ber. C 74.52 H 11.94 gef. C 75.22 H 11.95
8-Keto-tricosansäure	95.8—96.8 (korr.)	—	C ₂₃ H ₄₄ O ₃ (368.6) ber. C 74.94 H 12.03 gef. C 74.81 H 11.87
8-Keto-tetracosansäure	97.4—98.9 (korr.)	—	C ₂₄ H ₄₆ O ₃ (382.6) ber. C 75.34 H 12.12 gef. C 75.15 H 12.01

⁷ G. M. Robinson u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1925, 175; 1930, 745.