

bedingt zu sein; denn bei der vielstündigen Einwirkung von Benzoylchlorid auf γ -Oxy- α -methylchinolin, welches nach Conrad und Limpach¹⁾ aus β -Anilino-crotonsäureester dargestellt wurde, wurden nur Spuren einer flüchtigen Base erhalten.

491. B. F. Chonowsky: Einige Umwandlungen der Ricinoleinsäure.

[Aus dem Organischen Laboratorium der Kaiserl. Universität zu Kasan.]

(Eingangen am 11. Juni 1909.)

Die Ricinölsäure ist schon seit langer Zeit Gegenstand zahlreicher und eingehender Untersuchungen gewesen. Die französischen Chemiker Bussy und Lecanu²⁾ hatten die bei der Einwirkung von Ätzalkalien entstehenden Zersetzungsprodukte des Ricinusöls studiert und dabei gefunden, daß das Ricinusöl in Glycerin und zwei Fettsäuren gespalten wird: eine von beiden war flüssig und wurde Ricinsäure genannt, die andere, feste, schmolz bei 130° und erhielt den Namen Margaritinsäure. Saalmüller³⁾ hat diese Säuren einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Zur Gewinnung der betreffenden Säuren wurde Ricinusöl mit Ätzalkali verseift und die Seife nach dem Ausalzen mit Kochsalz durch Salzsäure zerlegt. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden in Alkohol gelöst; aus dieser Lösung schied sich nach dem Abkühlen bis -10° und -12° die feste Fettsäure aus; sie wurde dann durch Filtration abgetrennt. Diese Säure schien identisch zu sein mit der Säure von Bussy und Lecanu, schmolz aber bei 70° anstatt 130°, was wohl der Unreinheit der Säure von Bussy und Lecanu zugeschrieben werden kann, denn sie enthielt wahrscheinlich noch etwas Kaliumsalz, von einer nicht vollständigen Zersetzung der Seife herrührend. Margaritinsäure erwies sich sehr in ihrer Zusammensetzung der Palmitinsäure ähnlich; sie unterscheidet sich von letzterer durch ihren höheren Schmelzpunkt⁴⁾. Die flüssige Säure, welche von Saalmüller als Ricinölsäure bezeichnet wurde, war folgendermaßen gereinigt worden: Ricinölsäure wurde mit Ammoniak behandelt, und das erhaltene Ammoniumsalz durch Umsetzung mit BaCl₂ in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit Salzsäure zerlegt. Die reine Säure stellt eine fast farb-

¹⁾ Diese Berichte **20**, 947 [1887].

²⁾ Journ. Pharm. **13**, 57. ³⁾ Ann. d. Chem. **64**, 108 [1848].

⁴⁾ Schmelzpunkt der Palmitinsäure 62°.

lose sirupartige Flüssigkeit dar; ihr spez. Gewicht bei 15° ist 0.94. Sie erstarrt bei -6° zu einer festen Masse. Sie ist mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar; die alkoholische Lösung reagiert sauer. Beim Stehen an der Luft wird Ricinölsäure verändert; sie absorbiert aber keine nennenswerten Mengen Sauerstoff, falls sie in eine Sauerstoff-Atmosphäre gebracht wird. Mit Erdalkalien und Metalloxyden bildet Ricinölsäure krystallinische Salze, welche in Alkohol löslich sind; einige von ihnen lösen sich auch in Äther.

Die Gegenwart von Carboxylgruppen wurde von Saalmüller dadurch bewiesen, das er den Äthylester der Ricinölsäure darstellte, indem er Salzsäure-Gas in die alkoholische Säurelösung einleitete.

Auf Grund der Analysen der Ricinölsäure und ihrer Salze ermittelte Saalmüller die Zusammensetzung der Säure als der Formel ($C_{38}H_{36}O_6$) entsprechend.

Durch die späteren eingehenden Untersuchungen von Svanberg und Kolmodin²⁾ konnte aber die obige Formel nicht bestätigt werden. Diese Autoren hatten die Ricinölsäure nach dem Verfahren von Saalmüller dargestellt, aber das Bariumsalz solange durch Umkrystallisation gereinigt, bis der Bariumgehalt konstant blieb. Die Analysen dieses so gereinigten Salzes und der aus ihm gewonnenen Säure ergaben als Zusammensetzung der Ricinölsäure $C_{36}H_{34}O_6$. Diese Formel wurde später auch von anderen Autoren bestätigt, welche die reine Ricinölsäure nach einem anderen Verfahren gewonnen hatten.

Zur Darstellung von Ricinölsäure hatte Hassenkamp³⁾ die fraktionierte Fällung der Natron- und Kaliseifen durch Chlorcalcium benutzt. In der ersten Fraktion werden dabei die Calciumsalze der festen Säuren niedergeschlagen und entfernt; die nächstfolgenden Fraktionen stellen das reine Calciumsalz der Ricinölsäure dar.

Noch einfacher gestaltet sich das Verfahren von Krafft⁴⁾; es hat den Vorteil, daß die Ricinölsäure dabei vollständig befreit wird nicht nur von festen Säuren, sondern auch von ölartigen Beimengungen; sie erscheint dann als eine feste Masse mit dem Schmp. 16—17°. Das Verfahren besteht darin, daß die aus Ricinusöl durch Zerlegung gewonnene Fettsäuren bis 0° abgekühlt und dann von abgeschiedenen Beimengungen bei 10—12° abgepreßt werden. Die festen Säuren können leicht abgetrennt werden, da sie in Äther und Alkohol unlösliche Blei- und Bariumsalze bilden.

¹⁾ Das Atomgewicht des Kohlenstoffs wurde damals zu 6, dasjenige des Sauerstoffs zu 8 angenommen.

²⁾ Jahresber. 1847—1848, 564.

³⁾ Diese Berichte 9, 1916 [1876].

