

643. P. Walden: Zur Constitution der Ricinölsäure und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 27. December.)

Für die Ricinölsäure wurde von Krafft<sup>1)</sup> auf Grund ihrer Reactionen und Spaltungsproducte die folgende Constitution aufgestellt:



neben dieser nächstliegenden Formel erwägt Krafft noch die Formel:



welche eventuell mit zu berücksichtigen sei. — In der ersteren Formel tritt nun ein asymmetrisches Kohlenstoffatom auf; da die Ricinölsäure ein Endproduct pflanzlichen Umsatzes ist, solche Substanzen aber wegen der Asymmetrie und optischen Activität des Mediums, in dem sie entstehen, meistens optisch activ sind, wenn in ihnen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, so erschien es mir von einigem Interesse, die Ricinölsäure, sowie ihre Derivate auf diese Eigenschaft hin zu prüfen: im Fall der Activität erledigt sich dann die zweite Formel von Krafft ohne weiteres, indem in ihr keine Kohlenstoffasymmetrie auftritt, andererseits ist uns dann die Möglichkeit für die Erklärung der zahlreichen Isomeriefälle in der Ricinölsäuregruppe gegeben.

1. Zu allererst habe ich das Ricinusöl selbst untersucht; dasselbe erwies sich thatsächlich als optisch activ und zwar rechtsdrehend. Je nach dem Bezugsort und Alter des Oels variierte die Rechtsdrehung für das rohe, filtrirte Oel für eine Rohrlänge  $l = 100 \text{ mm}$ ;  $\alpha_D \leq + 3^\circ$ .

Nunmehr wurden die Spaltungsproducte des Ricinusöls untersucht.

2. Oenanthol, gewonnen durch Destillation des Oels an der Luft sowohl, als auch im Vacuum, Sdp.  $152^\circ$  (unc.), ergab für eine Flüssigkeitsschicht von  $l = 200 \text{ mm}$   $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ; diese Inactivität des Oenanthols steht auch im Einklang mit der diesem Körper beilegenden Formel:  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHO}$ , in welcher kein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt.

3. Undecylensäure, durch weitere Destillation des vom Oenanthol im Kolben verbliebenen Rückstandes gewonnen; Sdp.  $174^\circ$  (i. D.) bei 23 mm Druck, erstarrte bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu blättrigen Krystallen. Die Säure wurde im überschmolzenen flüssigen Zustande polarisirt:  $l = 100 \text{ mm}$ ,  $\alpha_D = \pm 0.0^\circ$  bis  $+ 0.08^\circ$ .

Die minimale Rechtsdrehung, welche das Präparat zeigte, rührt unzweifelhaft von einer geringen Spur Verunreinigung her. Destillirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 2734.

man nämlich weiter und fängt das Destillat innerhalb eines weiteren Intervalles auf, z. B. zwischen 170—185 (i. D.) bei 23 mm, so zeigt diese Fraction im 100 mm-Rohr:  $\alpha_D = + 0.2^\circ$ . — Der Undecylensäure ist in diesem Fall beigemischt entweder etwas unzersetzter und übergegangenener Ricinölsäureester oder eines der nachfolgenden activen Producte. Man kann hieraus auf die vollständige Inactivität der reinen Undecylensäure schliessen, was wiederum mit der Formel dieser Säure im Einklang steht:  $\text{CH}_2 : \text{CH} . (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$ .

4. Ricinölsäure: dieselbe wurde aus obigem, activem Ricinusöl durch Verseifen mit Alkali gewonnen, durch Ueberführen in das Baryumsalz und Umkrystallisiren desselben aus Alkohol gereinigt; beim Zersetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure, Ausäthern und Eindunsten resultirte die Ricinölsäure als eine unter  $15^\circ$  erstarrende farblose Masse. Im flüssigen Zustande bei  $22^\circ$  und im 100 mm-Rohr polarisirt, zeigte sie  $\alpha_D = + 6.67^\circ$ ; in Acetonlösung gaben verschiedene Proben der Säure für  $c = 4.8$  bis  $21 : [\alpha]_D = + 6.25$  bis  $7.5^\circ$ .

5. Sogen. Caprylalkohol: nach Dr. Bannow's gütiger Mittheilung aus Ricinölsäure und Alkali gewonnen, Sdp.  $180^\circ$ , erwies sich für  $l = 200$  mm als vollständig inactiv; diesem Körper wird die Formel  $\text{CH}_3 . (\text{CH}_2)_5 . \text{CH}(\text{OH}) . \text{CH}_3$  beigelegt, wonach derselbe ein Methylhexylcarbinol wäre; in der Formel kommt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vor, dessen ungeachtet ist das Gebilde optisch inactiv, so dass (die Richtigkeit jener Formulirung vorausgesetzt) dasselbe bei seiner Bildung aus der *d*-Ricinölsäure durch die Kalischmelze racemisirt worden ist.

