

Von Salpetersäure wird das Tetrachlorbrenzcatechin, wie Zincke gefunden hat¹⁾, zu Tetrachlor-*o*-benzochinon; wir haben diesen Versuch, welchen Zincke nur mit kleinen Mengen ausführen konnte, jetzt wiederholt und sind zu denselben Resultaten gekommen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon wurde in Form eines tiefrothen Krystallpulvers erhalten; es schmolz bei 129—130⁰

Die Analyse ergab:

29.23 pCt. Kohlenstoff und 0.36 pCt. Wasserstoff, während sich 29.39 pCt. Kohlenstoff und 0.00 pCt. Wasserstoff berechnen.

Das Tetrachlor-*o*-benzochinon soll jetzt in grossen Mengen dargestellt werden, um das Chloradditionsproduct desselben genau mit dem oben beschriebenen Hexachlordiketon vergleichen zu können, ferner soll die Einwirkung von Alkali studirt werden; wir hoffen auf diese Weise eine parallele Reihe von Verbindungen zu erhalten, welche um 2 Atome Chlor ärmer sind und sich von dem R-Pentin, C₅H₆, ableiten.

503. F. Krafft: Zur Kenntniss der Ricinoleinsäure C₁₈H₃₄O₃.

[Eingegangen am 15. August.]

Die Ricinoleinsäure wird durch eine Anzahl von Spaltungsproducten — worunter man als besonders leicht zugänglich das Oenanthol (Material für Heptylalkohol und Heptylsäure) und die Undecylensäure (Material für Gewinnung der Normalnonylsäure und der Undecylsäure), sowie den Caprylalkohol und die Sebacinsäure nennen kann — zu einem der brauchbarsten Ausgangsmaterialien in der Fettreihe. Indessen hat man trotz überaus häufiger Verwendung zu diesen und anderen Präparaten die freie Säure noch nicht genauer untersucht und beschrieben. Durch wiederholte Versuche mit Ricinoleinsäurederivaten²⁾ veranlasst, habe ich einige Beobachtungen zur Ausfüllung dieser Lücke angestellt, die im Anschluss an das frühere, soweit sie bis jetzt ge-diehen sind, hier einen Platz finden mögen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1776. Der dort für Tetrachlorbrenzcatechin angegebene Schmelzpunkt 174⁰ beruht auf einem Druckfehler.

²⁾ Diese Berichte X, 2034; XI, 1412, 1414, 2218; XV, 1691, 1717; XVI, 1723; XVII, 2985; XIX, 2224 u. a. a. O.

Ricinoleïnsäure.

Behufs Isolirung der freien Säure wird das Ricinusöl mit concentrirter Kalilauge rasch verseift und die Seife durch kurzes Erhitzen mit starker Salzsäure zerlegt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und der Abkühlung auf mindestens 0° erstarrt das abgesetzene Oel grossentheils zu einer Masse von grossblättrig krystallinischen, kugeligen Aggregaten. Dieser Krystallmasse kann die zähflüssigen Beimengungen durch fortgesetztes, erst schwaches, hernach immer schärferes Auspressen bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur — zuletzt bei $+ 10$ bis 12° — leicht vollständig entziehen. Die reine Ricinoleïnsäure bleibt dann als ein bei Zimmertemperatur gerade noch fester, farb- und geruchloser harter Körper zurück.

Die durch das Auspressen beseitigten öligen Beimengungen machen einen mehr oder minder beträchtlichen Bruchtheil der Rohsäure aus und rühren, abgesehen von etwaigen Spuren noch nicht verseiften Glycerids, wohl in ähnlicher Weise wie bei der Oelsäure von der oxydirenden und zugleich verflüssigenden Einwirkung der Luft, besonders bei höheren Temperaturen, auf die geschmolzene Säure her. Wenigstens ergab sich aus dem Vergleich einiger Operationen, dass man zum Zweck der Reingewinnung von Ricinoleïnsäure zwar auf vollständige Zersetzung der Kaliseife durch die Salzsäure zu sehen hat, daneben aber auch für möglichst abgekürztes Erhitzen sorgen muss: anderenfalls resultirt ein selbst in der Kälte schwierig erstarrendes Product, aus welchem durch Pressung nur verhältnissmässig wenig und dazu gelblich gefärbte Säure gewonnen werden kann. Es ist anzunehmen, dass hauptsächlich die Nichtbeachtung dieser, übrigens leicht zu berücksichtigenden Umstände bisher die Darstellung reiner Ricinoleïnsäure verhindert hat.