⁴⁾ Diese Berichte 21, 2730 [1888].

Es ist aber zweckmäßiger, die festen Fettsäuren vor der Verarbeitung des Ricinusöls zu entfernen. Verdünnt man Ricinusöl mit Alkohol und läßt die Lösung bei niedriger Temperatur längere Zeit stehen, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher bei 33° schmilzt und sich als Glycerid der festen Fettsäuren erwiesen hat¹⁾.

Experimenteller Teil.

Bei zahlreichen Untersuchungen über Ricinölsäure wurden hauptsächlich ihre Zersetzungsprodukte studiert, ferner auch die Umwandlungsprodukte, welche durch Substitution und Addition von Halogenen event. nach Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren erhältlich sind. Es konnte durch diese Umwandlungen festgestellt werden, daß Ricinölsäure zu den ungesättigten Alkoholsäuren gehört, und daß ihr Kohlenstoffgehalt der gleiche wie der der Oleinsäure ist. Dieser Umstand gab uns die Veranlassung, neue Eigenschaften der Säure zu suchen, die ihr als Umwandlungsreaktionen ungesättigter Säuren zukämen; das gab uns auch die Möglichkeit, diese Säuren und ihre Derivate mit den Derivaten der natürlichen Säuren derselben Reihe zu vergleichen.

Da bis jetzt noch keine genaue Untersuchung des Verhaltens der Ricinölsäure der Schwefelsäure gegenüber vorlag, sahen wir uns gezwungen, diese Untersuchung auszuführen; bei der Gelegenheit wurde von uns die Tatsache aufgefunden, daß die dabei entstehenden Reaktionsprodukte mit denen identisch sind, welche schon früher von uns bei der Behandlung von Dijod-stearinsäure erhalten wurden. Bevor wir uns dieser Reaktion zuwenden, wollen wir aber einige Worte über unser Ausgangsmaterial vorausschicken.

Ricinoleinsäure haben wir durch die Verseifung des Ricinusöls mit Hilfe von Ätznatron dargestellt. Die erhaltene Seife wurde von Stearin- und Palmitinsäure durch Aussalzen mit Kochsalz befreit und dann mit Bleiacetat gefällt.

Die Bleisalze wurden nach dem Trocknen mit Äther behandelt; stearin- und palmitinsaures Blei sind darin fast unlöslich. Das ricinoleinsäure Blei wurde zerlegt, die Ricinölsäure mit Ätznatron gesättigt und mit Chlorbarium gefällt. Das sorgfältig getrocknete Bariumsalz wurde mit Äther extrahiert, welcher nur die Beimengungen herauslöst, da das ricinoleinsäure Barium selbst nur in Spuren in Äther löslich ist.

¹⁾ Ricinusöl enthält von denselben 3—4%.

Darstellung von Dijod-stearinsäure.

Da zu vermuten war, daß bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ricinoleinsäure nicht nur eine Substitution der Alkoholgruppe stattfinden könnte, sondern auch eine Jodwasserstoff-Addition an der Stelle der Doppelbindung, so habe ich den Clausschen Versuch wiederholt und dabei die Dijod-stearinsäure auf folgende Weise erhalten:

Jodphosphor (100 g Jod und 10 g Phosphor) wurde mit 100 g Ricinoleinsäure und 15 g starker Jodwasserstoffsäure gemischt. Die Mischung wurde nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur eine Zeitlang auf dem Wasserbade erwärmt; dabei ließ sich eine schwache Jodwasserstoff-Entwicklung beobachten. Wenn keine weitere Ausscheidung statthat und die Mischung genügend abgekühlt ist, so wird sie in einen anderen Kolben übergeführt, in den eine gleiche Portion von Jodphosphor wie vorher gebracht worden ist. Nach einer Weile wird die Mischung wieder auf dem Wasserbade erwärmt; dabei fand eine so starke Entwicklung von Jodwasserstoff statt, daß anzunehmen war, daß er sicher im großen Überschuß vorhanden war. Dieser Überschuß ist aber nötig, damit die Umwandlung sich vollständig vollzieht. Nachdem die Reaktion abgelaufen war, wurde die Mischung mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene ölige Produkt mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung filtriert. Die nach dem Abdunsten des Äthers erhaltene Säure stellt eine dicke, gelbe, ölige Flüssigkeit dar; sie ist leicht in Alkohol und Äther löslich.

Bei meinem Versuche wurde beinahe die theoretische Ausbeute erreicht. Die Jodbestimmung in der erhaltenen Säure gab folgende Zahlen:

0.6750 g Sbst.: 0.5825 g AgJ. — 0.4305 g Sbst.: 0.3730 g AgJ.

$C_{18}H_{34}J_2O_2$. Ber. J 47.88. Gef. J 46.62, 46.82.

Daraus folgt, daß die erhaltene Säure ihrer Zusammensetzung nach nicht der Jod-stearidinsäure entspricht, wie Claus und Hassenkampff gefunden haben, sondern der Dijod-stearinsäure.

Bei der Reduktion der Jod-stearidinsäure mittels Wasserstoff haben diese Autoren Stearinsäure erhalten; das läßt sich nur dadurch erklären, daß aus Mangel an Jodwasserstoff keine reine Jod-stearidinsäure gebildet war, sondern ein Gemisch von Dijodstearin- und Ricinoleinsäuren. Durch die Anwesenheit dieser letzteren war die Brom-Addition der Clausschen Säure verursacht worden. Das gegenseitige Verhältnis der Jodatome in der Dijodstearinsäure könnte dadurch ermittelt werden, daß man den Gehalt der Säure nach der Wasserstoff-Reduktion bestimmt.

Es wurden für die Reduktion 30 g Dijodstearinsäure genommen und in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub unter Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde die Lösung verdünnt, die ausgeschiedene feste Fettsäure in Gegenwart von Wasser umgeschmolzen und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Die gereinigte Säure schmolz bei 70–71°; die Analyse ihrer Salze gab folgende Werte:

Natriumsalz, gewonnen durch Sättigung der alkoholischen Lösung der Säure mit kohlensaurem Natrium unter Erwärmen.

