

# Einige Beiträge zur Kenntniss der Ricinusöl-, Ricinelaïdin- und Ricinstearolsäure

von

**Carl Mangold.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1894.)

Als Fortsetzung einer Untersuchung über die Ricinusöl-  
säure, die ich schon vor einiger Zeit begonnen habe, erlaube  
ich mir, da ich durch äussere Umstände genöthigt bin, die  
Arbeit zu unterbrechen, einiges über die Darstellung und Eigen-  
schaften derjenigen Substanzen, die ich zu den Versuchen  
benützt oder bei denselben neu erhalten habe, mitzutheilen.

## Ricinusölsäure.

Die Säure wurde sowohl nach den Angaben von Krafft<sup>1</sup>  
als auch nach dem Verfahren von Claus und Hassencamp<sup>2</sup>  
dargestellt. Die Verseifung des Ricinusöles gelingt vollständig  
glatt auch bei Anwendung von wässriger Lauge und eines  
nur geringen, über die berechnete Menge gehenden Über-  
schusses.

Von dem nach Claus und Hassencamp durch fractionirte  
Fällung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein  
erhaltenen Calciumsalze wurde die Jodzahl bestimmt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{33}O_3)_2Ca$
Jod . . . . .	79·8	80·1

<sup>1</sup> Berl. Ber. XXI (1888), S. 2731.

<sup>2</sup> Berl. Ber. IX (1876), S. 1917.

Die nach der Angabe von Claus und Hassencamp dargestellte Säure wurde verwendet zur

#### Destillation im Vacuum.

Hierbei geht der weitaus grösste Theil bei einem Drucke unter  $50\text{ mm}$  wenige Grade über  $250^\circ$  über. Der in geringfügiger Menge in der Retorte verbleibende Rückstand ist eine dunkelgefärbte dickflüssige Masse. Das Destillat, eine bei gewöhnlicher Temperatur ölige, vollständig klare, fast wasserhelle Flüssigkeit, wurde erst in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht. Die Säurezahl der Verbindung wurde zu  $199\cdot3$  gefunden, woraus sich das Moleculargewicht  $281\cdot5$ , entsprechend einer Säure von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , berechnet, welche das Moleculargewicht  $280\ 0$  fordert. Auch Krafft hat bei der Destillation im Vacuum eine Säure von dieser Formel erhalten, welche aber nach seiner Angabe beim Erkalten erstarrt.

Ihr Baryumsalz, durch Fällung des in Alkohol löslichen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, ist in Alkohol fast unlöslich.

#### Ricinelaidinsäure.

Die Darstellung dieser Säure gelingt leicht und auch in beliebigen Mengen nach dem folgenden Verfahren.  $500\text{ g}$  Ricinusöl werden mit wässriger Lauge verseift, die vollständig klare Seifenlösung wird in noch heissem Zustande in erwärmte verdünnte Salzsäure unter Umrühren einfliessen gelassen; die Fettsäuren scheiden sich rasch im klaren Zustande an der Oberfläche ab. Dieselben werden mit heissem Wasser gewaschen und hierauf mit  $200\text{ cm}^3$  verdünnter Salpetersäure (1:1) auf  $50\text{--}60^\circ$  erwärmt und allmählig eine Lösung von  $15\text{ g}$  Kaliumnitrit in  $200\text{ cm}^3$  Wasser zugefügt. Unter Umschütteln wird das Erwärmen auf dem Wasserbade durch circa 10 Minuten fortgesetzt und dann rasch abgekühlt, indem man den Kolben in Eis taucht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich die Säure als fester, gelb gefärbter Fettkuchen ab; sie wird einigemal mit heissem Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung am zweckmässigsten aus Petroleum-

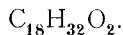
äther umkrystallisirt. Die gefärbten, verunreinigenden, schmierigen Beimengungen sind in siedendem Petroleumäther unlöslich, die Ricinelaïdinsäure hingegen in demselben löslich. Beim Erkalten krystallisirt sie fast vollständig aus, und schon nach einmaligem Umkrystallisiren wird sie rein weiss und vom Schmelzpunkte der reinen Ricinelaïdinsäure ( $51^{\circ}$ ) erhalten.