In solcher Weise gereinigt, bildet die Ricinoleïnsäure eine harte, blendendweisse Krystallmasse, deren Schmelzpunkt in mehreren Fällen übereinstimmend bei 16 bis 17° lag. Die eben geschmolzene Säure erstarrt am leichtesten wieder, wenn man sie beträchtlich unter die Schmelztemperatur abkühlt. Im festen Zustande erleidet sie auch bei wochenlangem Aufbewahren an der Luft keine merkliche Veränderung, während die einige Zeit flüssig gebliebene Säure, entgegen älteren ungenauen Beobachtungen, schwieriger zum Erstarren zu bringen ist und nicht mehr ganz die früheren Eigenschaften besitzt; in diesem Punkte verhält sich mithin die Ricinoleïnsäure der Oelsäure ähnlich.

Die Substanz zur Elementaranalyse wurde einem grösseren Präparate vom obigen Schmelzpunkte entnommen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
C	72.37	72.45	72.48 pCt.
H	11.51	11.58	11.41 »

Das Silbersalz wurde aus dem leicht löslichen Ammoniaksalz durch Doppelzersetzung mit Silbernitrat dargestellt. Seine Analyse bestätigt vollständig die bisher in der Regel für die Ricinoleinsäure angenommene Zusammensetzung:

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{33}O_3 Ag$
C	53.28	—	—	53.33 pCt.
H	8.25			8.15 »
Ag	—	26.54	26.49	26.66 »

Das Barytsalz wurde durch Chlorbaryum ausgefällt und nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist untersucht:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2 Ba$
Ba	18.65	18.78	18.74 pCt.

In warmem Weingeist ist das Barytsalz sehr leicht löslich; weit weniger in kaltem.

Die freie Ricinoleinsäure ist bei der trockenen Destillation auch unter sehr stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung flüchtig, verhält sich dabei jedoch nicht ganz so wie ihr Glycerid, das Ricinusöl. Während das letztere bei der Destillation neben anderen Producten namentlich auch Oenanthol und Undecylensäure liefert, werden diese Körper unter obigen Bedingungen aus der freien Säure nicht erhalten, vielleicht weil dann die zur Bildung dieser Spaltungsproducte erforderliche hohe Temperatur bei Verflüchtigung der sich zugleich anders zersetzenden freien Säure noch nicht eingetreten ist. Die letztere kommt nämlich unter einem Druck von 15 mm bei ca. 250° ins Sieden und es geht dann, immerhin unter merklicher Temperatursteigerung der kochenden Flüssigkeit, eine ölige, beim Erkalten erstarrende Substanz über, die unter 15 mm nach öfterem Rectificiren bei circa 230° siedet; eine Verbrennung dieser Säure gab 76.87 pCt. C und 11.67 pCt. H, wonach dieselbe wohl die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ — welche 77.14 pCt. C und 11.43 pCt. H verlangt — haben dürfte; damit steht auch eine Analyse des Barytsalzes nicht in Widerspruch: dasselbe enthielt 19.70 pCt. Ba, während der Formel $(C_{18}H_{31}O_2)_2 Ba = 19.71$ pCt. Ba entsprechen. Der Körper, der übrigens vielleicht auch aus den Destillationsproducten des Ricinusöls isolirt werden kann, verdient gelegentliche genauere Untersuchung.

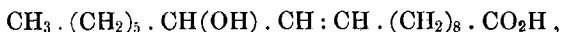
Das aus roher Ricinoleinsäure dargestellte Barytsalz löste sich in mehreren Fällen vollständig in warmem Weingeist auf; ebenso liess sich ein direct dargestelltes Bleisalz bis auf sehr geringe Spuren leicht in Aether aufnehmen. Damit ist für die untersuchten Handelsproducte und wohl auch ziemlich allgemein die Anwesenheit grösserer Mengen von freien Fettsäuren im Ricinusöl ausgeschlossen. Ueber die in demselben sonach nur in geringfügigen Quantitäten enthaltenen festen Fettsäuren liegen widersprechende ältere Angaben vor. Ich