0.3630 g Sbst.: 0.0810 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 7.51. Gef. Na 7.22.

Silbersalz, gewonnen durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat.

0.3520 g Sbst.: 0.0970 g Ag.

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{C}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 27.62. Gef. Ag 27.55.

Bariumsalz, gewonnen durch Fällung des Natriumsalzes mit BaCl_2 .

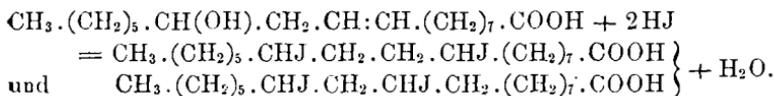
0.2560 g Sbst.: 0.0825 g BaSO_4 .

$(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 19.48. Gef. Ba 18.97.

Bei der Wasserstoff-Reduktion der Dijodstearinsäure erhält man also nur ein einziges Reaktionsprodukt, nämlich Stearinsäure. Aus dieser Tatsache folgt, daß die Halogenatome in der Dijodstearinsäure sich nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, denn dann würde bei Wasserstoff-Reduktion eine Abspaltung von Kohlenstoffatomen stattfinden, und es würde sich eine Oleinsäure bilden, wie es bei Dihalogensäuren gewöhnlich geschieht, wenn sie von isomeren Olein- oder Erucasäuren abstammen.

Dieser Umstand, wie auch die Angaben von Goldsobel und Kasansky sprechen dafür, daß die Ricinoleinsäure ein alkoholisches Hydroxyl neben dem zwölften Kohlenstoffatom enthält; die Doppelbindung befindet sich zwischen dem neunten und zehnten Kohlenstoffatom.

Wenn wir eine derartige Konstitution für die Ricinoleinsäure annehmen, dürfen wir auch voraussetzen, daß bei der Jodwasserstoff-Reduktion der Säure sich zwei isomere Dijodstearinsäuren bilden; eine von ihnen enthält die Halogene am neunten und zwölften, und die zweite am zehnten und zwölften Kohlenstoffatom. Die Bildungsweise der Säuren wird durch folgende Formeln erläutert:



Wie aus den Formeln ersichtlich ist, befinden sich die Jodatome nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen.

Einwirkung alkoholischen Kalis auf Dijod-stearinsäure.

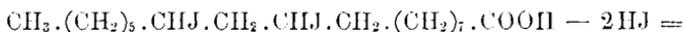
Ich hatte die Absicht, durch die Einwirkung von Ätzkalilösung auf Dijodstearinsäure, 2 Molekeln Jodwasserstoff abzuspalten und eine Säure darzustellen, welche ihrer Zusammensetzung nach der Linol-säure, $C_{18}H_{32}O_2$, gleich wäre.

Da aber die Abspaltung des Jodwasserstoffes aus zwei isomeren Säuren in verschiedenen Richtungen verlaufen könnte, so war auch die Bildung einiger isomerer Säuren mit der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$ möglich, welche sich von einander nur durch die Lage der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette unterscheiden. Aus Dijodstearinsäure mit Jodatomen am neunten und zwölften Kohlenstoffatom könnte man die Bildung von folgenden vier Isomeren erwarten:



1. $CH_3.(CH_2)_5.CH:CH.CH:CH.(CH_2)_7.COOH.$
2. $CH_3.(CH_2)_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CHI:CH.(CH_2)_6.COOH.$
3. $CH_3.(CH_2)_5.CH:CHI.CH_2.CH:CHI.(CH_2)_6.COOH.$
4. $CH_3.(CH_2)_4.CHI:CH.CH_2.CHI:CH.(CH_2)_7.COOH.$

Ebenso ist die Bildung von vier isomeren Säuren der Zusammen-
setzung $C_{18}H_{32}O_2$ auch aus der anderen Dijodstearinsäure möglich,
in welcher die Jodatome am zehnten und zwölften Kohlenstoffatom
haften:



5. $CH_3.(CH_2)_5.CH:C.CH.CH_2.(CH_2)_7.COOH.$
6. $CHI_3.(CH_2)_4.CHI:CH.CH_2.CH:CH.(CH_2)_7.COOH.$
7. $CH_3.(CH_2)_5.CH:CH.CH:CHI.(CH_2)_7.COOH.$
8. $CH_3.(CH_2)_4.CHI:CH.CHI:CH.CH_2.(CH_2)_7.COOH.$

Die Formeln 6 und 7 sind mit 4 und 1 identisch; der Theorie
nach können also nur sechs Isomere $C_{18}H_{32}O_2$ entstehen.

Zur Darstellung der Säure wurden 32 g Kalilauge und 100 g Alkohol
von 90% am Rückflußkühler aufgeköcht und dann durch einen Hahn-
trichter allmählich Dijodstearinsäure eingetropft. Darauf wurde die
Mischung noch einige Stunden erwärmt, der Alkohol abdestilliert, der
Rückstand mit Wasser versetzt und mit Salzsäure zerlegt. Aus der aus-
geschiedenen Fettsäure wurde das Bariumsalz dargestellt und letzteres
mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung des Salzes¹⁾ wird ab-
gedunstet und das Salz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die
Säure, welche aus dem Bariumsalz gewonnen war, erwies sich als
eine ölige Flüssigkeit von hellbrauner Farbe, sie wird schnell an der

¹⁾ Ein Teil des Bariumsalzes konnte nicht gelöst werden; aus diesem
Teile konnte man etwas Elaidinsäure abscheiden.

