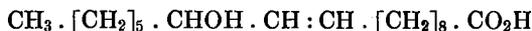


572. A. G. Goldsobel: Zur Constitution der Ricinölsäure und Ricinstearolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Von J. Baruch¹⁾ ist im diesseitigen Laboratorium für Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung ein allgemeiner Weg zur Ermittlung des Orts der dreifachen Bindung aufgefunden worden, welchen er zur Erforschung der Constitution der Stearolsäure und Behenolsäure und damit auch der zugehörigen Verbindungen der Oelsäurereihe benutzt hat. In analoger Weise habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann jetzt die Constitution der Ricinstearolsäure und Ricinölsäure aufzuklären versucht.

Für die Ricinölsäure hat Krafft²⁾ aus ihren Spaltungsstücken (Oenanthol, Undecylensäure, Sebacinsäure und secundärem Octylalkohol) die Constitution:



abgeleitet, während die im Folgenden für die Ricinstearolsäure von mir bewiesene Formel:



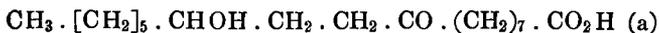
zu der, derjenigen Krafft's sehr ähnlichen, Formel:



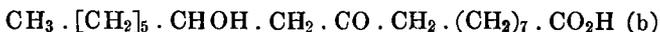
der Ricinölsäure führt, welche sich von der Krafft'schen nur durch die um ein Kohlenstoffatom verschobene Doppelbindung unterscheidet.

Die oben mitgetheilte Constitution der Ricinstearolsäure ergibt sich aus dem folgenden Gang meiner Versuche und den dabei auftretenden Spaltungsstücken.

Die nach Ulrich erhaltene Ricinstearolsäure liefert mit concentrirter Schwefelsäure durch Wasseraddition die Ketooxystearinsäure, welche, falls obige Formel der Ricinstearolsäure richtig wäre, die Formeln



oder



besitzen müsste. Wie die folgenden Versuche zeigen, besitzt sie die obige Formel a), so dass die Sachlage durch den Fortfall der Formel b) sich noch einfacher gestaltet.

Durch geeignete Behandlung mit Hydroxylamin geht die Ketooxystearinsäure in die weiter unten beschriebene Ketoximoxystearinsäure über.

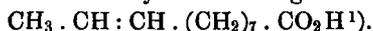
¹⁾ Diese Berichte 26, 838, 1867; 27, 172, 176.

²⁾ Diese Berichte 21, 2730.

überein. Nur bezüglich der Kalischmelze, die bekanntlich Sebacinsäure und secundären Octylalkohol liefert, welche die Krafft'sche Formel durch Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung sehr gut erklärt, entsteht für die neue Formel eine gewisse Schwierigkeit. Diese kann aber leicht behoben werden, wenn man die Annahme macht, welche die allgemein bekannten Erfahrungen über die Kalischmelzen ungesättigter Säuren sehr nahe legen, dass hier während der Schmelze eine Verschiebung der doppelten Bindung und zwar um ein Kohlenstoffatom nach dem alkoholischen Hydroxyl hin stattfindet.

Bemerkenswerth ist, dass nach dieser neuen Formel der Ricinölsäure genau dieselbe Kohlenstoffstructur wie der Oelsäure zukommt.

In Folge der neuen Formel der Ricinölsäure verändert sich auch die von Krafft für die Undecylensäure aufgestellte Formel in



Diese Formel stimmt mit einigen Reactionen besser, mit anderen schlechter als die bisherige der Undecylensäure.

Experimenteller Theil.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchung, die Ricinostearolsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$, habe ich aus von mir dargestellter Ricinölsäure nach Ulrich gewonnen, mit der Abänderung, dass die Bromirung nicht durch directes Zusammenreiben der beiden Componenten, sondern durch Hinzufliessenlassen der berechneten Menge Brom zu in Wasser suspendirter Ricinölsäure unter tüchtigem Umschütteln ausgeführt wurde.

Die reine Substanz, wiederholt aus wenig Alkohol in der Kälte umkrystallisirt, schmolz, den Angaben von Ulrich²⁾ entsprechend, bei 53° (Ulrich 51°) und ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

Procente: C 72.97, N 10.81.

