

Über trocknende Ölsäuren

(VII. Abhandlung)

von

K. Hazura und A. Grüssner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren hat der eine von uns mitgetheilt, dass er bei der Oxydation der flüssigen Fettsäure des schwach trocknenden Ricinusöls eine Trioxystearinsäure erhalten hat. Da es sich aber als nothwendig herausstellte, zuerst die Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Leinöls, Hanföls, Mohnöls, Nussöls und Cottonöls zu Ende zu führen, wurden damals die Untersuchungen über das Ricinusöl sistirt und konnten erst jetzt wieder aufgenommen werden.

Die Resultate unserer Untersuchungen erlauben wir uns in dieser Abhandlung mitzutheilen.

Darstellung der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls.

Je 200 *g* Ricinusöl wurden mit einer Lösung von 50 *g* Ätzkali in $\frac{1}{2}$ *l* 50% Weingeist so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in Wasser löste. Die erhaltene Kaliseife wurde in 4 *l* Wasser eingetragen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Das abfiltrirte Bleisalz wurde, nachdem es lufttrocken geworden war, mit Äther extrahirt, die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, vom Bleisulfat abfiltrirt und mit Wasser so lange ausgeschüttelt, bis die Waschwässer nur mehr schwach

sauer reagirten. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb die flüssige Fettsäure des Ricinusöls als dickflüssiges Öl.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde unter den in der VI. Abhandlung¹ angegebenen Verhältnissen durchgeführt. Das aus dem alkalischen Filtrat von Manganhyperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Oxydationsproduct A+B wurde abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Es wurde in der Ausbeute von 65 g aus 100 g Ricinusölsäure erhalten.

Um zu entscheiden, ob dasselbe ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge zweier oder mehrerer Oxyfettsäuren sei, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Je 60 g des Oxydationsproductes wurden zuerst mit 2½ l, dann noch mit 1½ l kalten Äthers extrahirt, wobei 18 g ungelöst blieben. Diesen in Äther unlöslichen Antheil wollen wir A, die in den beiden ätherischen Auszügen enthaltenen Antheile wollen wir B_I und B_{II} nennen.

A wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann, nachdem er lufttrocken geworden, den Schmelzpunkt 139—141° C. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden jede für sich bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand wieder aus Alkohol umkrystallisirt. Die beiden so erhaltenen Krystallisationen schmolzen bei 140—142° C.

A ist also ein einheitliches Product.

Die ätherische Lösung von B_I hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein halbfestes, gelblich gefärbtes Product, welches allem Anscheine nach noch unoxydirte Ricinusölsäure enthielt. Dasselbe wurde zweimal aus Weingeist umkrystallisirt und in das Barytsalz verwandelt, welches nun mit Wasser ausgekocht wurde.

Der in Wasser unlösliche Antheil des Barytsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure aus

¹ Diese Berichte, 1888, S. 198.

Weingeist umkrystallisirt. Die so erhaltene Krystallisation schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 118—119° C. Sie löste sich aber bei der Extraction mit einem Liter Äther bis auf einen sehr geringen, bei 140—142° C. schmelzenden Rückstand auf. Der in Äther lösliche Antheil dieser Krystallisation schmolz bei 110—111° C.

Der in Wasser lösliche Antheil des Barytsalzes von B_I gab nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 110—111° C. lag.

Die ätherische Lösung von B_{II} hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein rein weisses Product, welches bei 110—111° C. schmolz.

Aus dem soeben Mitgetheilten ist zu ersehen, dass das Oxydationsproduct A+B kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Säuren ist. Die eine, bei 140—142° C. schmelzende ist in Äther fast unlöslich, während die andere, bei 110—111° C. schmelzende Säure sich in Äther ziemlich leicht löst. Um eine Trennung beider zu bewirken, genügt es nach unseren Erfahrungen, 60g des Säuregemisches mit vier Litern kalten Äthers zu digeriren.

Untersuchung der bei 140—142° C. schmelzenden Säure.

Sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, Äther und kaltem Alkohol; ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Chloroform ist sie unlöslich.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 120° C. nicht an Gewicht verlieren, also kein Krystallwasser enthalten.

Bei der Analyse gab die lufttrockene Säure folgende Zahlen:

- I. 0.2550 g Substanz gaben 0.6074 g Kohlensäure und 0.2491 g Wasser.

- II. 0·2916 g Substanz gaben 0·6892 g Kohlensäure und 0·2792 g Wasser.
 III. 0·2710 g Substanz gaben 0·6440 g Kohlensäure und 0·2632 g Wasser.

In 100 Theilen:		
I	II	III
C 64·96	64·46	64·81
H 10·85	10·64	10·79.

Die Säurezahl wurde zu 170·7 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine einbasische Fettsäure vorliegt, das Moleculargewicht 328·1 berechnet.