Luft dickflüssig. Beim längeren Stehen erhält sie eine solche Konsistenz, daß sie nicht mehr aus der umgekippten Schale fließt, dabei bleibt sie aber ganz durchsichtig. Darum ist die Reindarstellung der Säure ziemlich schwer, wie auch aus folgenden Analysen ersichtlich ist:

0.1320 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.1345 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₂. Ber. C 77.14, H 11.42.
Gef. » 75.27, 75.16, » 11.32, 11.19.

Nur durch folgendes Verfahren konnte ich Zahlen erhalten, welche sich der Theorie nähern.

Das Bariumsalz wurde in siedendem Alkohol gelöst; nach dem Abkühlen der Lösung war das Salz größtenteils ausgefallen. Diese Fällung zerlegt man durch Schütteln mit schwacher Salzsäure in Gegenwart von Äther; die freie Säure geht in den Äther über, und wird im Scheidetrichter abgetrennt, dann wird die ätherische Lösung filtriert. Nach dem Abdunsten des Äthers wird die Säure wieder filtriert und über Schwefelsäure im Vakuum während 12 Stunden gehalten. Die Verbrennung der Säure ergab Folgendes:

0.1665 g Sbst.: 0.4705 g CO₂, 0.1715 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₈H₃₂O₂. Ber. C 77.14, H 11.42.
Gef. » 77.06, 76.85, » 11.44, 11.75.

Aus diesen Analysen folgt, daß es bei der Darstellung der Säure notwendig ist, sorgfältig das Bariumsalz durch mehrere Krystallisationen aus Alkohol zu reinigen und möglichst den Luftzutritt zur Säure zu vermeiden, besonders bei höherer Temperatur.

Es wurden noch die Barium- und Silbersalze analysiert.

Für die Bariumbestimmung wurde ein kleiner Teil von der oben erwähnten Fällung in Gestalt eines feinen, grauen Pulvers genommen, mit Äther auf dem Filter gewaschen und in gleicher Weise, wie die Säure selbst, getrocknet.

0.1675 g Sbst.: 0.0550 g BaSO₄.

(C₁₈H₃₁O₂)₂Ba. Ber. Ba 19.71. Gef. Ba 19.33.

Das Silbersalz wurde durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wurde das Silbersalz auf die gleiche Weise wie das Bariumsalz getrocknet. Beim Aufbewahren wird das Salz rot.

0.5630 g Sbst.: 0.1550 g Ag.

C₁₈H₃₁O₂Ag. Ber. Ag 27.90. Gef. Ag 27.53.

Die Säure besitzt also nach den analytischen Befunden die Zusammensetzung einer Linolsäure. Um zu ermitteln, wie groß der ungesättigte Zustand der Säure ist, habe ich Brom zu der abgekühlten

Lösung der Säure in Essigsäure addiert. Das Reaktionsprodukt wurde bis zum folgenden Tage aufgehoben, Essigsäure und überschüssiges Brom durch Waschen mit Wasser entfernt; das Bromid wurde dann im Exsiccator getrocknet; dabei wurde eine schwache, aber stetige Bromwasserstoff-Entwicklung beobachtet.

0.4370 g Sbst.: 0.4685 g AgBr. — 0.3095 g Sbst.: 0.3265 g AgBr.

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 45.51, 44.87.

Dies Verfahren zur Darstellung einer Tetrabrom-stearinsäure erwies sich also als ungeeignet, denn die Verbindung zersetzte sich sehr leicht.

In einem anderen Versuche habe ich die Sättigung der Säure mit Brom in wasserfreier ätherischer Lösung vorgenommen; das Produkt wurde, nachdem der Äther an der Luft abgedunstet war, im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

Tetrabrom-stearinsäure ist eine sehr dicke, braunschwarze Flüssigkeit; sie wird in der Kälte nicht krystallinisch und erstarrt überhaupt nicht. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich unter Bromwasserstoff-Entwicklung.

0.3685 g Bromid 0.4600 g AgBr. — 0.3550 g Bromid 0.4440 g AgBr.

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.10, 53.21.

Die Säure hatte sich zuvor der Zusammensetzung nach als Linolsäure erwiesen; es war darum wichtig festzustellen, ob sie wirklich mit der Linolsäure identisch ist. Zu diesem Zwecke habe ich die Säure mit Kaliumpermanganat oxydiert, da bekanntlich Linolsäure bei dieser Reaktion sich in Tetraoxy-stearinsäure verwandelt.

Aber trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche ist es mir nicht gelungen Tetraoxystearinsäure zu erhalten. Gewöhnlich entstand bei allen Versuchen als Reaktionsprodukt eine braune, harzartige Masse, aus welcher ich nur Azelainsäure abscheiden konnte.

Aus meinen Oxydationsversuchen geht also hervor, daß die von mir dargestellte Säure als Isomeres der Linolsäure aufgefaßt werden muß.

Man kann auch in direkter Weise die Wasser-Abspaltung aus Ricinoleinsäure bewerkstelligen; nämlich durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink auf das Zinksalz der Ricinoleinsäure bei erhöhter Temperatur.

Man setzt zu dem geschmolzenen Zinksalz wasserfreies pulveriges Zinkchlorid hinzu und erwärmt das Gemisch 8 Stunden lang bis 180° unter stetigem Umrühren. Die erstarrte Masse wird mit schwacher Salzsäure bearbeitet und das abgeschiedene Öl mit Ätzkali verseift, damit etwa entstandenes Anhydrid zerlegt wird. Die reine Säure wurde wie oben aus dem

schüssigen Alkohol zu verjagen; dann schmilzt man die Masse auf dem Sandbade und läßt sie im Schmelzzustande längere Zeit verweilen. Die erkaltete Masse zerlegt man mit Salzsäure unter Erwärmen; das abgeschiedene Öl wird mit Kalilauge verseift, um event. gebildete anhydridartige Substanzen zu zerlegen, und schließlich behandelt man es wiederum mit Salzsäure. Dabei scheidet sich eine fette Substanz in Gestalt einer stark gefärbten, schwarzbraunen Flüssigkeit aus, welche in der Kälte nicht völlig erstarrt. Dieses Produkt enthielt eine solche Menge harziger Substanzen, daß es unmöglich war, es zu reinigen. Darum habe ich einen zweiten Versuch angestellt; dieselbe Menge diiodstearinsäuren Natriums wurde wie vorher in Alkohol gelöst und im Einschlußrohre mit überschüssigem Zinkoxyd einige Stunden lang bis 150° erhitzt; dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Salzsäure zerlegt. Um die gesuchten Verbindungen zu gewinnen, habe ich aus dem Reaktionsprodukte zuerst das Natriumsalz und aus diesem durch Fällung mit BaCl₂ das Bariumsalz dargestellt, letzteres getrocknet und mehrfach mit Äther extrahiert.