6. Ricinelaïdinsäure: isomer mit der Ricinölsäure, nach Krafft's Vorschrift aus dieser durch Umlagerung mit salpetriger Säure gewonnen, besass den Schmelzpunkt  $53^\circ$ : bei  $t = 20^\circ$  wurde erhalten

in Acetonlösungen:  $c = 5$  bis  $15 . [\alpha]_D = + 4.8^\circ$  bis  $+ 5.4^\circ$ ;

in absol. Alkohol:  $c = 12 . [\alpha]_D = + 6.67^\circ$ .

Die Substanz ist also wie ihr Isomeres optisch activ und rechtsdrehend; es ist daher das ursprüngliche asymmetrische Kohlenstoffatom in beiden Säuren activ erhalten geblieben.

7. Ricinsäure: isomer mit Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure, ist zuerst von Krafft (l. c.) erhalten worden, indem ricinölsaures Baryum im luftverdünnten Raum sehr intensiver Hitze ausgesetzt wird. Ich habe das reine Baryumsalz im Vacuum auf  $250$ — $270^\circ$  erhitzt, nach dem Abdestilliren der öligen Zersetzungsproducte den Kolbenrückstand mit warmer Salzsäure zersetzt, das hierbei resultirende Product im Vacuum zwischen  $250$ — $260^\circ$  destillirt und das in der Vorlage erstarrende Destillat aus Ligroïn umkrystallisirt: Schmelz-

punkt 81—82° (nach Krafft ca. 81°). In Aceton, bei  $t = 20^\circ$  und  $c = 6.22$  ist die Substanz im 200 mm-Rohr inactiv.

8. Bei einer Wiederholung der sub 7 beschriebenen Reaction wurde ungereinigtes ricinölsaures Baryum in gleicher Weise verarbeitet; bei der Destillation des nach geschehenem Erhitzen und Zersetzen des Rückstandes durch Salzsäure gewonnenen Oeles ging zwischen 254—270° bei 25—30 mm eine Flüssigkeit über, die selbst nach 3 monatlichem Stehen nicht erstarrte; dieselbe zeigte im 100 mm Rohr:  $\alpha_D = + 0.3^\circ$ .

Die Flüssigkeit wurde schliesslich fractionirt: es wurde eine Fraction herausgetrennt vom Sdp. 248° (i. D.) bei 23 mm Druck, welche jedoch nunmehr ganz erstarrte; dieses erstarrte Destillat war in Ligroin leicht löslich und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus demselben den Schmelzpunkt 44—45°. Aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Säure unter dem Mikroskop in verästelten Säulen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{32}O_2$ .

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.60, » 11.39.

In Acetonlösung war die Säure inactiv.

Die nach dem Abfractioniren des obigen Körpers höher siedenden Partien vom Sdp. 250—300° bei 23 mm gaben ein Oel, welches im 100 mm-Rohr  $\alpha_D = + 3.50^\circ$  aufwies. — Die soeben skizzirte Zersetzung des ricinölsauren Baryums ist daher gegen Erwartung und gegenüber 7 ganz anders verlaufen; mir scheint die Ursache darin zu suchen zu sein, dass das Salz unrein, etwa freie Ricinölsäure enthaltend, war und nicht lange genug erhitzt wurde: es war alsdann die Zersetzung nur geringwerthig und das durch Salzsäure abgeschiedene Product vielleicht grösstentheils Ricinölsäure; bei der Destillation der Ricinölsäure im Vacuum tritt nun, wie Krafft gezeigt hat, Wasserabspaltung auf und es entsteht eine Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche nach Krafft ölig, beim Erkalten erstarrend ist, nach Mangold <sup>1)</sup> entsteht dabei eine flüssige Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , die erst in der Kältemischung erstarrt. Die von mir erhaltene Säure zeigte das Verhalten der von beiden eben citirten Autoren gewonnenen Substanz, gab jedoch beim Fractioniren im engeren Intervall und Umkrystallisiren schliesslich das bei 44—45° schmelzende Individuum. Dieser Körper ist isomer mit dem unter 9 beschriebenen.

9. Wird ricinelaüinsaures Baryum, welches aus Alkohol umkrystallisirt worden war, analog dem vorigen Salz erst im Vacuum durch Erhitzen bis auf 270° trocken destillirt, der Kolbenrückstand mit Salzsäure aufgenommen und das dabei resultirende Oel bei 20—25 mm Druck zwischen 250—270° übergetrieben, so erhält man eine in der

<sup>1)</sup> Monatshefte 15, 308.

