

Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus der Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure

(Vorläufige Mittheilung)

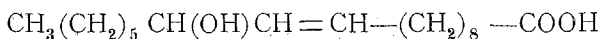
von

Karl Mangold.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. April 1892.)

Der Ricinusölsäure kommt die empirische Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zu; sie ist eine ungesättigte Monoxyfettsäure. Krafft¹ schreibt ihr auf Grund der Zerlegung in secundären Caprylalkohol und Sebacinsäure die Formel:



zu.

Abgesehen von den vielen planchemischen Isomeriefällen für die Formel $C_{18}H_{34}O_3$, müssen wir für eine bestimmte, $C_{18}H_{34}O_3$ entsprechende Constitutionsformel mehrere stereochemisch Isomere annehmen.

Wegen des Vorhandenseins der doppelten Bindung ist schon eine räumliche Lagerung der an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befindlichen Gruppen denkbar, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure. Infolge des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Verbindung, somit der Theorie desselben entsprechend für die beiden angedeuteten Fälle noch je eine Rechts- und Linksmodification zu verzeichnen. Einer bestimmten Constitutionsformel kommen demnach vier stereochemisch Isomere zu.

¹ Berl. Ber. XXI, S. 2734.

Wislicenus¹ spricht schon die Vermuthung aus, dass die höheren Glieder der ungesättigten Fettsäuren, wie Hypogäasäure, Ölsäure und Erucasäure, welche bei Behandlung mit salpetriger Säure übergehen in Gaïdinsäure, Elaïdinsäure, beziehungsweise Brassidinsäure, einander ebenso entsprechen wie Fumarsäure und Maleïnsäure.

Nun ist das kürzlich von Holt² für Eruca- und Brassidinsäure auch thatsächlich bewiesen worden. Es dürfte also auch für die Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure eine derartige Voraussetzung richtig sein.

Bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden die doppelten Bindungen gelöst, indem sich je eine Hydroxylgruppe an die beiden jetzt einfach gebundenen Kohlenstoffatome anlagert.

Bei Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelt gebundene Stelle der Ricinusölsäure entstehen Trioxystearinsäuren mit zwei neuen asymmetrischen, im Ganzen somit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Es entsprechen der Rechts-Ricinusölsäure, die die gewöhnliche Ricinusölsäure mit grösster Wahrscheinlichkeit ist, zwei stereoisomere Trioxystearinsäuren; ebenfalls zwei der aus Rechts-Ricinusölsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Rechts-Ricinelaïdinsäure.

Die Isomeren lassen sich mit Hilfe der tetraedrischen Formeln in folgender Weise darstellen.

I. Ricinusölsäure,

II. Ricinelaïdinsäure,

1, 2, 3, 4 Trioxystearinsäuren,

R_1 —CH₃(CH₂)₅CH(OH),

R_2 —(CH₂)₅—COOH,

Kraffts Formel der Ricinusölsäure vorausgesetzt.

Die Anordnung *R* zu OH zu *H* ist im Sinne des Uhrzeigers mit *r* (rechts), entgegengesetzt mit *l* (links) bezeichnet.

Die Oxydation der Ricinusölsäure wurde von Hazura und Grüssner³ und von Dieff⁴ durchgeführt. Bei dieser

¹ Über die räumliche Lagerung der Atome, 1887, S. 47.

