

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

(III. Abhandlung)

von

A. Grüssner und K. Hazura.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. April 1889.)

Um weitere Beweise für die Richtigkeit der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat¹ zu erhalten, haben wir Versuche mit Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Ricinelaidsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)$ angestellt und erlauben uns, in dieser Abhandlung über die erhaltenen Resultate zu berichten.

Oxydation der Brassidinsäure.

Die Brassidinsäure stellten wir durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ folgendermassen dar:

In geschmolzene Erucasäure, welche mit verdünnter Salpetersäure versetzt war, wurde nach und nach Natriumnitrit eingetragen und das erhaltene Product einigemal im Wasser umgeschmolzen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Da uns einige Vorversuche lehrten, dass die Oxydation alkalischer Lösungen von Brassidinsäure durch Lösungen von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr unvollständig ist, so haben wir uns genöthigt gesehen, bei Temperaturen von $80^\circ C.$ zu oxydiren. Sonst wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, wie bei der Oxydation der Erucasäure.

¹ Monatshefte für Chemie 1887. S. 260.

² Monatshefte für Chemie 1888. S. 947.

Nur unterliessen wir den Zusatz von schwefeliger Säure, da bei der Oxydation der Brassidinsäure keine Gefahr vorhanden war, dass die Oxydation zu weit gehen würde, wie wir dies bei Eruca-säure erfahren hatten. Aus 20 g Brassidinsäure erhielten wir 15 g eines in Wasser schwer löslichen Oxydationsproductes, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 98 bis 99° C. hatte und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

- I. 0·2183 g Substanz gaben 0·5654 g Kohlensäure und 0·2335 g Wasser, entsprechend 0·1542 g Kohlenstoff und 0·02594 g Wasserstoff.
- II. 0·2279 g Substanz gaben 0·5892 g Kohlensäure und 0·2441 g Wasser, entsprechend 0·1607 g Kohlenstoff und 0·02712 g Wasserstoff.

In 100 Theilen:		Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
I.	II.	
C. 70·64	70·55	70·97
H. 11·88	11·90	11·83

Die Säurezahl wurde zu 152·0 gefunden und daraus das Molekulargewicht von 368·4 berechnet.

Auch diese Zahl stimmt für eine Säure der Zusammensetzung $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, welche das Molekulargewicht von 372 hat.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Brassidinsäure aus alkalischen Lösungen von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen addirt und eine gesättigte Dioxyfettsäure gibt, welcher wir den Namen Isodioxybehensäure beilegen wollen.

Eigenschaften der Isodioxybehensäure.

Die Isodioxybehensäure schmilzt bei 98 bis 99° C., ist unlöslich im Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Ather und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, Eisessig und Toluol, leicht löslich in heissem Alkohol. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln.

Ihre Alkalisalze sind leicht zu erhalten, wenn man die Lösung der Säure mit Alkali genau neutralisirt, zur Trockene

eindampft und das erhaltene Salz aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirt. Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus dem Kalisalze kann man durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit löslichen, neutralen Salzen die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle als flockige, im Wasser unlösliche Niederschläge erhalten.

Oxydation der Ricinelaïdinsäure.

Behufs Darstellung der Ricinelaïdinsäure wurde reine Ricinusölsäure mit wenig Salpetersäure versetzt und in diese Mischung unter Erwärmen 10 Minuten hindurch salpetrige Säure eingeleitet. Das erhaltene Reactionsproduct wurde dann in kaltes Wasser eingestellt und aus Alkohol umkrystallisirt.

12g der so dargestellten, reinen Ricinelaïdinsäure wurden unter den gewöhnlichen Verhältnissen bei Zimmertemperatur in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sie gaben bei der üblichen Anfarbeitung 9g eines in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gab das Oxydationsproduct bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0.2210g Substanz gaben 0.5225g Kohlensäure und 0.2178g Wasser, entsprechend 0.1425g Kohlenstoff und 0.0242g Wasserstoff.

II. 0.2582g Substanz gaben 0.6100g Kohlensäure und 0.2560g Wasser, entsprechend 0.1664g Kohlenstoff und 0.02844g Wasserstoff.

In 100 Theilen:		Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$
I.	II.	
C. 64.85	64.73	65.06
H. 10.95	11.07	10.84

Demnach addirt die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen unter Bildung einer Trioxystearinsäure, welche mit den beiden Trioxystearinsäuren, die wir seinerzeit¹ bei der

¹ Monatshefte für Chemie 1888. S. 475.

Oxydation der Ricinusölsäure erhalten haben, isomer ist. Wir wollen ihr den Namen β -Isotrioxydstearinsäure beilegen, während wir die bei 110 bis 111° C. schmelzende Isotrioxystearinsäure von nun an als α -Isotrioxystearinsäure ansprechen wollen.

Eigenschaften der β -Isotrioxystearinsäure.

Sie schmilzt bei 114 bis 115° C., ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und Petroleumäther, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Benzol. Aus letzterem krystallisirt sie in rhombischen, an den Ecken gewöhnlichen abgestumpften Prismen. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt die β -Isotrioxystearinsäure in langen Nadeln, welche aber denselben Habitus besitzen, wie die aus Benzol erhaltenen Prismen. Aus verdünntem Alkohol kann man die Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die sich unter dem Mikroskope aus rhombischen Prismen, mit abgestumpften Ecken bestehend erweisen.

Was die Salze dieser Säure betrifft, so gilt für dieselben im wesentlichen dasselbe, wie für die Salze der Isodioxybehensäure. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden, die übrigen Salze werden aus den Alkalisalzen durch Fällung mit löslichen Salzen als amorphe Niederschläge erhalten.

Wenn wir die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate überblicken, so ergibt sich, dass die Brassidinsäure und Ricinelaïdinsäure bei Oxydation mit Kaliumpermanganat der Regel folgen, welche der eine von uns vor etwa zwei Jahren aufgestellt hat. Diese beiden Säuren reihen sich in dieser Beziehung an die Ölsäure, Linolsäure, die beiden Linolensäuren, die Undecylensäure, Erucaensäure und die Ricinusölsäure an.

Über weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Säuren hoffen wir in Bälde berichten zu können.