Vorlage erstarrende Säure vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ ; in Aether-Acetonlösung,  $c = 4.9$ , war dieselbe im 200 mm-Rohr inactiv.

Dagegen resultirte bei der Wiederholung des Versuches, als nicht besonders gereinigtes, gelbes ricinelaëdinsaures Baryum in gleicher Weise behandelt wurde, ein bei denselben Temperaturen übergehendes ebenfalls erstarrendes Destillat, das, aus Ligroïn umkrystallisirt, den Schmp.  $54^{\circ}$  aufwies.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{32}O_2$ .

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.72, » 11.57.

In Methylalkohol,  $c = 6.67$ , war die Säure im 200 mm Rohr inactiv. Demnach ist diese Substanz isomer mit der aus dem ricinölsauren Baryum erhaltenen Säure vom Schmp.  $44-45^{\circ}$ ; dass sie mit der letzteren nicht identisch ist, beweist ihre Schwerlöslichkeit in Ligroïn, sowie der Umstand, dass sie aus Schwefelkohlenstoff unter dem Mikroskop in compacten Krystalltafeln sich ausscheidet, die die Form von Rhomben  $\square$  haben.

Der Schmelzpunkt, sowie die Analysenresultate dieser Säure lassen sie als identisch erscheinen mit der von Mangold (l. c.) durch Destillation der freien Ricinelaëdinsäure erhaltenen Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , Schmp.  $53-54^{\circ}$ . Bei dem Erhitzen des ricinelaëdinsauren Baryums ist daher der Gang der Reaction ger gleiche, wie bei der Zersetzung des Baryumricinoleats.

10. Ricinölsäurephenylhydrazid. Wird flüssige Ricinölsäure im molecularen Verhältniss mit Phenylhydrazin auf  $130^{\circ}$  bis zum Aufhören der Wasserabspaltung erhitzt, so resultirt ein schmieriges, halbflüssiges Reactionsproduct, welches nach mühsamem Reinigen und endlichem Umkrystallisiren aus Alkohol das gewünschte Hydrazid als eine bei  $62-63^{\circ}$  schmelzende Substanz liefert.

Ber. für  $C_{24}H_{40}N_2O_2$ .

Procente: C 74.22, H 10.31.

Gef. » » 74.02, » 10.50.

In absolutem Alkohol:

$c = 5.0$   $[\alpha]_D = + 6.6^{\circ}$ .

11. Ricinelaëdinsäurephenylhydrazid. Dasselbe ist zuerst von Mangold (l. c.) dargestellt; das von mir isolirte Präparat zeigte den Schmp.  $110^{\circ}$ , indem es bereits bei  $108^{\circ}$  zu erweichen begann. Mangold sagt, dass der Schmp. bei  $110-110.5^{\circ}$  liegt. Rechtsdrehend.

In Eisessiglösung:  $c = 10$   $[\alpha]_D = + 6.5^{\circ}$ .

In abs. Alkohol:  $c = 2$   $[\alpha]_D = + 7.0^{\circ}$ .

12. Ricinsäurephenylhydrazid: wurde in analoger Weise wie die beiden vorhergehenden Körper dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei  $110-110.5^{\circ}$ . Inactiv.

Analyse: Ber. für  $C_{34}H_{40}N_2O_2$ .

Procente: C 74.22, H 10.31.

Gef. » » 74.05, » 10.54.

13. Ricin-Stearylensäure,  $C_{17}H_{30}$ . OH. COOH: die nach Ulrich's Angaben aus der Ricinölsäure bereitete Substanz schmolz gemäss dessen Resultaten bei  $51^{\circ}$ . Rechtsdrehend:

Aceton:  $c = 6.4$ .  $[\alpha]_D = +13.67^{\circ}$ .

14.  $\alpha$ -Isotrioxystearinsäure,  $C_{17}H_{32}(OH)_3$ . COOH: Diese als Isotrioxystearinsäure bezeichnete Substanz wurde von Merck bezogen; behufs Reinigung wurde sie aus absol. Alkohol umkrystallisirt und schmolz bei  $110-111^{\circ}$ , nachdem sie schon bei  $108^{\circ}$  zu erweichen begann; da sie sich auch in gewöhnlichem Aether als ziemlich leicht löslich erwies, so dürfte diese Säure wohl identisch sein mit der von Hazura und Grüssner<sup>1)</sup>, sowie Dijeff<sup>2)</sup> aus Ricinölsäure durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen  $\alpha$ -Isotrioxystearinsäure. Dieselbe erwies sich ebenfalls als optisch activ und linksdrehend.