Gef. » » 72.84, » 10.93.

In conc. Schwefelsäure löst sie sich unter Temperaturerhöhung und Schwefeldioxydentwicklung zu einer klaren, schwach gelben Flüssigkeit auf, aus der beim Eingiessen in Wasser nicht mehr die Ricinostearolsäure, sondern die um ein Molekül Wasser reichere Ketoxy-stearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ als ein voluminöser, anfangs grünlich-gelber nach längerem Auswaschen weisser Niederschlag ausfällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt letztere in seidglänzenden strahligen Krystallen vom Schmp. $84-85^\circ\text{C}$. In der Kälte addirt sie kein Brom, beim Acetyliren tritt eine Acetylgruppe in ihr Molekül ein

¹⁾ Versuche zur Feststellung der Formeln der Undecylen- und Undecol-säure sind in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1867, 406 u. 545.

(und zwar in die in der Kette der Ricinölsäure vorhandene Hydroxylgruppe); mit Hydroxylamin liefert sie ein Oxim. Aus diesem Verhalten folgt, dass sie eine gesättigte monohydroxylierte Ketonsäure ist.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_4$.

Procente: C 68.78, H 10.82.

Gef. » » 68.43, » 10.9.

Zur Charakterisirung der Ketoxyystearinsäure wurden folgende Derivate derselben dargestellt und analysirt: Baryumsalz $(C_{18}H_{33}O_4)_2Ba$, wird aus der ammoniakalischen Säurelösung durch Baryumchlorid als weisser Niederschlag gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{66}O_8Ba$.

Procente: Ba 17.96.

Gef. » » 17.95.

Silbersalz $C_{18}H_{33}O_4Ag$ durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes mit wässriger Silbernitratlösung; weiss krystallinisch, schwer löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{33}O_4Ag$.

Procente: Ag 25.64.

Gef. » » 25.58.

Ketoxyystearinsäureäthylester $C_{18}H_{33}O_4 \cdot C_2H_5$ entsteht aus der Ketoxyystearinsäure in äthylalkoholischer Lösung durch Salzsäuregas beim Stehenlassen in der Kälte oder aus der Lösung der Ricinostearolsäure in conc. Schwefelsäure auf Zusatz von Aethylalkohol; weisse Krystalle, Schmp. 54.5° . Schwerer löslich in Alkohol als die Ketoxyystearinsäure, leicht in Aether.

Analyse: (mit Bleichromat) Ber. für $C_{20}H_{38}O_4$.

Procente: C 70.17, H 11.11.

Gef. » » 70.08, » 11.22.

Ketoacetylstearinsäure bildet sich beim Acetyliren der Ketoxyystearinsäure nach Liebermann's Methode. Gelbliches Oel, das bei starker Abkühlung erstarrt. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: (mit Bleichromat) Ber. für $C_{20}H_{36}O_5$.

Procente: C 67.41, H 10.11.

Gef. » » 67.32, » 9.80.

Ketoxyystearinsäurephenylhydrazid $C_{17}H_{33}O_2 \cdot CO.NH.NH.C_6H_5$ wird erhalten durch Erhitzen der Ketoxyystearinsäure mit Phenylhydrazin auf 150° und Umkrystallisiren aus Alkohol in dem es in der Kälte schwer löslich ist. In Aether leichter löslich. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung verhält es sich wie ein Säurehydrazid indem sein sämmtlicher Stickstoff abgespalten wird¹⁾. In conc. Schwefelsäure farblos löslich. Ein Körnchen Kaliumbichromat ruft in dieser Lösung eine vorübergehende violette Färbung hervor.

¹⁾ Reaction von Strache u. Iritzer Wien. Akad. Ber. Nov. 1592.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{40}N_2O_3$.

Procente: C 71.28, H 9.90, N 6.93.

Gef. » » 71.18, » 9.95, » 7.20.