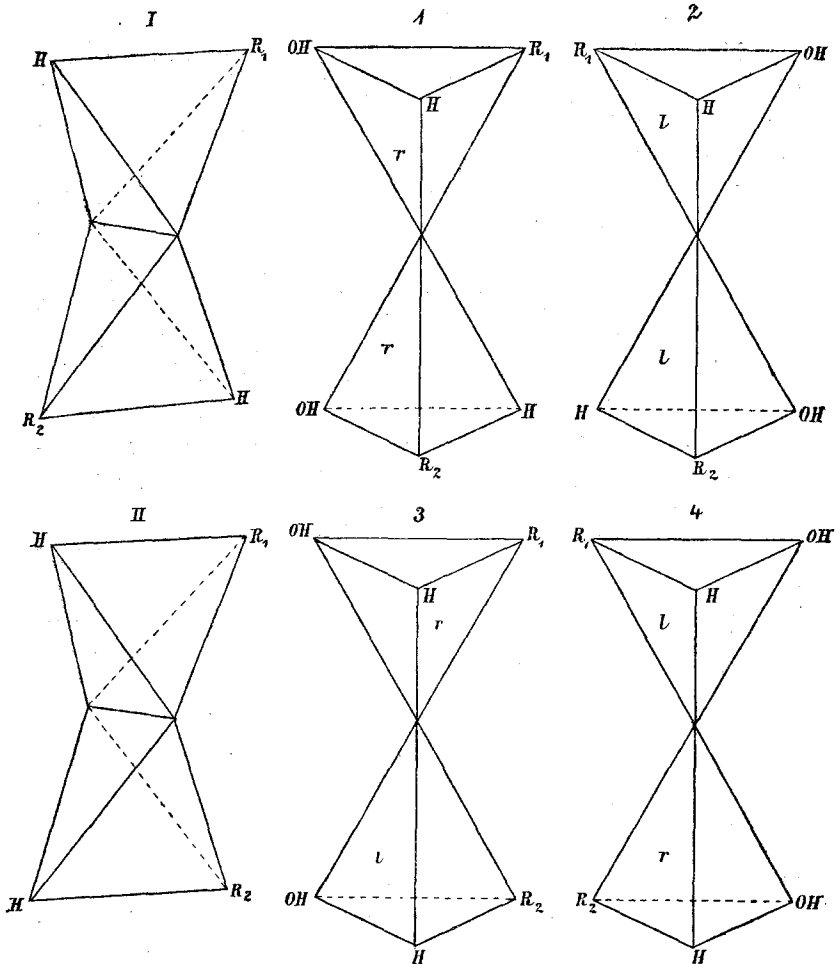
² Berl. Ber. XXIV, 1891, S. 4120.

³ Monatshefte für Chemie 1888, S. 475.

⁴ Journal f. pract. Chemie 1889, Bd. 39, S. 339.

Oxydation habe ich ebenso wie die genannten Autoren zwei verschiedene Trioxystearinsäuren erhalten.

Hazura und Grüssner schliessen aus dem Umstande dass bei der Oxydation zwei verschiedene Säuren entstehen,



dass die Ricinusölsäure kein einheitlicher Körper sei, sondern ein Gemisch von zwei Säuren, die sie als Ricinolsäure und Ricinisölsäure bezeichnen.

Es lassen sich mit Hilfe der oben entwickelten stereochemischen Ansichten ganz ungezwungen zwei verschiedene

Oxydationsproducte voraussehen, und somit braucht die Annahme, die Ricinusölsäure sei ein einheitlicher Körper, nicht angefochten zu werden, wenn auch bei der Oxydation zwei verschiedene Trioxystearinsäuren entstehen.

Nun war es weiter interessant zu sehen, ob auch die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation zwei verschiedene Oxydations-Producte gebe. Mit der Oxydation dieser Säure haben sich schon Hazura und Grüssner¹ und ebenso Dieff beschäftigt.

Hazura und Grüssner haben ein einziges Oxydationsproduct isolirt.

Dieff hat ausser einer vorläufigen Mittheilung, in welcher er ebenfalls nur von einer Säure spricht, nichts über den Gegenstand mitgetheilt, weshalb ich mich für berechtigt hielt, die Oxydation von Ricinelaïdinsäure in alkalischer Lösung zu studiren.

Bei der ersten Oxydation wurden zwei verschiedene Säuren erhalten. Die eine schmilzt bei 117—120°, krystallisirt gut, unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt schöne Prismen, aus Äther umkrystallisirt schöne Rhomboëder. Die andere schmilzt bei 113—116°, ist ebenfalls gut krystallisirt; unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt feine Nadelchen, aus Äther umkrystallisirt feine zu Gruppen vereinigte Nadelchen. Die Säurenzahlen beider stimmen auf Trioxystearinsäuren.

Die bis jetzt erhaltenen Mengen der Oxydationsproducte reichten für eine eingehende Untersuchung nicht aus; ich habe dieselben deshalb in grösseren Quantitäten hergestellt und beschäftigte mich mit dem Studium der Eigenschaften dieser Säuren.

Darüber und über die Durchführung der Oxydation, Trennung der Producte, sowie über die optischen Verhältnisse sämmtlicher Trioxystearinsäuren, dann der Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure werde ich mir nächstens zu berichten erlauben.