

638. F. Krafft und Th. Brunner: Ueber den bei der Destillation von Ricinusöl im Vacuum erhaltenen unlöslichen Rückstand.

(Eingegangen am 25. December.)

Unter vorstehender Aufschrift hat neuerdings Hr. Leeds¹⁾ die Aufmerksamkeit auf den kautschukähnlichen Körper gelenkt, welcher zuerst von Bussy und Lecanu²⁾ beobachtet, späterhin von Stanek³⁾ und von Bouis⁴⁾ untersucht worden ist. Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanz und ihr Auftreten bei einem häufig benutzten Darstellungsprocess geben in der That der noch unbeantworteten Frage nach der Natur derselben einiges Interesse. Im verflossenen Sommer haben wir die Bearbeitung dieses Gegenstandes in Angriff genommen. Hierbei ergaben sich zunächst die folgenden Resultate.

Der bei der Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume (übrigens auch unter gewöhnlichem Druck) unter plötzlichem Festwerden des rückständigen Retorteninhaltes gebildete Körper wurde wiederholt mit Aether extrahirt und zwischendurch sorgfältig zerrieben. Das so erhaltene, trocken kaum mehr elastische, fast farb- und geruchlose Produkt wurde analysirt, theils nachdem es durch anhaltendes Verweilen im Exsiccator (I und II), theils nachdem es durch mehrstündiges Trocknen im Wasserbade unter 15 Millimeter Druck (III, IV und V) vom anhaftenden Aether vollständig befreit worden war. Hierbei wurden nun die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) ⁿ
C	70.91	71.70	71.20	70.62	70.86	71.74 pCt.
H	10.57	10.50	10.39	10.32	10.97	10.87 »

Diese Zahlen stimmen unter sich befriedigend überein, weichen aber von denjenigen früherer Beobachter wesentlich ab. Es fanden:

	Stanek		Bouis	Leeds
	I.	II.		
C	77.11	77.20	73.2	76.47 pCt.
H	10.77	10.77	10.9	10.69 »

Eine Erklärung aller dieser Differenzen ergibt sich möglicherweise aus Unterschieden in der Durchführung der Reinigung etc., dürfte jedoch um so schwieriger sein, als namentlich die früheren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 290.

²⁾ Journ. Pharm. 13, 57.

³⁾ Journ. pr. Chem. 63, 138.

⁴⁾ N. Ann. Chim. Phys. 44, 80.

Analysen sehr wenig übereinstimmen. Sicherlich wurden auch die obigen neuen Verbrennungen nicht mit einem vollständig reinen Präparate ausgeführt. In Verbindung mit den nachfolgenden Thatsachen gestatten sie jedoch den Schluss, dass in dem festen Rückstande von der Ricinusöldestillation ein Polymerisationsprodukt der Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ vorliege. Dasselbe ist in seiner Entstehung (unter dem Einfluss der Wärme) und seinem Gesamtverhalten sehr ähnlich demjenigen, welches Fittig und Engelhorn vor mehreren Jahren für die Methacrylsäure entdeckt und beschrieben haben ¹⁾.

Durch Alkalien lässt sich der kautschukähnliche Körper aus Ricinusöl leicht verseifen und giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat greifbare Mengen einer Säure, die den Siedepunkt und die wesentlichsten Eigenschaften der Nonylsäure besitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 50—60° mit dem vierfachen Gewichte rauchender Salpetersäure entstand ein öliges Produkt, aus welchem durch Ausziehen mit Wasser und Umkrystallisiren leicht Sebacinsäure (beob. Schmp. 128°) isolirt werden konnte.

Aus der Undecylensäure erhält man bekanntlich bei Einwirkung der gleichen Reagentien die nämlichen Körper ²⁾. Dieser Umstand in Verbindung mit unseren analytischen Belegen führt zu der Ansicht, dass der Rückstand der Ricinusöldestillation nach der Aetherextraktion und im reinen Zustande nichts anderes als polymerisirte Undecylensäure ist. Es lag nahe, die Bildung desselben der sehr hohen Temperatur zuzuschreiben, welcher die Undecylensäure im Augenblicke ihrer Entstehung aus dem stark erhitzten Ricinusöl ausgesetzt ist. In der That bildet sich der kautschukähnliche Körper in beträchtlicher Menge aus vollständig reiner Undecylensäure. Man braucht dieselbe nur im Einschmelzrohr einige Stunden über 300° (aber nicht bis zu einer Wasser- oder Kohlensäureabspaltung) zu erhitzen und den öligen Röhreninhalt abzudestilliren, bis das im Siedekolben verbleibende plötzlich zu einer schwach gelb gefärbten, amorphen und sich aufblähenden Masse erstarrt. Die vollständige Untersuchung und Identificirung dieses Produktes wurde durch eine weitere, wesentlich neue Beobachtung in den Hintergrund gedrängt.

Unterwirft man, wie vorstehend erhitzte, Undecylensäure (zweckmässig aus einem Siedegefass mit geringer Steighöhe) unter 15 Millimeter der Destillation, so geht zuerst unveränderte Undecylensäure über, dann steigt das Thermometer sehr rasch um etwa 100° und es destillirt nunmehr unter Zurückbleiben des bekannten Endrückstandes bei obigem Druck zwischen circa 265—275° ein in der Vorlage beim Abkühlen leicht krystallinisch erstarrender Körper. Derselbe lässt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 70.

²⁾ Diese Berichte X, 2034; XI, 1412.

sich sehr leicht reinigen, wenn man ihn zur Beseitigung von Beimengungen und etwaigen Zersetzungsprodukten der ersten Destillation einer zweiten unterwirft, welche man nur solange fortsetzt, bis das Thermometer auf circa 250° gestiegen ist. Der jetzt verbliebene Rückstand beträgt circa 15 pCt. vom Gewicht der verwandten Undecylensäure, während die Hälfte der letzteren wieder gewonnen wird. Das neue Umwandlungsprodukt der Undecylensäure wird zuerst in der Kälte und hierauf bei Zimmertemperatur scharf ausgepresst, und schliesslich aus schwachem Weingeist in einer Kältemischung umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat schmolz bei 29—30° und gab bei der Verbrennung scharf auf die Formel der Undecylensäure stimmende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C ₁₁ H ₂₀ O ₂) _n
C	71,81	71,75	71,74 pCt.
H	11,13	10,93	10,87 »

Vergleicht man den unter 15 Millimeter bei circa 275° liegenden Siedepunkt mit anderen genau festgestellten Siedepunkten z. B. demjenigen der Stearinsäure C₁₈H₃₆O₂, welche unter 15 Millimeter bei 230° (uncorr.; 232 corr.) destillirt, so kommt man zu der Ansicht, dass hier eine Biundecylensäure C₂₂H₄₀O₄ vorliege. Die Analyse des Silbersalzes (durch Fällen der weingeistigen ammoniakalischen Lösung mit überschüssigem weingeistigem Silbernitrat dargestellt) bestätigt diese Annahme:

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C ₂₂ H ₃₉ O ₄ Ag
C	55,38	—	—	55,59 pCt.
H	8,29	—	—	8,21 »
Ag	—	22,94	22,86	22,74 »

Somit verwandelt sich die einbasische Undecylensäure durch Verdoppelung des Moleküls in eine anscheinend immer noch einbasische Biundecylensäure C₂₂H₄₀O₄.

Näheren Aufschluss über dieselbe wird die Fortsetzung dieser Arbeit ergeben.

Basel, Universitätslaboratorium, im December 1884.