

# Untersuchungen über die Hanfölsäure.

(II. Abhandlung.)

Von **K. Hazura.**

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

Im XCIII. Bande dieser Berichte wurde der erste Theil einer von A. Bauer und mir durchgeführten Arbeit über die Hanfölsäure publicirt, welche Arbeit den Zweck hatte, die Natur der trocknenden Öle zu ergründen und eine Einsicht in die Constitution dieser interessanten Körpergruppe zu erlangen. Die Fortführung dieser Arbeit hat mir Herr Prof. A. Bauer übertragen.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Resultate der Einwirkung der Halogene auf die Hanfölsäure. Abgesehen davon, dass es von Interesse war, die bei dieser Reaction entstehenden Verbindungen kennen zu lernen, versprechen dieselben durch ihre Umsetzungen weitere Aufschlüsse über die Natur der Hanfölsäure, während die chemische Zusammensetzung dieser Derivate eine Controle der für diese Säure und ihre Oxydationsproducte aufgestellten Formel liefert.

## Einwirkung von Chlor.

Leitet man in die auf 0° C. gekühlte Lösung von Hanfölsäure in Eisessig so lange Chlor ein, als dasselbe noch absorbtirt wird, und lässt man dann den Eisessig verdunsten, so hinterbleibt ein chlorhaltiges, süßlich schmeckendes, dickflüssiges Öl. Da die Barytsalze des erhaltenen Säuregemisches in Äther vollständig löslich sind, so wurde auf die Aufarbeitung dieses Säuregemisches und die Isolirung der gechlorten Hanfölsäure verzichtet. Das erhaltene Reactionsproduct enthält keine ungesättigte Säure, da es aus der Hübl'schen Lösung kein Jod addirt.

### Einwirkung von Chlorjod.

In die alkoholische Lösung von Hanfölsäure wird solange Hübl'sche Jodlösung eingetragen, bis die Flüssigkeit durch Jod bleibend gefärbt bleibt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Jodkalium händigem Wasser versetzt und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung enthält nun das Additionsproduct von Chlorjod und Hanfölsäure und das überschüssige Jod. Letzteres wird durch Waschen der ätherischen Lösung mit unterschwefligsaures Natron händigem Wasser entfernt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Additionsproduct als ein braungefärbtes Öl, welches sich mit feuchtem Silberoxyd leicht umsetzt. Das Umsetzungsproduct ist ein dickflüssiges Öl, welches noch nicht weiter untersucht ist.

### Einwirkung von Brom.

#### I. Die Hanfölsäure in Eisessig gelöst.

##### a) Bei Kühlung mit Schnee und Salz.

In die, durch ein Gemisch von gleichen Theilen Schnee und Kochsalz gekühlte Lösung von 50 Grm. Hanfölsäure in 150 CC. Eisessig wurden tropfenweise und unter Umrühren der Lösung 21 CC. Brom zufließen gelassen, das herausfallende Bromproduct (28 Grm.) durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und aus Eisessig umkrystallisirt. Es schmilzt bei 114 — 115° C.

##### b) Bei Kühlung mit Schnee.

Arbeitet man in denselben Verhältnissen wie oben, kühlt aber nur mit Schnee, so erhält man aus 50 Grm. Hanfölsäure 30 Grm. eines festen Bromproductes, welches sich bis auf einen geringen um 170° C. schmelzenden Antheil leicht in kochendem Eisessig löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmilzt dieses Bromproduct bei 114 — 115° C.

##### c) Bei Kühlung mit Wasser von 8° C.

Behufs Darstellung grösserer Mengen des Bromproductes wurde in denselben Verhältnissen wie sub a) und b) gearbeitet jedoch nur mit Wasser von etwa 8° C. gekühlt. Während bei a) und b) keine Entwicklung von Bromwasserstoff zu bemerken ist, findet bei der Bromirung unter Kühlung mit Wasser zum Schlusse

der Einwirkung Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Aus 600 Grm. Hanfölsäure, welche in Partien von 50 Grm. mit je 21 CC. Brom behandelt wurden, erhält man 400 Grm. eines festen Bromproductes. Durch eine fractionirende Krystallisation aus Eisessig gelingt es, aus demselben zwei einheitliche Körper zu isoliren, von welchen einer, der in Eisessig leicht lösliche, das Hanfölsäuretetrabromid, das Additionsproduct von vier Atomen Brom zu einem Molecül Hanfölsäure darstellt, während der in Eisessig sehr schwer lösliche, das Dibromhanfölsäuretetrabromid, im Molecül vier Atome Brom addirt und zwei Atome Brom substituirt enthält. Aus den oben erwähnten 400 Grm. des Reactionsproductes wurden 240 Grm. Hanfölsäuretetrabromid und 62 Grm. Dibromhanfölsäuretetrabromid isolirt.