An einer einer grösseren Partie entnommenen Probe wurde das Moleculargewicht bestimmt.  $1\cdot7956$  g benöthigten zur Ab-sättigung  $12\cdot30$   $cm^3$  Kalilauge ( $1$   $cm^3 = 0\cdot0275$  g KOH).

	Gefunden	Berechnet
Säurezahl für $C_{18}H_{34}O_3$ . . . .	188·4	188·3
Moleculargewicht . . . . .	297·8	298·0

Die nach dieser Methode erhaltene Säure ist auch frei von Stearinsäure, die als einzige feste Fettsäure<sup>1</sup> in ganz geringer Menge neben der Ricinusölsäure im Ricinusöle vorkommt; da sie, wenn auch nur wenig, in kaltem Petroläther löslich, in der verhältnissmässig grossen Menge des zum Umkrystallisiren verwendeten Lösungsmittels vollständig gelöst bleibt.

Destillation im luftverdünnten Raume. **Neue Säure**



Beim Erhitzen im Vacuum ( $15-30$  mm) destillirt bei einer Temperatur von  $240-250^{\circ}$  der grösste Theil des Retorteninhaltes über. Dabei findet eine gänzliche Zersetzung der Säure statt, denn es liess sich die Ricinelaïdinsäure weder aus dem Rückstande, einer dunklen, schmierigen, zähflüssigen Masse von üblem Geruche, durch Erwärmen mit Weingeist extrahiren noch unter den Destillationsproducten nachweisen.

Das Destillat, welches bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt, wurde auf Thonplatten aufgestrichen, um es von den öligen Beimengungen zu befreien.

Nach dem Absaugen bleibt eine weisse krystallinische Masse zurück, die, aus Weingeist umkrystallisirt, schöne, weisse, prächtig glänzende, tafelförmige Krystalle darstellt.

Berl. Ber. XXI (1887), S. 2733.

Die Elementaranalyse von zwei bei verschiedenen Destillationen erhaltenen und nach dem Absaugen zweimal aus Alkohol umkrystallisirten Partien ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{18}H_{32}O_2$
C . . . . .	76·85	76·64	77·14
H . . . . .	11·20	11·37	11·40
O . . . . .	(11·95)	(11·99)	11·46

Zur Absättigung von 0·4350 g Säure in alkoholischer Lösung wurden 3·15 cm<sup>3</sup> Kalilauge (1 cm<sup>3</sup> = 0·0275 g KOH) gebraucht. Säurezahl 199·4.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_2$ . . . . .	281·5	280·0

Die Säure schmilzt in reinem Zustande bei 53—54° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; in Äther auch schon in der Kälte leicht löslich.

In Wasser ist das Kaliumsalz löslich, das Ammoniumsalz ist bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, es scheidet sich aus heissen Lösungen in glänzenden Blättchen aus.

Das Baryumsalz ist in Wasser vollständig, in Alkohol fast unlöslich. Das Salz wurde analysirt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$(C_{18}H_{31}O_2)_2Ba$
Baryum . . .	19·93	19·71

Die Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  lässt in der neuen Säure zwei doppelte Bindungen vermuthen. Um darüber mit Bestimmtheit entscheiden zu können, wurde ihr Verhalten gegen die Halogene studirt.

Die Hübl'sche Jodadditionsmethode lässt bei dieser, sowie auch bei anderen Säuren, die eine dreifache oder mehr als eine doppelte Bindung enthalten, wie ich aus Versuchen an der

Stearol- und Ricinstearolsäure entnommen, im Stiche; denn die Jodzahl wurde zu 138·0 gefunden, während für  $C_{18}H_{32}O_2$  bei Addition von 4 Atomen Jod 189·3 gefordert wird.

Einwirkung von Brom auf  $C_{18}H_{32}O_2$ . Tetrabrom-  
additionsproduct.