So konnte ein Teil des Bariumsalzes, welcher in Äther löslich war, abgetrennt werden. Dieses Produkt wollen wir als Produkt A bezeichnen; den im Äther unlöslichen Anteil des Bariumsalzes bezeichnen wir als Produkt B.

Produkt B wurde durch Behandeln des Bariumsalzes mit Salzsäure isoliert und mit Äther ausgezogen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther erhält man es in Gestalt glänzender Blättchen, welche bei 108—114° schmelzen. Der Schmelzpunkt schwankt, wie man sieht in ziemlich großen Grenzen, was für die Nichteinheitlichkeit des Produktes spricht.

Eine nachträgliche Reinigung konnte aber diese Schwankungen nicht aufheben; das Produkt wurde daher analysiert:

0.1210 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.1285 g H₂O. — 0.1025 g Sbst.: 0.2715 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₁₈H₃₁O₃. Ber. C 72.48, H 11.40.
Gef. » 72.12, 72.23, » 11.79, 11.59.

Diese Werte stimmen gut mit denen der Oxy-oleinsäure oder der isomeren Ketostearinsäure überein.

Dasselbe ergab sich bei der Analyse der Salze.

Das Natriumsalz wurde durch Sättigung der Säure mit Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung dargestellt. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen.

0.3955 g Sbst.: 0.0840 g Na₂SO₄.

C₁₈H₃₃O₃Na. Ber. Na 7.18. Gef. Na 6.87.

Das Bariumsalz erhält man durch Fällung des Natriumsalzes mit BaCl₂; ein krystallinisches weißes Pulver.

0.3670 g Sbst.: 0.1145 g BaSO₄.

(C₁₈H₃₃O₃)₂Ba. Ber. Ba 18.76. Gef. Ba 18.36.

Das Silbersalz bildet sich bei der Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Krystallinische Körnchen.

0.4395 g Sbst.: 0.1153 g Ag.

C₁₈H₃₃O₃Ag. Ber. Ag 26.66. Gef. Ag 26.23.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man die Vermutung aussprechen, daß Produkt B ein Gemisch darstellt von zwei isomeren Oxysäuren oder ein Gemisch von Oxysäure und einer ihr isomeren Ketosäure, CH₃·(CH₂)₅·CH₂·CH₂·CO·CH₂·(CH₂)₇·COOH, welche durch Umlagerung sich bilden konnte.

Für die erste Voraussetzung spricht aber die Tatsache, daß keine Ketoximsäuren gebildet werden, wenn man salzsaures Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali auf die Säure einwirken läßt.

Produkt B besteht also aus zwei isomeren Oxysäuren, welche zu den Glycidsäuren gehören und sich nur dadurch von einander unterscheiden, daß in der ersteren die Kohlenstoffatome 9 und 12 durch den Sauerstoff verbunden werden, in der zweiten dagegen das 10. und 12. Diese Konstitutionsunterschiede werden durch die verschiedenen Schmelzpunkte angezeigt; die Löslichkeiten der Säuren sind nicht die gleichen, liegen aber so nahe bei einander, daß die beiden Isomeren auf Grund ihrer Löslichkeit keinenfalls getrennt werden können.

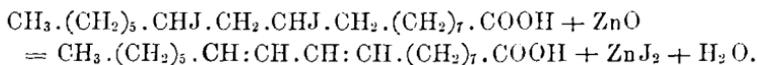
Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt beinahe 20 %.

Produkt A. Das im Äther gelöste Bariumsalz wurde in ätherischer Lösung mit Salzsäure zerlegt, die Säure scheidet sich dann in Gestalt eines gelben Öles ab. Das Bariumsalz dieser Säure zeigte den Bariumgehalt von 19.42 %. Da aber die Zahlen des Bariumgehalts für Olein- event. Linolsäure sehr nahe beisammen liegen, habe ich, um den Grad der Ungesättigtheit der Säure zu bestimmen, ein Bromid dargestellt, indem ich die ätherische Säurelösung mit Brom behandelte.

Es wurde soviel Brom genommen, daß zwei Moleküle desselben addiert werden konnten. Die Brombestimmung ergab einen Gehalt von 49.87 %, für Tetrabromstearinsäure müßte aber der Bromgehalt 53.33 % betragen, für Dibromstearinsäure 36.17 %.

Die erhaltenen Werte sprechen dafür, daß Produkt A hauptsächlich aus einer Säure mit zwei Doppelbindungen besteht (oder mit einer dreifachen Bindung), und daß ihm eine kleine Menge anderer Säuren beigemischt ist, welche bei der Zersetzung von Dijodstearinsäure gebildet wurden. Um eine Bildung von Säuren mit der Zusammensetzung der Linolsäure erklären zu können, muß man annehmen, daß bei der Einwirkung von Zinkoxyd auf die alkoholische

Lösung des diiodstearinsäuren Natriums nicht nur Substitution der Jodatome durch Sauerstoff stattfindet, sondern daß auch Abspaltung von Jodwasserstoff statthat:



Aus allen diesen Umsetzungen geht hervor, daß die Zinkoxyd-Einwirkung nur in den beiden oben erwähnten Richtungen verlaufen kann; für die Darstellung der Dioxystearinsäure auf diese Weise muß man aber ein anderes Reagens suchen, darum haben wir zunächst das Silberoxyd angewandt.