Ketoximoxystearinsäure. Zur Darstellung dieser Verbindung erwies sich die Auwers'sche von Baruch bei der Ketostearin- und Ketobehensäure angewandte Oximirungsmethode unbrauchbar. Dagegen verläuft die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Lösung der Säure in Soda ziemlich quantitativ. Zu diesem Zweck vermischt man die gesondert in verdünnter Soda gelösten molecularen Mengen der Ketooxystearinsäure und des salzs. Hydroxylamins und erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade. Die gebildete Seiflösung wird unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene stickstoffhaltige Oel mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung bis zur Entsäuerung mit Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verjagen des Aethers hinterbleibt die Ketoximoxystearinsäure als ein in der Kälte nicht festwerdendes Oel, das beim Kochen, und sogar bei längerem Stehenlassen mit verdünnten Mineralsäuren, unter Rückbildung der Ketooxystearinsäure Hydroxylamin abspaltet.

Ber. für $C_{18}H_{35}O_4N$.

Procente: C 65.65, H 10.64, N 4.25.

Gef. » » 65.16, » 10.61, » 4.6.

Für sich erhitzt schäumt die Ketoximoxystearinsäure stark auf, bräunt sich plötzlich, wird dickflüssiger und stösst zuletzt Dämpfe einer hochsiedenden, nach Thieröl widrig riechenden Flüssigkeit aus. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv braunroth. Mit Natronkalk erhitzt liefert sie ein ziemlich farbloses Destillat, dessen Dampf süsslich aminartig riecht und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn schön roth färbt.

Die beiden letzteren Versuche waren von dem Gesichtspunkte aus unternommen worden, dass nach der oben entwickelten Constitutionsformel dieser Säure das alkoholische Hydroxyl und die NOH-Gruppe sich an α -, δ -Kohlenstoffatomen befinden und dadurch zur Pyrrolbildung (resp. hydrirter Pyrrole) neigen sollen. Dies ist wohl auch die Ursache der Fichtenspahnreaction. Dieser Schluss fand noch Bestätigung, als auch die Ketooxystearinsäure nach kurzem Kochen mit alkoholischem Ammoniak und Versetzen mit Salzsäure einen Fichtenspahn intensiv roth färbte. Ehe ich aber noch das Product der Reaction der Ketooxystearinsäure mit alkoholischem Ammoniak in analysenreinem Zustande gewonnen hatte, machte mich einen Augenblick der Umstand irre, dass schon die Ketooxystearinsäure selbst, ohne vorherige Behandlung mit Ammoniak, dieselbe Fichtenspahnreaction gab. Es stellte sich hierbei heraus, dass die benutzte, übrigens schön krystallisirte Säure wohl in Folge ihres längeren Aufbewahrens an der Labora-

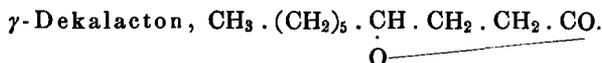
toriumsluft kleine Mengen Ammoniak aufgenommen hatte, die ausreichten, die höchst empfindliche Reaction hervorzurufen.

Ueberhaupt dürfte das von der Ketostearinsäure und Ketoximstearinsäure Baruch's vielfach abweichende Verhalten der vorbeschriebenen Ketoxy-stearinsäure und Ketoximoxystearinsäure sowie die schlechten Ausbeuten von der in den Ricinölsäurederivaten mehr vorhandenen Hydroxylgruppe, welche wie für die Ricinölsäure lange bekannt¹⁾, sie zur Condensation mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt geneigt macht, bedingt sein. Ausserdem spielt hierbei auch die relative Stellung der Hydroxylgruppe in der oben bezeichneten Weise eine unliebsame Rolle.

Beckmann'sche Umlagerung der Ketoximoxystearinsäure. Diese Umlagerung wurde vergeblich nach der von Baruch angegebenen, wie auch nach anderen gebräuchlichen Umlagerungsmethoden (mit Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Salzsäuregas in absolut-ätherischer Lösung) versucht. Stets fand Hydroxylaminabspaltung statt und bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure auch Bildung harziger, halbester Nebenproducte.