## II. Die Hanfölsäure in Äther gelöst.

Die Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung von Hanfölsäure verläuft ähnlich der sub I. c) beschriebenen. Nur sind die erhaltenen Reactionsproducte qualitativ schlechter.

## III. Die Hanfölsäure in Alkohol gelöst.

Lässt man 10 CC. Brom in die mit Wasser auf 8° C. gekühlte Lösung von 50 Grm. Hanfölsäure in 60 CC. Alkohol tropfenweise und unter Umrühren einfließen, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein rothbraun gefärbtes Öl, aus welchem sich beim Abkühlen ein fester Körper ausscheidet, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig bei 172° C. schmilzt. Dieser in der Menge von einem Gramm aus 50 Grm. Hanfölsäure erhaltene Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Dibromhanfölsäuretetrabromid.

### Hanfölsäuretetrabromid.

Dieser Körper schmilzt bei 114 — 115° C., ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol. Aus einer kaltgesättigten Lösung in Eisessig oder Alkohol krystallisirt das Hanfölsäuretetrabromid beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die unter dem Mikroskope angesehen, sich als aus zarten, zu Büscheln gruppirten Nadeln bestehend, erweisen. Aus

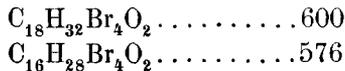
heissgesättigten Lösungen aus Eisessig fällt beim Abkühlen das Hanfölsäuretetrabromid in weissen Flocken heraus.

Die Analyse der lufttrockenen, aus Alkohol (I, II, III) und Eisessig (IV, V, VI) umkrystallisirten Hanfölsäuretetrabromids ergab folgende, auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	V	VI	Berechnet für	
							$C_{18}H_{32}Br_4O_2$	$C_{16}H_{28}Br_4O_2$
C	35·87	—	—	—	—	35·73	36·00	33·57
H	5·23	—	—	—	—	5·50	5·33	4·89
Br	—	—	53·58	53·44	53·14	—	53·33	55·94

Zur weiteren Controle wurde mit Hilfe der Säurezahl das Moleculargewicht des Hanfölsäuretetrabromids bestimmt.

Die Säurezahl wurde bestimmt zu 9·3, 9·2, daraus das Moleculargewicht gefunden zu 602, 609, berechnet für



Das Hanfölsäuretetrabromid addirt kein Jod aus der Hübl'schen Lösung, ist also eine gesättigte Säure.

### Salze des Hanfölsäuretetrabromids.

Zur Darstellung der Salze dieser Säure bildet das Ammoniumsalz den Ausgangspunkt. Dasselbe wird durch Auflösen des Hanfölsäuretetrabromids in möglichst wenig Salmiakgeist erhalten. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit neutralen Chloriden oder Nitraten, so erhält man, ausgenommen mit den Chloriden der Alkalien, flockige Niederschläge des betreffenden Metallsalzes des Hanfölsäuretetrabromids. Dieselben sind, die Alkalisalze ausgenommen, in Wasser unlöslich; auch unlöslich in Äther zum Unterschiede von den Salzen der Hanfölsäure, welche in Äther löslich sind.

### Dibromhanfölsäuretetrabromid.

Diese Säure ist in reinem Zustande weiss, schmilzt bei 177° C., ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, Chloroform und Benzol. Aus heiss gesättigten

Lösungen in Eisessig und Alkohol fällt sie beim Abkühlen in Flocken heraus. Aus Benzol erhält man sie in mikroskopisch kleinen Nadelchen.

Die Analyse des lufttrockenen, aus Eisessig wiederholt umkrystallisirten Dibromhanfölsäuretetrabromids ergibt folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	Berechnet für $C_{18}H_{30}Br_8O_2$	Berechnet für $C_{16}H_{26}Br_8O_2$
Br . . .	62·96	63·23	63·32	65·75

Das Dibromhanfölsäuretetrabromid addirt kein Jod aus der Hübl'schen Jodlösung, ist also gesättigt. Für Salze dieser Säure gilt dasselbe, wie für die Salze des Hanfölsäuretetrabromids.

### Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hanfölsäure-tetrabromid.

Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hanfölsäuretetrabromid wurde zu dem Zwecke unternommen, um das Brom durch Wasserstoff zu ersetzen und zu der, der Hanfölsäure entsprechenden gesättigten Fettsäure zu gelangen. Da Natriumamalgam in alkalischer Lösung, Zink in essigsaurer Lösung und Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung in derselben Weise auf das Hanfölsäuretetrabromid wirken, so will ich nur den mit Zinn und Salzsäure durchgeführten Versuch beschreiben.