Da nun die empirische Zusammensetzung der flüssigen Fettsäure des Ricinusöls zu $C_{18}H_{34}O_3$ angenommen wird, so war bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Trioxfettsäure mit dem Kern C_{18} zu erwarten. Thatsächlich stimmen die gefundenen Zahlenwerthe mit den für die Säure $C_{18}H_{36}O_5$ berechneten überein.

Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_5$
C 64·74	65·06
H 10·76	10·84.

Die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen wurde nach der Methode von Benedikt¹ und Ulzer vorgenommen.

Die acetylrte Säure bildet einen farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Syrup. Ihre Säurezahl wurde zu 112·3, ihre Verseifungszahl zu 483·3 gefunden. Da das Verhältniss beider rund 1:4 ist, so enthält die bei 140—142°C. schmelzende Säure neben einer Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxylgruppen.

Um zu entscheiden, welcher gesättigten Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$ sie entstammt, wurde sie mit nascirendem Jodwasserstoff reducirt. Abgesehen davon, dass wir auf 10g der Säure 80g Jod verwendeten, wurde die Operation in der, bei der Reduction der Sativinsäure² geschilderten Weise durchgeführt. Es resultirte eine

¹ Diese Berichte, 1887, S. 42.

² Diese Berichte, 1888, S. 188.

Säure, welche bei 69—70° C. schmolz, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Stearinsäure zeigte und bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gab:

0·2412g Substanz gaben 0·6668g Kohlensäure und 0·2658g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$
C . . .	75·39	76·05
H . . .	12·24	12·68.

Diese Zahlenwerthe stimmen genügend mit den für $C_{18}H_{36}O_2$ berechneten überein. Die analysirte Säure enthält wohl noch geringe Mengen von Oxyfettsäuren, daher die etwas niedrigen Zahlen.

Die bei 140—142° C. schmelzende Säure ist demnach als eine Trioxystearinsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$ aufzufassen.

Salze der Trioxystearinsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden durch Absättigen der weingeistigen Lösungen der Trioxystearinsäure mit dem entsprechenden Alkali, Eindampfen zur Trockene und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten.

Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben in mikroskopisch kleinen Nadeln. Das lufttrockene Salz verlor beim Trocknen bei 100° C. als auch 120° C. nichts an Gewicht, ist daher krystallwasserfrei. Bei der Analyse gab es folgende Zahlenwerthe.

0·4548g Substanz gaben 0·1049g schwefelsaures Kali.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_5K$
K . . .	10·35	10·54.

Das Natronsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus mit einem halben Molekül Wasser in mikroskopisch kleinen Nadeln. Beim Trocknen bei 120° C. verloren

0·27064 *g* Substanz 0·0638 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
Gefunden	$C_{18}H_{35}O_5 \cdot Na + \frac{1}{2} aq$
H ₂ O . . . 2·35	2·47

Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind in Wasser entweder schwer löslich oder vollkommen unlöslich. Sie werden durch Fällung von Lösungen der Alkalisalze mit einem löslichen neutralen Salze des entsprechenden Metalles erhalten.

Untersuchung der bei 110—111° C. schmelzenden Säure.

Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Säure gab, nachdem sie über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Zahlenwerthe:

- I. 0·2831 *g* Substanz gaben 0·6712 *g* Kohlensäure und 0·2748 *g* Wasser.
 II. 0·2940 *g* Substanz gaben 0·7013 *g* Kohlensäure und 0·2856 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	64·65	65·05
H	10·78	10·79.

Die Säurezahl wurde zu 169·5 gefunden und daraus, unter der Voraussetzung, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, das Moleculargewicht 660·8 berechnet. Da nun die Ricinusölsäure selbst das Moleculargewicht 298 hat, und ferner die Säurezahl, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der bei 110—111° C. schmelzenden Säure mit den für eine Trioxystearinsäure berechneten Werthen übereinstimmen, so müssen wir annehmen, dass in dieser Säure eine Isomere der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure vorliegt. Diese Annahme wurde durch die Untersuchung der acetylirten Säure und die Ergebnisse der Reduction mit Jodwasserstoff bestätigt.

Die durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylsäure hatte dieselben physikalischen Eigenschaften, wie die Acetyltrioxystearinsäure. Ihre Säurezahl wurde zu 114·6, ihre Verseifungszahl zu 483·0 gefunden. Da nun das Verhältniss beider Zahlen rund 1:4 ist, so müssen wir in der bei 110—111° C. schmelzenden Säure neben einer Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxylgruppen annehmen.

Claus¹ hat bei der Behandlung der Ricinusölsäure mit Jodwasserstoff Stearinsäure erhalten. Dieselbe Säure erhielten wir auch durch Reduction der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure.

Es war daher nicht unmöglich, dass bei der Reduction der bei 110—111° C. schmelzenden Säure eine der Stearinsäure isomere Fettsäure entstehen werde.