Die relativ besten Resultate ergab die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf die gekühlte absolut-ätherische Lösung der Ketoximoxystearinsäure. Aber auch diese Methode gab neben der gewünschten Umlagerung Complicationen, die es verhinderten, ein einheitliches Product zu erhalten. Es fand nämlich sowohl eine theilweise Substitution des alkoholischen Hydroxyls durch Chlor, als auch partielle Spaltung der gebildeten Umlagerungsproducte statt. Das erhaltene braune Oel erwies sich aber doch insofern als Umlagerungsproduct, als es den in bedeutender Menge vorhandenen Stickstoff nicht mehr in der Hydroxylaminform enthielt. Auf die Reindarstellung des Umlagerungsproductes musste jedoch bei dieser Sachlage verzichtet und die hydrolytische Spaltung mit der Rohsubstanz ausgeführt werden. Die Spaltung wurde durch 8stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—200° bewerkstelligt.

Die gebildeten Spaltungsproducte wurden in folgender Weise getrennt: Der aus einer gelben, sauren Flüssigkeit und einem tiefbraunen, dicken Oele bestehende Rohrinhalt wurde zunächst im Wasser-dampfstrome destillirt.



In die Vorlage geht mit dem condensirten Wasser ein seifenartig riechendes Oel über, das nach Aufnahme mit Aether, Durchschütteln der ätherischen Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser, Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verjagen des Aethers

¹⁾ Juillard, Bull. soc. ind. Mulhouse 1892.

wiederholt destillirt wurde. Der grösste Theil destillirte constant bei 281—282°; das Destillat war in Soda unlöslich, löste sich dagegen in Alkalien auf und stellte also ein Lacton dar. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Es erwies sich als identisch mit dem zuerst von Fittig und Schneegans¹⁾ dargestellten γ -Dekalacton, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$.



Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

Procente: C 70.58, H 10.58.

Gef. » » 70.06 u. 70.51, » 10.59 u. 10.67.

γ -Oxydecylsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Die
OH

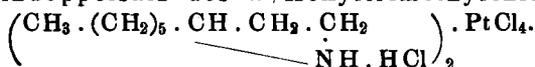
freie Oxydecylsäure wurde aus dem Lacton nach den Angaben von Fittig dargestellt und ergab, ihrer grossen Neigung zur Rückverwandlung in das Lacton wegen, die folgenden, etwas zu hohen Analysenzahlen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$.

Procente: C 63.83, H 10.64.

Gef. » » 64.46, » 10.97.

Platindoppelsalz des α -Hexyltrimethylenimins,



Nachdem aus dem Spaltungsgemische das Dekalacton entfernt ist, hinterbleibt neben grossen Mengen eines harzigen halbfesten Products eine saure Flüssigkeit, die die übrigen Spaltungsproducte gelöst enthält. Behufs Isolirung derselben wird die Flüssigkeit heiss von dem öligen Harz abfiltrirt, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und weiter im Wasserdampfstrom destillirt. Mit dem Wasser geht eine ammoniakalisch riechende, in wässriger Lösung verbleibende Substanz über, die mit Salzsäuredämpfen Nebel bildet und mit Säuren zu Salzen zusammentritt.

Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und liefert durch Einwirkung festen Kalis das freie Amin als in Alkohol, Aether und Wasser leicht lösliches Oel. Mit Platinchlorid in nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung giebt es ein gelbes Platindoppelsalz.

Analyse des bei 75° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Platindoppelsalzes.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{Pt}$.

Procente: Pt 28.12, C 31.24, H 5.75.

Gef. » » 28.37, 28.3, » 31.98, 31.31, » 6.55, 5.80.

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass nicht das, angesichts der Bildung des γ -Dekalactons, erwartete β -Oxynonylamin, sondern ein

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 92.

Anhydrid desselben, das α -hexylirte Trimethylenimin entstanden ist. Die Verbindung giebt auch thatsächlich keine Isonitril- und Senfölmreaction, ist demgemäss kein primäres Amin. Brom addirt es ebenfalls nicht, — was die etwaige Bildung eines ungesättigtenamins, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, ausschliesst. Die Löslichkeit in Wasser und der Geruch, endlich die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, die den Oxyaminen abgeht, sprechen gleichfalls für diese Annahme.