Die Säure wurde in einer Reibschale mit Wasser vermengt, und tropfenweise unter Verreiben Brom zufließen gelassen. Die berechnete Menge desselben (auf 1 Mol.  $C_{18}H_{32}O_2$  4 Atome Brom) wurde ohne Gasentwicklung aufgenommen. Die durch einen geringen Bromüberschuss schwach roth gefärbte, schmierige Masse wurde einigemal mit Wasser gewaschen, dann eine zeitlang zur freiwilligen Verdunstung der geringen Menge freien Broms an der Luft stehen gelassen, schliesslich mit ganz verdünnter Lauge behandelt, dann mit Säure angesäuert. Das weiss gefällte Bromadditionsproduct wurde noch einigemal mit warmem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es krystallinisch, körnig und weiss erhalten wird; es lässt sich nicht zerreiben, sondern wird beim Zerdrücken in der Reibschale weich und schmierig. Der Schmelzpunkt liegt bei 80—81°.

Die Brombestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Kalk durchgeführt.

0·2384 g Substanz ergaben 0·2964 g AgBr.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{32}Br_4O_2$
Brom.....	52·9	53·3

Beim Erhitzen der Ricinelaäidinsäure im Vacuum wird, wie die mitgetheilten Versuche zweifellos beweisen, eine flüchtige, ungesättigte Säure von der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$  gebildet; sie ist eine neue Säure von dieser empirischen Formel.

Man kennt in der Säurereihe  $C_nH_{2n-4}O_2$  mit 18 Kohlenstoffatomen:

1. Die Stearolsäure;<sup>1</sup>
  2. die Linolsäure,<sup>2</sup> die allerdings im freien Zustande rein noch nicht dargestellt wurde;
  3. die Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , welche aus Ricinusölsäure dargestellt wurde;
  4. die Taririnsäure;<sup>3</sup>
  5. die Hirseölsäure.<sup>4</sup>
- Zu diesen kommt als neue
6. die Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , die aus Ricinelaïdinsäure gewonnen wurde.

Die Constitution der letztangeführten Säure wurde noch nicht ermittelt, doch lässt sich, wenn man an der von Krafft angegebenen Constitutionsformel für die Ricinusölsäure festhält, voraussagen, dass die beiden in diesem Körper auftretenden doppelten Bindungen entweder benachbart oder durch eine einfache Bindung getrennt sind.

#### Reduction der Ricinelaïdinsäure.

Da bis jetzt nur die Ricinusölsäure,<sup>5</sup> aber noch nicht die Ricinelaïdinsäure reducirt wurde, so habe ich die letztere der Reduction unterworfen. Gleiche Gewichtsmengen von Säure, rothem Phosphor und Wasser werden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und unter lebhaftem Umschütteln mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure (2 : 1) versetzt; das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis sich die gesammte Menge der Säure als schweres, dickflüssiges, dunkel gefärbtes Öl am Boden des Kölbchens abgesetzt hatte. Das Öl wurde durch Waschen mit Wasser gereinigt, dann mit Salzsäure übergossen und Zinkspäne zugesetzt, erwärmt und sowohl Säure als auch Zink wiederholt erneuert. Zur besseren und lebhafteren Entwicklung des Wasserstoffes empfiehlt es sich, von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen Platinchloridlösung hinzuzufügen. Nach beendigter Einwirkung sammelt sich das Reductions-

<sup>1</sup> Overbeck, Liebig's Ann., 140, 49.

<sup>2</sup> Bauer und Hazura, Monatsh., 7, 217; 9, 460.

<sup>3</sup> Arnaud, Bull. [3], 7, 233.

<sup>4</sup> Kassner, Berl. Ber. XXI, [2], 142.

<sup>5</sup> Claus und Hassencamp, Berl. Ber. IX (1876), S. 1916.

product auf der Oberfläche an. Dasselbe wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther zum grössten Theile abdestillirt; die Masse, welche sich beim Erkalten ausgeschieden hatte, wurde noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und in schönen, seiden-glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte  $69^{\circ}$  und den übrigen Eigenschaften der Stearinsäure erhalten.

### Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaäidinsäure. Ricinelaäidinsäurehydrazid.

Ricinelaäidinsäure und Phenylhydrazin wurden im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in einem Kölbchen auf einer Asbestplatte erhitzt. Bei  $120^{\circ}$  beginnt die Reaction und geht unter lebhafter Wasserdampfbildung, dann ohne ferneres Erhitzen von selbst weiter. Nach der Beendigung der Reaction und dem Erkalten bildet das Product eine rothbraune feste Masse. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper rein weiss, krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich die Kryställchen als feine zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $110-110\cdot5^{\circ}$ .