habe deshalb dieser Frage alle Aufmerksamkeit zugewandt und dabei folgendes beobachtet. Oel, welches längere Zeit in einem sehr kühlen Raume aufbewahrt wird, setzt nicht unbeträchtliche Mengen körnig krystallinischen Glycerids ab. Trennt man dieses in der Kälte durch Aufstreichen auf poröse Platten von der flüssig gebliebenen Hauptmenge, wäscht hierauf mit Weingeist indem man beständig unter 0° abkühlt, presst schliesslich ab und trocknet, so erhält man ein unscharf, meistens gegen 33° schmelzendes festes Glycerid, welches seine Beschaffenheit beim Liegen an der Luft nicht verändert. Dasselbe Resultat erreicht man, wenn man nach Zusatz von schwachem Weingeist andauernd stark abkühlt und das ausgeschiedene Glycerid absaugt und auspresst. Dieses feste Fett, schliesslich höchstens 3 bis 4 pCt. des Ricinusöls ausmachend, enthält die Glyceride der Ricinoleinsäure und Stearinsäure. — Zu deren Nachweis verseift man mit Kalilauge, führt die ausgeschiedenen Säuren in Barytsalze über und entzieht diesem Gemenge den ricinoleinsäuren Baryt durch Erwärmen mit Weingeist, worin sich derselbe löst, während stearinsaurer Baryt zurückbleibt. Die aus dem letzteren abgeschiedene Fettsäure hat beinahe sofort und vollständig genau nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist den Schmelzpunkt (69.2°) und Siedepunkt (unter 15 mm 232° corr.) der gewöhnlichen Stearinsäure. Das Silbersalz, durch Zusatz von ammoniakalischem weingeistigen Silbernitrat zur ammoniakalischen, weingeistigen Lösung der Säure und nachfolgendem Wasserzusatz in sehr feinen, stark glänzenden Krystallblättchen erhalten, hinterliess bei vorsichtigem Glühen 27.59 pCt. Ag, während Silberstearat 27.58 pCt. Ag enthalten soll. Hiernach wird die Anwesenheit anderer fester Fettsäuren, insbesondere der Palmitinsäure, die man im Ricinusöl aufzufinden geglaubt hat, bis auf weiteres sehr unwahrscheinlich. — Eine bei 130° schmelzende Säure ist wohl mit Sebacinsäure, vielleicht bei der Verseifung spurenweise gebildet, identisch. — Die Anwesenheit des Glycerids der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ im Glycerid der Ricinoleinsäure $C_{18}H_{34}O_3$ hat nichts befremdendes, indem ja erstere aus der letzteren als deren Reductiionsproduct auch auf künstlichem Wege erhalten worden ist.

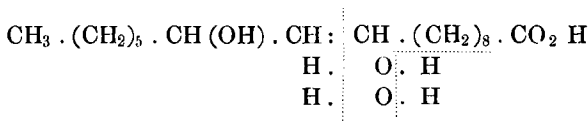
Der wie oben angegeben durch Ausziehen mit Weingeist vom stearinsäuren Baryt getrennte ricinoleinsäure Baryt lässt sich durch Wasser ausfällen, mittelst Salzsäure zerlegen und die abgeschiedene freie Säure dann leicht mit der Ricinoleinsäure identificiren. Es folgt hieraus mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass das »Ricinolein« in reinem Zustande ein fester Körper ist und der flüssige Zustand des gewöhnlichen Ricinusöls nicht dessen normale Form, sondern nur ein theils durch Ueberschmelzung, wie sie sich bei Glyceriden ja so oft findet, theils durch Verunreinigungen, insbesondere Oxydation an der Luft, bedingter Zustand ist. Die abnorme Stellung, welche das überaus zäh-

flüssige Ricinusöl namentlich in physikalischer Hinsicht gegenüber den meisten anderen Flüssigkeiten einnimmt, erklärt sich somit wohl dadurch, dass im Ricinusöl des Handels das ursprünglich feste Glycerid im Zustande unvollkommener Verflüssigung und in grösseren Molecularcomplexen, als die gewöhnliche Formel solche angiebt, sich noch vorfindet. Weitere Versuche über diesen Punkt sind erwünscht.

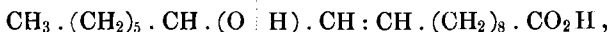
Die ungewöhnlich grosse Mannichfaltigkeit der aus dem Ricinusöl darstellbaren Präparate könnte fast zur Ansicht bringen, es enthalte dieses Oel verschiedene Säuren als wesentliche Bestandtheile. Sieht man aber von den sehr kleinen Mengen Stearinsäure, die zudem vielleicht nicht immer in nachweisbarer Quantität vorhanden ist, sowie von meist wohl noch nicht sehr bemerklicher Oxydation durch den Luftsauerstoff ab — so genügt eine Formel, alles bisher über die Ricinoleinsäure bekannte zu veranschaulichen und ohne besondere Mühe dem Gedächtniss einzuprägen. Bekanntlich fasst man schon längst den Körper als Oxyölsäure auf. Behält man die Anschauungsweise bei, und ertheilt man dieser Oxyölsäure die Formel



so hat man für die Zersetzung vermittelt Kalihydrat in secundären Caprylalcohol und Sebacinsäure, eine Zerlegung, die wie ich mich überzeugte im Oelbade schon unterhalb 200° , also sehr leicht, eintritt, das folgende Schema:



Ebenso einfach lässt sich die Spaltung eines Theils der im Glycerid enthaltenen Säure in Oenanthol und Undecylensäure formuliren:



wobei man zu der für die Undecylensäure bereits vorgeschlagenen Formel gelangt.