Die Reduction, welche ebenso wie jene der Trioxystearinsäure durchgeführt wurde, ergab jedoch eine bei 68—69° C. schmelzende Säure, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlenwerthe gab:

0·25195g Substanz gaben 0·7016g Kohlensäure und 0·2837g Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechne für $C_{18}H_{36}O_2$
C . . . 75·95	76·05
H . . . 12·51	12·68.

Da auch die übrigen physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Reductionsproductes mit jenen der Stearinsäure übereinstimmten, so unterliegt die Identität desselben mit der Stearinsäure keinem Zweifel.

Zufolge der erhaltenen Resultate ist also die bei 110—111° C. schmelzende Säure mit der bei 140—142° C. schmelzenden Trioxystearinsäure isomer und wir wollen sie Isotrioxystearinsäure nennen.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 9, S. 1917.

Wodurch die Isomerie dieser beiden Säuren bedingt wird, können wir vorläufig nicht entscheiden. Da aber beide Säuren sich zu Stearinsäure reduciren lassen, so ist wohl anzunehmen, dass die Anordnung der Kohlenstoffkette in ihren Molekülen dieselbe ist. Die Ursache der Isomerie kann daher nur durch die verschiedene Stellung der alkoholischen Hydroxylgruppen gegen die Carboxylgruppe bedingt sein.

Die Isotrioxystearinsäure schmilzt bei 110—111° C., ist in kaltem Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Aus Wasser krystallisirt sie in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Salze der Isotrioxystearinsäure.

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden ebenso dargestellt, wie jene der Trioxystearinsäure. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in mikroskopisch kleinen Nadeln. Das Natronsalz ist zum Unterschiede von jenem der Trioxystearinsäure auch sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus demselben mit einem Molekül Krystallwasser in mikroskopisch kleinen, rhombischen Prismen. Die Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und werden ebenso erhalten, wie jene der Trioxystearinsäure.

Das von der Schwefelsäurefällung A+B erhaltene Filtrat wurde mit Ätzkali neutralisirt und je 2l desselben auf 200 cm³ eingedampft. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine feste Säure heraus, welche sich durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit entziehen liess. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 107° C. schmolzen. Ihre Säurezahl wurde zu 597·5 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine zweibasische Fettsäure vorliegt, das Molekulargewicht zu 187·5 berechnet.

Diese Bestimmungen genügen, um zu erweisen, dass die erhaltene Säure mit Azelaänsäure C₉H₁₆O₄ identisch ist.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls entstehen die bei 140—142° C. schmelzende Trioxystearinsäure und die bei 110—111° C. schmelzende Isotrioxystearinsäure, und zwar auf einen Theil der ersteren zwei Theile der letzteren. Ferner entsteht neben anderen niederen Fettsäuren auch Azelaänsäure.

2. Daraus folgt bei Zugrundelegung der Regel¹ für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Ricinusöls kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ ist, von welchen die eine zur Bildung von Trioxystearinsäure, die zweite zur Bildung von Isotrioxystearinsäure Anlass gibt. Erstere wollen wir Ricinolsäure, letztere Ricinisolsäure nennen. Das Mengenverhältniss der beiden Säuren ist mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen der beiden Oxyfettsäuren 1 : 2 anzunehmen.

3. Da bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls keine Dioxystearinsäure erhalten wurde, so ist das Vorkommen von Olein im Ricinusöl ausgeschlossen. Es ist von den bis jetzt untersuchten trocknenden Ölen das einzige, in welchem dieses Glycerid nicht vorkommt.

Die Ursache der Isomerie der Ricinolsäure und Ricinisolsäure kann bedingt sein durch die verschiedene Lage der doppelten Bindung gegenüber der Carboxylgruppe oder durch die verschiedene Lage der alkoholischen Hydroxylgruppe gegenüber der Carboxylgruppe bei derselben Lage der doppelten Bindung, oder es können beide Ursachen die Isomerie bedingen.

Die flüssigen Fettsäuren des Ricinusöls waren schon öfter Gegenstand chemischer Forschung, und es sind aus ihnen eine Reihe von Umsetzungs- und Zersetzungsproducten dargestellt worden.

¹ Diese Berichte, 1887, S. 269.

Da nun die Annahme, dass die Ricinusölsäure ein einheitlicher Körper sei, aufgegeben werden muss, so wird es wohl nothwendig sein, zu untersuchen, welcher der beiden Säuren die einzelnen beschriebenen Producte entstammen. Vor Allem wäre zu entscheiden, ob beide Säuren die Elaïdinreaction¹ geben und welche von ihnen bei der Destillation im luftverdünnten Raume die Undecylensäure² gibt. Versuche, welche sich mit der Lösung dieser Fragen beschäftigen, sind bereits im Gange.

Auch erlauben wir uns zum Schlusse zu bemerken, dass wir uns das Studium der beiden Trioxystearinsäuren vorbehalten.

¹ Playfair, Annalen d. Chemie, Bd. 60, S. 322.

² Krafft, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 10, S. 2035.