Einwirkung

von feuchtem Silberoxyd auf Dijodstearinsäure.

Zuerst habe ich frisch gefälltes, feuchtes Silberoxyd, zwei Teile Hydroxyd auf ein Molekül Dijodstearinsäure, genommen und unter beständigem Rühren allmählich 30 g Dijodstearinsäure zugesetzt; die Mischung wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet und dann mit siedender, schwacher Salzsäure zerlegt, was nur sehr schwierig vonstatten geht.

Das ausgeschiedene fettige Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben mit Ätzkali verseift und dann mit schwacher Schwefelsäure zerlegt; dabei scheidet sich ein Öl, welches in der Kälte erstarrt, ab. Aus der ätherischen Lösung dieses Öles fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach mehrfachen Umkrystallisationen aus Äther und Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 114—116° und Erstarrungspunkt 111—109° bildet.

Da ich aber bei meinem ersten Versuche nur ungenügende Mengen des Produkts erhalten hatte, so habe ich einen zweiten Versuch angestellt:

Ich habe feuchtes Silberoxyd in anderthalbfacher Menge genommen und nun 50 g Dijodstearinsäure hinzugesetzt; das Gemisch, eine breiartige Masse, habe ich auf dem Wasserbade vorgetrocknet und dann vorsichtig portionsweise auf dem Sandbade geschmolzen. Die erhaltenen Silbersalze wurden durch Kochen mit starker Kalilauge zerlegt, und die Fettsäure, welche als Kaliumsalz in Lösung geht, durch Filtration abgetrennt. Bei Einwirkung von Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung in der Kälte die Fettsäure aus als ein weißer flockiger Niederschlag (nicht aber in Gestalt eines Öles wie im ersten Versuch), welcher in Alkohol gut löslich, aber schwer löslich in Äthyläther und noch schwerer in Petroläther ist; Schmp. 115—116°; Erstarrungspunkt 111—109°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt gegen 25.6 %, die Löslichkeit in Alkohol bei 20° 2.65 %, in Äther 0.23 %.

0.1035 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1165 g Sbst.: 0.2904 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.35, H 11.39.
Gef. » 68.11, 67.98, » 11.48, 11.42.

Die etwa entsprechenden Resultate habe ich bei der Analyse der Silber-, Barium- und Natriumsalze gefunden.

Silbersalz, durch Fällung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gewonnen.
0.3395 g Sbst.: 0.0860 g Ag.

C₁₈H₃₅O₄Ag. Ber. Ag 25.53. Gef. Ag 25.33.

Bariumsalz, durch Fällung des Natriumsalzes mit Bariumchlorid dargestellt.

0.3240 g Sbst.: 0.0955 g BaSO₄.

(C₁₈H₃₅O₄)₂Ba. Ber. Ba 17.86. Gef. Ba 17.35.

Natriumsalz, durch Sättigen der Säure in alkoholischer Lösung mit kohlensaurem Natrium bereitet.

0.4575 g Sbst.: 0.0940 g Na₂SO₄.

C₁₈H₃₅O₄Na. Ber. Na 6.80. Gef. Na 6.64.

Um die Gegenwart von Hydroxylgruppen zu ermitteln, habe ich das Acetylderivat dargestellt durch Behandeln der Säure mit Essigsäureanhydrid in molekularen Mengen. Die Reaktion wurde durch 8-stündiges Erwärmen im Einschlußrohr bei 100° ausgeführt. Das erhaltene Produkt dampfte ich, nachdem die überschüssige Essigsäure entfernt war, auf dem Wasserbade ein: es bleibt hierbei ein dickes, durchsichtiges, etwas gelbliches Öl zurück. Um die Anzahl der Acetylradikale zu ermitteln, habe ich 0.7540 g des Produkts mit titrierter Kalilaugelösung (0.04637) verseift, indem ich zwei Stunden lang am Rückflußkühler die Lösung kochte. Überschüssige Kalilauge wurde mit titrierter Schwefelsäure (0.00541) und Phenolphthalein zurücktitriert. Um 0.7540 g Acetylderivat zu verseifen, waren 0.31591 g Kalilauge nötig, was 21.42 %, auf Acetylivate umgerechnet, entspricht. Das Acetylderivat der Dioxystearinsäure enthält 21.50 % Acetylradikale.

Nach Zerlegung des Diacetylderivats mit alkoholischer Kalilauge erhält man eine Dioxystearinsäure vom Schmp. 116—117° und Erstarrungspunkt 114—113°. Die Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppen in der Dioxystearinsäure konnte dadurch ermittelt werden, daß man sie mit Wasserstoff reduzierte und den Gehalt der Säure bestimmte. Zu Jodphosphor (30 g Jod und 3 g Phosphor) habe ich 3 g Dioxystearinsäure und 5 g konzentrierte Jodwasserstoffsäure hinzugesetzt. Das Gemisch wurde nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis kein Jodwasserstoff mehr sich entwickelte, und dann mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedene ölige Schicht wird mit Äther ausgezogen, der Äther verdunstet, der Rückstand in Eisessig gelöst, Zinkstaub hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Das Endprodukt der Reaktion wird in eine große Menge kochenden

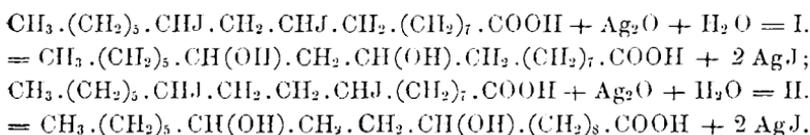
Wassers gegossen und die nach dem Erkalten abgeschiedene feste Fettsäure aus Alkohol umkrystallisiert; die gereinigte Säure schmolz bei 70—71°.