Auch die Reduction zu gewöhnlicher Stearinsäure (also normaler Heptadecylcarbonsäure), sowie die nach obigem anzunehmende Bildung einer Säure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ bei Destillation der freien Ricinoleinsäure sind nach vorstehender Formulirung leicht verständliche Beobachtungen. — Von vorneherein sei jedoch bemerkt, dass beim weiteren Studium der Ricinoleinsäure und ihrer Isomeren (s. u.) neben der soeben benutzten Formulirung, welche besonders im Hinblick auf die von Ulrich ausgeführte Darstellung der Ricinstearolsäure für die Ricinoleinsäure selbst wohl die nächstliegende ist, auch diejenige einer λ -Ketonstearinsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ eventuell mit zu berücksichtigen ist.

Bei der Oxydation der Ricinoleinsäure vermittelt Salpetersäure bilden sich nicht nur zweibasische Säuren, also namentlich Azelaänsäure $C_9H_{16}O_4$ und Oxalsäure $C_2H_2O_4$; es entsteht in Uebereinstimmung mit der obigen Formel dabei, wie ich mich wiederholt durch den Versuch überzeugt habe, stets eine entsprechende Quantität Normalheptylsäure, welche den Siedepunkt und die Zusammensetzung der gewöhnlichen Säure aus Oenanthol besitzt. [Gefunden im Barytsalz 34.68 pCt. Baryum, berechnet für heptylsauren Baryt $(C_7H_{13}O_2)_2Ba = 34.68$ pCt. Baryum.] Es lässt sich übrigens einstweilen nicht entscheiden, ob bei dieser Oxydation nicht eine vorherige Umwandlung der Ricinoleinsäure in die isomere Elaäidinsäure stattfindet.

Solche Oxydationen mit Salpetersäure werden bekanntlich in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrtägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure und in der Regel auch mit einem grossen Ueberschuss dieses Oxydationsmittels ausgeführt; die Folge hiervon ist, dass zuletzt nicht nur primäre Producte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Oxydation gebildete secundäre Producte vorhanden sind. Wie ich mich nun in einer grösseren Anzahl von Fällen überzeugt habe, lassen sich derartige Oxydationen oft vortheilhafter so bewerkstelligen, dass man unter fortwährender Kühlung bei 0^0 bis $+10^0$ die zu oxydirende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1.5 spec. Gew.) einträgt und nachdem die erste Reactionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam bis auf ca. 50^0 erwärmt. Der Verlauf der Reaction giebt sich dann häufig schon äusserlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenproducte zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, aber abgesehen vom Eintragen der Substanz keine nennenswerthe Arbeit verursacht, nimmt nur wenige Stunden in Anspruch und die Bildung von Nebenproducten beschränkt sich meistens auf ein Minimum.

Ricinelaäidinsäure.

Gelegentlich der mitgetheilten Versuche habe ich auch die Ricinelaäidinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinoleinsäure wiederholt darstellen lassen. Soweit hier die Versuche geführt worden sind, stimmen sie im wesentlichen mit den älteren Angaben überein. Man gewinnt diese Elaäidinsäure leicht, wenn man in die mit wenig Salpetersäure vermischte Ricinoleinsäure salpetrige Säure einleitet und kurze Zeit stehen lässt. Das erstarrte Product wird scharf ausgepresst und durch Krystallisation aus Aether in prächtig glänzenden asbestähnlichen Massen, die ohne weiteres bei $52-53^0$ schmelzen, erhalten. Die Säure kommt wie die isomere Oleäinsäure, unter 15 mm bei ca. 250^0 ins Sieden, und erleidet hierbei ebenfalls Zersetzung,

obwohl weit weniger schnell und vollständig, wie die tiefer schmelzende und unbeständigere Ricinoleinsäure. Die Verbrennung der Ricinelaidsäure führte gleichfalls zur Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$:

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$	
C	72.34		72.48	pCt.
H	11.55		11.41	»

Ricinelaidsäures Silber lieferte gleichfalls die erwarteten Zahlen, mit 26.53 und 26.56 pCt. Silber, während die Formel $C_{18}H_{33}O_3Ag = 26.66$ pCt. Silber verlangt; das Barytsalz enthielt 18.73 und 18.82 pCt. Baryum, gegenüber 18.74 pCt. Baryum, welche sich für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba$ berechnen. Man hat also in dieser Elaidsäure eine sehr wohl charakterisirte, von der Ricinoleinsäure durchaus verschiedene, aber nach allen darüber bereits vorliegenden Angaben dieser in ihrem ganzen chemischen Verhalten sehr ähnliche Säure; ich füge vorläufig nur bei, dass Oxydation mit Salpetersäure auch hier leicht und glatt zu Normalheptylsäure führt.