Bei der Elementaranalyse ergaben:

$0\cdot2000$  g Substanz  $0\cdot5436$  g  $\text{CO}_2$ ,  $0\cdot1852$  g  $\text{H}_2\text{O}$ , ferner  
 $0\cdot6110$  g Substanz  $39\cdot8$   $\text{cm}^3$  Stickstoff bei  $751\cdot9$  mm Druck und  $18^{\circ}$  feucht gemessen.

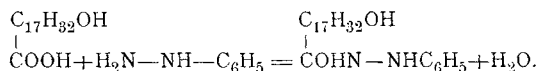
In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden		
		1	2	3
C .....	74·22	74·15	—	—
H .....	10·31	10·31	—	—
O .....	8·26	—	—	—
N .....	7·21	—	7·44	7·19

Die Stickstoffbestimmung unter Nr. 3 wurde nach Strache<sup>1</sup> ausgeführt.

<sup>1</sup> Monatshefte, XIV, S. 33.

Bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ricinelaïdinsäure in der Hitze findet unter Wasseraustritt nach der folgenden Gleichung die Bildung des Ricinelaïdinsäurehydrazides  $C_{24}H_{40}O_2N_2$  statt.



Der Stickstoff lässt sich in diesem Körper nicht nach Kjeldahl bestimmen. Bei vier Versuchen, die ich ausgeführt habe, erhielt ich 5·0, 4·9, 4·4, 4·7 % Stickstoff.

### Ricinstearolsäure.

Die Säure  $C_{18}H_{32}O_3$ , ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer Körper als die Ricinusölsäure, lässt sich auf dem folgenden Wege einfacher als nach Ulrich, der die Säure zuerst dargestellt hatte, erhalten. Reines Ricinusöl wird direct bromirt; hierauf durch acht Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge (auf 1 Mol. Ricinusöl 9 Mol. Kaliumhydroxyd) Alkali in alkoholischer Lösung zum lebhaften Sieden erwärmt. Nach dieser Zeit giesst man den flüssigen Kolbeninhalt in kaltes Wasser und säuert nach dem Erkalten an. Die herausfallende ölige Masse erstarrt nach einiger Zeit und kann von der Oberfläche als zusammenhängender Kuchen abgehoben werden. Derselbe wird abgetrocknet und auf Thonplatten aufgestrichen. Die gelblichweisse, zurückbleibende Säure erhält man durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther rein weiss und vom Schmelzpunkte  $51^\circ$  der reinen Säure. Eine Moleculargewichtsbestimmung wurde titrimetrisch durchgeführt.

1·3184 g Säure in alkoholischer Lösung brauchten zur Absättigung 8·80  $cm^3$  Kalilauge (1  $cm^3 = 0\cdot2821$  g KOH). Säurezahl 188·3.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für $C_{18}H_{32}O_3$ . . . . .	297·9	296·0

Die Analyse des Baryumsalzes, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, ergab:



In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>18</sub> H <sub>31</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ba
Ba . . . . .	18·94	18·84

Die Hübl'sche Jodzahl fiel, wie schon besprochen, zu niedrig aus: 120·1, 122·2 statt 170·9.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

Beim Übergießen von Ricinstearolsäure mit concentrirter Schwefelsäure tritt unter Erwärmung und lebhafter Entwicklung von schwefeliger Säure Lösung ein. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde nach dreistündigem Stehen in Wasser gegossen, das herausgefallene Reactionsproduct abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann aus Alkohol und weiter aus Petroleumäther umkrystallisirt. Die Substanz wurde rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 78—80°.

Die Säurezahl wurde zu 178·4 ermittelt.

	Gefunden	Berechnet
Moleculargewicht für C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	314·5	312

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> ist Ricinstearoxylsäure, die hiermit auf einem neuen Wege dargestellt wurde. Ulrich<sup>1</sup> erhielt sie durch Zusammenreiben von gepulverter Ricinstearolsäure mit dem 1½fachen Gewichte an feuchtem Silberoxyd. Er gibt den Schmelzpunkt der Säure mit 78° an.

<sup>1</sup> Dissertation, Universität Göttingen 1867, S. 29.