17 Grm. Hanfölsäuretetrabromid wurden in 600 CC. Alkohol gelöst, mit 150 CC. rauchender Salzsäure versetzt und mit metallischem Zinn durch 36 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde dann sehr stark mit Wasser verdünnt, wobei sich eine Emulsion bildet. Die Flüssigkeit wurde mit Äther geschüttelt, wobei das die Emulsion bewirkende Öl in den Äther ging. Behufs Entfernung der im Äther gelösten Salzsäure und des Zinnchlorürs wurde die ätherische Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtrirt. Das nach dem Abdestilliren des Äthers hinterbleibende Öl (7 Grm.) gab die Jodzahl 146·5 und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	I	II	III	IV	Berechnet für $C_{18}H_{31}O_2C_2H_5$
Br . . .	0.43	0.54	—	—	0
C . . . .	—	—	77.35	77.42	77.92
H . . . .	—	—	11.82	11.89	11.69

Dieses Resultat zeigt, dass bei Einwirkung von Zinn- und Salzsäure auf das in Alkohol gelöste Hanfölsäuretetrabromid des Brom wohl eliminirt, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, sondern Hanfölsäure zurückgebildet wird. Da in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, so entstand der Äthyläther der Hanfölsäure, welchem die Jodzahl 165 entspricht. Die letzten Spuren von Brom waren nicht zu entfernen.

Durch Verseifen des erhaltenen Äthers mit alkoholischem Kali, Fällung mit Chlorbarium, Trennung der erhaltenen Barytsalze mit Äther wurde wohl die freie Hanfölsäure abgeschieden. Die Analyse derselben gab aber kein befriedigendes Resultat, da sich die Säure beim Aufarbeiten oxydirt, wie dies ihre zu 155 gefundene Jodzahl beweist. Die für  $C_{18}H_{32}O_2$  berechnete Jodzahl ist: 181.5.

Dass aber wirklich Hanfölsäure vorlag, wurde durch einen Oxydationsversuch bewiesen, bei welchem Sativinsäure erhalten wurde.

Über das Verhalten des Hanfölsäuretetrabromids zu feuchtem Silberoxyd, alkoholischem Kali, will ich nichts berichten, da die diesbezüglichen Versuche noch nicht endgiltig abgeschlossen sind.

### Sativinsäure.

Die Analyse der bromirten Hanfölsäure gibt Zahlen, welche nicht für die Formeln  $C_{16}H_{28}Br_4O_2$  und  $C_{16}H_{26}Br_6O_2$ , sondern für die Formeln  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  und  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$  stimmen. Die letzteren verlangen mit gebieterischer Nothwendigkeit für die Hanfölsäure die Formel  $C_{18}H_{32}O_2$ , statt der bisher zu  $C_{16}H_{28}O_2$  angenommenen.

Mit dieser Formel wäre die Formel  $C_{32}H_{62}O_{11}$  für Sativinsäure nur dann in Einklang zu bringen, wenn bei der Oxydation der Hanfölsäure zu Sativinsäure Kohlenstoffabspaltung eingetreten wäre. Dass dies aber nicht der Fall ist, zeigen die mit Jodwasserstoff und Sativinsäure angestellten Reductionsversuche. Obwohl

die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht endgiltig abgeschlossen sind, so zeigen sie doch deutlich, dass durch Reduction der Sativinsäure mit Jodwasserstoff eine jodirte Fettsäure entsteht, welche sich mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung zu einer bei  $69.5^{\circ}$  —  $70.5^{\circ}$  C. schmelzenden Fettsäure mit der Säurezahl  $20.3$  (daraus das Moleculargewicht  $276$ ) umsetzt, die also mit Stearinsäure identisch ist.

Um grössere Mengen Sativinsäure zu erhalten, wurden  $2$  Kgr. Hanfölsäure in üblicher Weise oxydirt, und das erhaltene Oxydationsproduct in folgender Weise aufgearbeitet.

Es wurde in das Kalisalz verwandelt, dieses durch Fällung mit Chlorbarium in das Barytsalz umgesetzt und die erhaltenen Barytsalze wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht, um auch die letzten Spuren des Barytsalzes der Azelaänsäure zu entfernen. Der im Wasser unlösliche Theil wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisirt. Dieselbe zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt von  $161^{\circ}$  C. und gab unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet folgende auf Percente bezogenen Zahlenresultate:

	I	II	III	Berechnet für $\underline{C_{18}H_{36}O_6}$
C . . .	$61.82$	$61.86$	$61.85$	$62.07$
H . . .	$10.34$	$10.18$	$10.60$	$10.34$

Die Säurezahl dieser bei  $161^{\circ}$  C. schmelzenden Säure wurde zu  $16.34$  und  $16.32$  bestimmt und daraus gefunden:

	Berechnet für		
	$\frac{1}{2}(C_{32}H_{62}O_{11})$	$\underline{C_{18}H_{36}O_6}$	
Moleculargewicht	$342.7$ und $343.1$	$315$	$348$

Für die Sativinsäure ist daher die Formel  $C_{18}H_{36}O_6$  anzunehmen.