Ricinsäure.

Erhitzt man ricinoleinsäuren Baryt im luftverdünnten Raume in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase, so zersetzt sich der grösste Theil des geschmolzenen Salzes, indem Spaltung eintritt und ein flüchtiges Oel überdestillirt. Dieses siedet nach zwei- bis dreimaligem Rectificiren bei $172-173^{\circ}$ und besteht fast ganz aus Methylhexylketon. Das rückständige Barytsalz wird zweckmässig unmittelbar in den Retorten, deren Wandungen es fest bekleidet, durch Erwärmen mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren durch Destillation getrennt: unter 15 mm geht dann gegen 250° eine in der Vorlage alsbald krystallinisch erstarrende Säure über, während eine amorphe, nicht unzersetzt flüchtige Substanz (vermuthlich das complementäre, condensirte Zersetzungsproduct zum Methylönanthol) zurückbleibt. Das überdestillirte, nochmals rectificirte Product wird aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und so in glänzenden Krystallblättern erhalten, die bei ca. 81° schmelzen und unter 15 mm bei ca. $250-252^{\circ}$ unter nur geringfügiger Zersetzung destilliren. Die Analysen verschiedener Darstellungen sprechen dafür, dass eine mit der Ricinolein- und Ricinelaidsäure isomere neue Säure vorliegt:

	Gefunden			Berechnet	
				für $C_{18}H_{34}O_3$	für $C_{18}H_{36}O_3$
C	72.32	72.42	72.56	72.48 pCt.	72.00 pCt.
H	11.67	11.65	11.73	11.41 »	12.00 »

Das Silbersalz dieser Säure, der Ricinsäure, enthielt 26.48 pCt. Silber (für $C_{18}H_{33}O_3Ag$ berechnet 26.66 pCt. Silber) und das ebenfalls zur Controlle der Zusammensetzung dargestellte Barytsalz enthielt 18.56 pCt. Baryum (berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ba = 18.74$ pCt.

Baryum). Vermischt man die Ricinsäure mit nahezu dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure, so tritt ganz von selbst nach wenigen Augenblicken unter starker Temperaturerhöhung, welche gute Abkühlung erforderlich macht, eine lebhafte Reaction ein. Nach deren Aufhören wurde, zuletzt auf ca. 50° erhitzt. Als Oxydationsproducte hatten sich namentlich Normalheptylsäure und eine bei 100 bis 107° schmelzende, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure gebildet. Das Verhalten der Isoricinsäure stimmt in dieser Beziehung also völlig mit demjenigen den beiden obigen Säuren überein. Brom wird von der hochschmelzenden Ricinsäure anfänglich ohne Einwirkung aufgesaugt; nach kurzer Zeit erfolgt indessen, wie bei den zwei anderen Säuren lebhafte Einwirkung. Auch Kalihydrat wirkt in ähnlicher Weise auf die Ricinsäure ein, wie dieses bei der Ricinolein- und Ricinelaidsäure der Fall ist.

Die Untersuchung dieser Säuren wird fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

504. Peter Griess und George Harrow: Zur Kenntniss des Hexamethylentetramins.

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Ausführung verschiedener Versuche, deren nähere Erwähnung hier unterlassen werden kann, bedurften wir einer grösseren Menge von Formaldehyd, das wir uns nach der bekannten Vorschrift von Loew¹⁾ dargestellt haben. Da diese Versuche keine günstigen Resultate ergeben wollten, so haben wir unseren noch übrigen Vorrath von Formaldehyd in das Hexamethylentetramin von Butlerow, $C_6H_{12}N_4$, übergeführt, um das Verhalten dieser, verhältnissmässig noch sehr wenig untersuchten Base, gegen einige Reagentien etwas genauer zu studiren.

I. Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin.

Setzt man zu einer concentrirten, nicht zuviel überschüssige Salpetersäure enthaltenden, wässrigen Lösung dieser Base, unter Eisabkühlung, nach und nach wässriges salpetrigsaures Natron, so findet sofort ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit statt, und nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 322.