Die Analyse des Silbersalzes ergab Folgendes:

0.5860 g Sbst.: 0.1610 g Ag.

$C_{11}H_{35}O_2Ag$. Ber. Ag 27.62. Gef. Ag 27.47.

Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Dijodstearinsäure können zwei isomere Dioxystearinsäuren gebildet werden, eine mit der Hydroxylstellung am 10ten und 12ten, die zweite am 9ten und 12ten Kohlenstoffatom, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich ist:



Bei dieser Reaktion bekommt man aber nur die erste der oben beschriebenen Dioxystearinsäuren und nur eine geringe Menge eines fettigen, in der Kälte nicht erstarrenden Produktes

Dieses letztere könnte vielleicht eine esterartige Substanz sein, welche sich auf Kosten der Dioxystearinsäure gebildet hat und von Ätzkalilauge nur schwierig angegriffen wird; diese Substanz habe ich nun durch stärkere, alkoholische Ätzkalilösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß verseift, der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit schwacher Salzsäure zerlegt. Es hatte sich so ein Öl abgeschieden, welches in der Kälte nicht völlig erstarrte.

Das Produkt wird mit Ätznatron in Gegenwart von Phenolphthalein gesättigt und mit $BaCl_2$ gefällt. Das getrocknete Bariumsalz wird mit Äther ausgezogen: es löste sich dabei nur ein Teil des Salzes. Die freie Säure wurde wiederum abgeschieden und mit trockner, ätherischer Bromlösung gesättigt; es wurden auf ein Molekül der Säure zwei Moleküle Brom genommen, der Äther wird verdunstet und das Produkt über Schwefelsäure und Kalk im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

0.2880 g Bromür: 0.3455 g AgBr.

$C_{18}H_{32}Br_4O_2$. Ber. Br 53.33. Gef. Br 51.04.

Nach dem Analysenergebnisse besteht die Ausgangssubstanz hauptsächlich aus einer Säure, welche der Linsäure ähnlich ist, und einer kleinen Menge beigemengter Säuren, welche bei der Zersetzung der Dijodstearinsäure gebildet worden waren.

Daraus geht hervor, daß auch bei Einwirkung von feuchtem Silberoxyd neben dem Ersatz von Jod durch Hydroxyl eine Abspaltung von Jodwasserstoff erfolgen kann, wie oben beim Zinkoxyd angegeben.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinoleinsäure.

Ich hatte die Absicht, das Verhalten der Ricinoleinsäure zu Schwefelsäure, nämlich die Addition der letzteren an die Doppelbindungen der ersteren, zu untersuchen. Das Reaktionsprodukt wollte ich mit Wasser zerlegen und eine Dioxystearinsäure darstellen, analog der Reaktion von A. M. und K. M. Saytzeff bei der Oleinsäure; dabei wurde eine Oxystearinsäure erhalten.

Bei meinem ersten Versuche habe ich 50 g Ricinoleinsäure und 34 g Schwefelsäure 65° B.C. genommen, denn ich erwartete nicht nur eine Schwefelsäure-Addition an die Doppelbindung, sondern auch eine Schwefelsäureesterbildung auf Kosten des Hydroxyls. Die Reaktion wurde in folgender Weise ausgeführt: Schwefelsäure wurde zu der Ricinoleinsäure unter stetigem Umrühren mit dem Thermometer hinzutropft; es wurde dabei immer Sorge getragen, daß die Temperatur nicht über 0° steige. Die Mischung wurde in der Kälte bis zum nächsten Tage stehen gelassen und dann in eine große Menge eiskalten Wassers gegossen. An der Oberfläche scheidet sich eine Fettschicht ab. Die ganze Flüssigkeit wird nun in eine Schale übergeführt, etwas Salzsäure hinzugesetzt und so lange gekocht, bis das fettige Produkt gänzlich auf der Oberfläche schwimmt und die untere Flüssigkeit völlig durchsichtig erscheint. Die Fettsubstanz wurde in Gestalt einer dicken, klebrigen Masse vorsichtig mit Ätzkali geschmolzen und mit schwacher Schwefelsäure wieder zerlegt; es scheidet sich dabei ein grauer, flockiger Niederschlag ab, der bald zu einer festen Masse erstarrt. Diese wird in Äther gelöst; daraus fällt beim Stehen besonders in der Kälte ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus; er wird mehrfach aus Alkohol und Äther umkrystallisiert und stellt eine Säure mit dem Schmp. 92—97° dar. Diese Säure wird nochmals in siedendem Äther gelöst; nach dem Abkühlen fällt ein weißer, pulveriger Niederschlag aus. Letzterer wird durch Filtration von leichter löslichen Teilen der Säure getrennt. Die Operation wurde noch mehrere Male wiederholt; so war es endlich gelungen, das Produkt in zwei Teile zu trennen: der eine, welcher in Äther schwerer löslich war, schmolz bei 108—109° und erstarrte bei 93—90°; der zweite, in Äther leichter lösliche Teil schmolz bei 73—74° und erstarrte bei 60—55°.

Dieser Körper wurde noch weiter sorgfältig gereinigt durch mehrere Umkrystallisationen aus Alkohol und Äther und schließlich aus siedendem Wasser; von zahlreichen Analysen, welche ich ausgeführt habe, stimmten indessen nur zwei einigermaßen dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nach mit einer Oxyoleinsäure überein; das galt sowohl für den niedrig, als auch für den höher schmelzenden Anteil des Produktes.

0.1205 g Sbst.: 0.3190 g CO₂, 0.1295 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.1315 g H₂O.

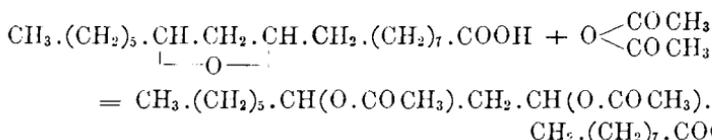
C₁₈H₃₄O₃. Bcr. C 72.48, H 11.40.
Gef. » 72.19, 72.25, » 11.93, 11.78.

Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Ricinoleinsäure war die Ausbeute an

festen Produkten eine geringe. Darum habe ich im folgenden Versuche einen Schwefelsäure-Überschuß genommen (auf 50 g Ricinoleinsäure 50 g Schwefelsäure), die Ausbeute war dabei in der Tat größer, nämlich gegen 30 %. Das krystallinische Reaktionsprodukt wird sorgfältig durch Krystallisation aus Äther und Alkohol gereinigt; aus dem in Äther schwerer löslichen Anteile der Säure, welcher bei 110—111° schmolz, gelang es endlich, eine kleine Menge der Säure mit Schmp. 115—116° und Erstarrungspunkt 104—102° zu isolieren; der übrige Teil schmolz bei 108—109° wie beim ersten Versuche.

Aus den Analysen kann gefolgert werden, daß die Produkte, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinoleinsäure erhalten werden, nichts anderes sind wie zwei isomere Glycidsäuren, welchen etwas Dioxystearinsäure beigemischt ist.

Bei näherer Untersuchung der erwähnten Oxyssäuren habe ich eine von ihnen, nämlich diejenige mit dem Schmp. 108—109° mit Essigsäureanhydrid behandelt, um zuerst eine Spaltung zu bewirken und dann Acetylradikale zu addieren. Bei dieser Reaktion könnte vielleicht das Diacetylderivat der Dioxystearinsäure entstehen:



Zur Darstellung eines solchen Esters habe ich 2 g Oxyssäure im Einschlußrohre bei 100° 8 Stunden mit einem kleinen Überschuß an Essigsäureanhydrid erwärmt (ich habe 2 g Anhydrid anstatt 1.3 g genommen). Die schwach gefärbte Flüssigkeit wurde nach Entfernen der überschüssigen Essigsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade in den Exsiccator gebracht, sie bildete dann krystallinische Häutchen. Beim Verbrennen des Esters ergab sich Folgendes:

0.1180 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₂₂H₄₀O₆. Ber. C 66.00, H 10.00.

Gef. » 68.18, » 10.73.

Sowohl die Analysenwerte, wie auch das geringe Krystallisationsvermögen der Substanz deuten auf eine Beimengung hin, welche unfähig ist, mit Essigsäureanhydrid in Reaktion zu treten. Verseift man den Ester mit alkoholischer Kalilauge und zerlegt dann mit schwacher Salzsäure, so erhält man eine Säure, welche in glänzenden Blättchen aus der alkoholischen Lösung krystallisiert und bei 115—116° schmilzt, d. h. denselben Schmelzpunkt hat, wie diejenige Säure, welche in geringer Menge aus dem Produkte vor der Esterherstellung abgesondert war.

0.1020 g Sbst.: 0.2550 g CO₂, 0.1070 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.35, H 11.39.

Gef. » 68.18, » 11.71.

Analyse des Silbersalzes:

0.3975 g Sbst.: 0.0995 g Ag.

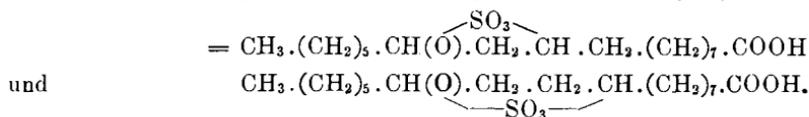
C₁₈H₃₅O₄. Ber. Ag 25.53. Gef. Ag 25.03.

Diese durch Krystallisation gewonnene Säure unterscheidet sich ebenso wie jene, welche durch Verseifung des Esters erhalten war, ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften nach gar nicht von der Dioxystearinsäure, welche ich früher bei der Einwirkung des Silberoxyds auf Dijodstearinsäure bekam.

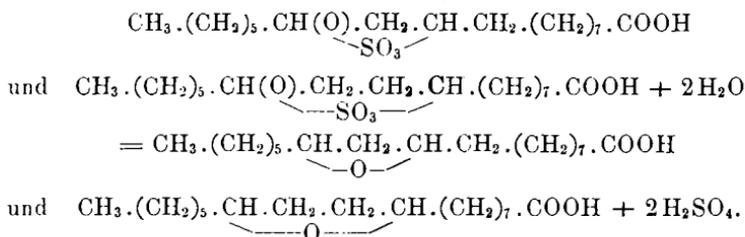
Das zweite Produkt mit dem Schmp. 73—74° verhält sich dem Essigsäureanhydrid gegenüber ganz anders. Nach achtstündigem Erwärmen habe ich eine tiefbraun gefärbte Flüssigkeit erhalten; nach dem Verseifen derselben mit alkoholischer Kalilauge und Zersetzen mit Salzsäure scheidet sich ein dickes, klebriges Öl ab, aber kein flockiger Niederschlag, wie im ersten Falle.

Die oben angeführten Tatsachen zeigen, daß Ricinoleinsäure bei Behandlung mit Schwefelsäure mehr zur Bildung der Glycidsäuren als der Dioxysäuren geneigt ist.

Das könnte so erklärt werden, daß das Schwefelsäure-Molekül an die Doppelbindung addiert wird und gleichzeitig einen Schwefelsäureester auf Kosten des Hydroxyls der Ricinoleinsäure bildet; Schwefelsäure kann aber in zweifacher Weise addiert werden, es sind also zwei isomere Sulfosäuren möglich:



Diese Säuren werden beim Kochen mit Wasser und der Verseifung mit Ätzkali in Schwefelsäure und Oxysäuren folgenderweise zersetzt:



Die erste von diesen Oxysäuren ist reaktionsfähiger; sie bildet eine Diacetylverbindung und verhält sich den Oxyden und Glycid-