Zwei Atome Sauerstoff gehören der schon in der Hanfölsäure vorhandenen Carboxylgruppe an, die übrigen vier Atome Sauerstoff können nur in den vier in der Sativinsäure anzunehmenden Hydroxylgruppen vorhanden sein.

Die Untersuchung der Acetylsativinsäure zeigt nun zweifellos, dass die Sativinsäure vier Hydroxylgruppen enthält und als Tetraoxystearinsäure  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$  aufzufassen ist.

### Acetylsativinsäure.

Zehn Gramme aus Wasser umkrystallisirter Sativinsäure wurden in einem mit Rückflussrohr versehenen Kolben mit 50 Grm. Essigsäureanhydrid eine Stunde hindurch erhitzt, das Reactionsproduct in ein mit Wasser gefülltes Becherglas gegossen und unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers so lange ausgekocht, als noch Essigsäure in den entweichenden Wasserdämpfen nachzuweisen war. Behufs Vermeidung des Stossens geschah das Auskochen in einem Kohlensäurestrom, welcher durch ein Kapillarrohr in das Wasser geleitet wurde.

Das nach dem Auskochen mit Wasser zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt, der Äther abgedunstet und das Acetylproduct unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe gab bei der Analyse folgende auf Percente bezogene Zahlenresultate:

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$
C . . . 59·26	60·46 <sup>1</sup>
H . . . 8·42	8·52

Dieses Product, welches als Acetylsativinsäure anzusprechen ist, stellt ein lichtgelb gefärbtes dickflüssiges Öl dar, welches selbst nach wochenlangem Stehen unter der Luftpumpe nicht erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform.

Die Elementaranalyse erlaubt keinen Schluss auf die Anzahl der Acetylgruppen in der Acetylsativinsäure, da die percentische Zusammensetzung für  $C_{18}H_{32}O_3(O.C_2H_3O)_3$ ,  $C_{18}H_{32}O_2(O.C_2H_3O)_4$  nur in den Zehnteln von Percenten differirt.

Mit Sicherheit lässt sich jedoch die Anzahl der Acetylgruppen *a)* nach der exacten Methode von Benedict und Ulzer<sup>2</sup>, und *b)* durch Bestimmung der aus einer gewogenen Menge Acetylsativinsäure abgeschiedenen Sativinsäure bestimmen.

<sup>1</sup> Die ziemlich schlecht stimmenden Resultate waren nicht überraschend, da es nicht möglich war, das Acetylproduct weiter zu reinigen.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie 1887, pag. 41.

a) Die Säurezahl wurde gefunden zu:  $10 \cdot 8$ ,  $11 \cdot 4$   
 die Verseifungszahl zu:  $52 \cdot 1$ ,  $51 \cdot 5$

Das Verhältniss von Säurezahl zu Verseifungszahl ist  $1 : 5$ .

b) Eine gewogene Menge Acetylsativinsäure wurde mit alkoholischem Kali verseift, das überschüssige Alkali mit Salzsäure genau neutralisirt, der Alkohol von den gebildeten Kalisalzen abdestillirt, die zurückbleibenden Kalisalze in Wasser gelöst, und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Die herausgefallene Sativinsäure wurde auf ein tarirtes Filter gebracht, auf demselben bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet und gewogen. Die Analyse ergab, dass die Acetylsativinsäure enthält an

	Berechnet für	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$
Sativinsäure. . . $64 \cdot 29\%$	$67 \cdot 44\%$	$73 \cdot 42$

Die Acetylsativinsäure enthält demnach vier Acetoxygruppen, die Sativinsäure demnach vier Hydroxygruppen und ist als eine Tetraacetoxy-stearinsäure anzusehen.

Die in dieser Abhandlung dargelegten Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die Hanfölsäure gibt durch Addition von vier Atomen Brom das Hanfölsäure-tetrabromid, aus welchem wahrscheinlich durch weitergehende Bromirung das Dibromhanfölsäure-tetrabromid entsteht.

2. Die bei der Analyse dieser Producte erhaltenen Zahlen verlangen für die Hanfölsäure die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .

3. Die durch Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumhyper-manganat in alkalischer Lösung entstehende Sativinsäure ist als eine Tetraoxyfettsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2(\text{OH})_4$ , höchst wahrscheinlich Tetraoxystearinsäure anzusehen.