Eisessig:  $c = 10-15$ .  $[\alpha]_D = -6.25$  bis  $-6.0^{\circ}$ .

15. Sulforicinsäure: Diese unter dem Namen »acidum sulforicinicum« von Merck bezogene und nach Kobert's Vorschrift bereitete Säure stellt eine bewegliche, nahezu farblose Flüssigkeit dar; zu einer andern Untersuchung bedurfte ich starker Säuren, die zugleich optisch activ sein mussten, zu diesem Zweck habe ich dann auch die genannte Substanz der optischen Prüfung unterzogen. Im 200 mm-Rohr erwies sie sich als vollständig inactiv.

Die Isomerieerscheinungen in der Gruppe des Ricinusöls stellen sich nun folgendermaassen dar:

I. Isomere Oxysäuren,  $C_{17}H_{32}(OH)$ . COOH: a) Ricinölsäure, flüssig, bezw. Schmp.  $16-17^{\circ}$ , optisch activ, rechtsdrehend, wandelt sich durch Salpetrigsäure um in b) Ricinelaïdinsäure: Schmp.  $53^{\circ}$ , rechtsdrehend; c) Ricinsäure, Schmp.  $81-82^{\circ}$ , optisch inactiv, entsteht aus der Ricinölsäure in der Hitze, (vielleicht als viertes Isomeres die bei  $75^{\circ}$  schmelzende inactive, aus Ricinelaïdinsäure in der Hitze entstandene Säure);

II. Isomere Fettsäuren,  $C_{17}H_{31}$  COOH: a) aus Ricinölsäure (bezw. ricinölsaurem Baryum) bei der Destillation im Vacuum entstehende Säure vom Schmp.  $44-45^{\circ}$ , optisch inactiv; b) aus Ricinelaïdinsäure (bezw. ihrem Baryumsalz) in gleicher Weise entstehende Säure vom Schmp.  $53-54^{\circ}$ , optisch inactiv;

III. Isomere Trioxysäuren,  $C_{17}H_{32}(OH)_3$ . COOH: a) zwei durch Oxydation mit Permanganatlösung aus der Ricinölsäure entstehende

<sup>1)</sup> Monatshefte 9, 477.

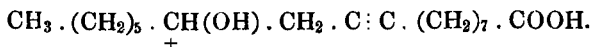
<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 341 ff.





Wird die *d*-Ricinölsäure, sowie die *d*-Ricinelaïdinsäure durch Wasserabspaltung ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms beraubt und um eine Doppelbindung bereichert, so resultirt Inactivität, und aus jeder dieser Säuren,  $C_{17}H_{32}(OH).COOH$ , müssen je zwei inactive stereoisomere Säuren,  $C_{17}H_{31}COOH$ , entstehen, entsprechend den in den letzteren vorhandenen 2 Doppelbindungen und der Nothwendigkeit der *cis-trans*-Stellung; die oben beschriebenen 2 Säuren dieser Constitution repräsentiren daher nur die Hälfte der theoretisch möglichen Fälle.

Wird die in der *cis-d*-Ricinölsäure bezw. *trans-d*-Ricinelaïdinsäure vorhandene Doppelbindung in eine dreifache umgewandelt, unter Erhaltung des activen asymmetrischen Kohlenstoffs, so hört der Grund für eine Isomerie der aus beiden Säuren entstehenden Producte auf, — aus beiden müssen wir daher nur eine active Ricinstearolsäure erhalten, entsprechend der von Goldsobel (l. c.) bewiesenen Formel:



Selbstredend entspricht dieser Säure noch eine optisch entgegengesetzte Form, die aus den noch unbekanntem Links-Antipoden der Ricinölsäure und -elaïdinsäure entstehen wird, sowie eine racemische inactive Modification, die aus der *i*-Ricinsäure zu gewinnen sein dürfte.

Ich habe mir erlaubt, im Vorangeschickten meine Bemerkungen mitzutheilen, weil ich dadurch die Aufmerksamkeit derjenigen Forscher, die neuerdings dem Studium dieser interessanten Körperklasse sich zugewandt haben, auch auf die gleichzeitige Erforschung der bisher garnicht berücksichtigten optischen Activität lenken möchte; mir scheint, dass erst dann und auf dem Boden von van't Hoff's Lehre eine erschöpfende Klärung der Constitution dieser eigenartigen Körper möglich sein wird.

Hrn. Th. v. Deuffer, welcher durch die Darstellung einiger in dieser Skizze abgehandelten Substanzen mich bereitwilligst unterstützt hat, sage ich meinen herzlichen Dank.

Riga, 9. December 1894. Polytechnicum.