In dem Destillationsrückstande müssen nunmehr die Natriumsalze der beiden noch fehlenden Bruchstücke der Umlagerungsproducte, und zwar der 8-Aminooctansäure und *n*-Heptandicarbonsäure, enthalten sein.

n-Heptandicarbonsäure (Azelaänsäure),
 $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Säuert man den eben erwähnten Destillationsrückstand mit Salzsäure an, dampft zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, so bleibt Kochsalz ungelöst, und in die alkoholische Lösung geht die Dicarbonsäure und das salzsaure Salz der Aminosäure. Diese Lösung wird durch Abdampfen vom Alkohol befreit, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die beim Abkühlen rasch sich ausscheidenden Krystallblättchen der in Wasser schwer löslichen Säure abfiltrirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigt diese den richtigen Schmp. $107-108^\circ$ und alle von Laurent¹⁾ und Arppe²⁾ angegebenen charakteristischen Eigenschaften der Azelaänsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Procente: C 57.44, H 8.51.

Gef. » » 57.20, » 8.85.

Analyse des Silbersalzes: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$.

Procente: Ag 53.7.

Gef. » » 53.5.

Um das letzte Spaltungsproduct, die 8-Aminooctansäure zu gewinnen, wurde das Filtrat von der ausgeschiedenen Azelaänsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht und noch heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Silbersalz der Aminosäure aus. Das bei 100° getrocknete, lichtempfindliche Salz ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{Ag}$.

Procente: Ag 40.60.

Gef. » » 40.49.

Die freie Aminosäure wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Suspension des Silbersalzes in Wasser und Eindampfen der abfiltrirten wässrigen Lösung. In kaltem Wasser ist sie

¹⁾ Ann. d. Chem. [2] 66, 172, 1837.

²⁾ Ann. d. Chem. 124, 86, 1863.

ziemlich schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, Schmp. 172°. Mit Erdmetallsalzlösungen giebt sie weisse Niederschläge. In salzsaurer Lösung liefert sie mit Platinchlorid ein schön gelbes, in Wasser schwer lösliches Platindoppelsalz.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{36}N_2Cl_6O_4Pt$.

Procente: C 26.39, H 4.96, Pt 26.71, Cl 29.23.

Gef. » » 26.38, » 5.18, » 26.6, » 29.02.

Das salzsaure Salz der γ -Aminooctansäure hat den Schmelzpunkt 147°.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

573. Victor Meyer, W. Riddle und Th. Lamb: Verfahren zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Glühhitze¹⁾.

(Eingegangen am 10. November.)

In zwei vorläufigen Mittheilungen²⁾ haben V. Meyer und W. Riddle ein Verfahren skizzirt, mit dessen Hülfe sie die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze luftthermometrisch bestimmt haben. Sie bezeichneten ihre Resultate indessen nur als vorläufige, da das benutzte Luftthermometer aus Platin sehr klein war und daher die gemessenen Luftvolumina, selbst bei beträchtlich von einander abweichenden Temperaturen, nur geringe Unterschiede aufweisen konnten. Unser Wunsch ging daher zunächst dahin, die früheren Versuche mit einem grösseren Luftthermometer zu wiederholen.

Wir haben uns deshalb durch die Firma W. C. Heräus in Hanau ein 3 mal so grosses Thermometer nebst allen weiter erforderlichen Platinapparaten in geeigneten Dimensionen herstellen lassen. Um bei den, im Anfang der Arbeit nicht selten nothwendigen Reparaturen der Apparate Zeitverluste zu vermeiden, war es nothwendig, sowohl das Thermometer als den grossen Platintiegel zum Schmelzen der Salze, sowie alle übrigen Platintheile des Apparates in je 2 Exemplaren anfertigen zu lassen. Auf diese Weise war es uns möglich,

¹⁾ Für die nachstehend mitgetheilte Untersuchung waren Platinapparate von grosser Kostbarkeit erforderlich. Die zur Beschaffung derselben erforderlichen Mittel wurden mir durch den »Elizabeth Thompson Science Fund« in Boston zur Verfügung gestellt, dessen Verwaltung die Güte hatte, mir den Betrag von 1250 \mathcal{M} zum Zwecke der Erwerbung der nothwendigen Apparate zu übersenden. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen für die Unterstützung, welche meiner Arbeit dadurch zu Theil geworden ist.

V. Meyer.

²⁾ Diese Berichte 26, 2443, und 27, 766.