Über schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure

von

Alfred Eckert und Ottokar Halla.

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Da schwefelhaltige Derivate von höheren Fettsäuren, die einiges pharmakologisches Interesse beanspruchen dürfen,¹ bisher nicht beschrieben sind, so wurden im Anschluß an die vorhergehende Arbeit einige schwefelhaltige Derivate der Stearinsäure dargestellt. Es gelang nämlich relativ leicht, das Bromatom der α-Bromstearinsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Natriumsulfhydratlösung durch die Gruppe SH zu ersetzen. Die entstandene Merkaptanostearinsäure diente dann als Ausgangsmaterial zur Darstellung einiger Derivate.

Merkaptanostearinsäure. $C_{16}H_{33}$. CHSH. COOH.

10 g Bromstearinsäure wurden in Alkohol gelöst, mit Kali genau neutralisiert und mit 100 cm³ einer siebenprozentigen alkoholischen Natriumsulfhydratlösung 22 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Reaktionsprodukt in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das Produkt wird aus Eisessig oder Petroläther um-

¹ Die pharmakologische Untersuchung wird von Prof. Dr. Wilhelm Wiechowski ausgeführt.

krystallisiert. Die Säure krystallisiert in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 74°.

0·3781 g gaben 0·2910 g Ba SO₄. Gef. 10·57 0 /₀ S, ber. 10·12 0 /₀ S. 0·7460 g Säure brauchten 24 cm³ 1 /₁₀ n. alkoholische Kalilauge zur Neutralisation. Molekulargewicht ber. 316, gef. 311.

Die Säure riecht schwach nach Merkaptan. Das Kaliumsalz bildet weiße, in Alkohol sehr schwer lösliche Nädelchen. Bei kurzem Kochen mit Lauge spaltet es keinen Schwefel ab.

0.5026 g gaben 0.1259 g K₂SO₄. Gef. $11.24 \frac{0}{0}$ K, ber. $11.02 \frac{0}{0}$ K.

Durch Oxydation der Merkaptanostearinsäure wurde das derselben entsprechende Disulfid

$$C_{16}H_{33}CH.COOH$$

 S_{2}
 $C_{16}H_{33}CH.COOH$

erhalten. Diese Disulfiddistearinsäure wird am glattesten erhalten durch Oxydation der Merkaptanostearinsäure alkoholischer Jodlösung. Auf diese Art konnten wir quantitativ die Menge Jod bestimmen, die zur Oxydation von 1 Mol der Merkaptanostearinsäure gebraucht wurde. 5 g der Säure brauchen 33·4 cm³ 1/2 n. alkoholischer Jodlösung. (Der Endpunkt wurde durch Tüpfeln mit Stärkepapier bestimmt.) Daraus berechnet sich für 1 Mol ein Verbrauch von 134 g Jod, während die Theorie 127 g Jod verlangt. Nach der Oxydation wird der Alkohol abgedampft und die rückständige Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und dann die gebildete Säure aus Petroläther umkrystallisiert. Sie ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und krystallisiert in weißen geruchlosen Blättchen (Schmelzpunkt 70 bis 71°). Durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit Kalilauge wurde das Kaliumsalz dargestellt.

 $^{0\}cdot 6615\,g$ Säure brauchten $20\cdot 8\,cm^3\,^4\!/_{10}$ n, alkoholischer Kalilauge. Molekulargewicht ber. 630, gef. 636 \cdot 0.

Das Kalisalz bildet mikroskopische Schüppchen aus Alkohol und ist in Alkohol und Wasser schwer löslich.

Durch energische Oxydation der Merkaptanostearinsäure mit Kaliumpermanganat hofften wir eine Sulfostearinsäure darstellen zu können. Wir erhielten auch ein in Wasser sehr schwer lösliches und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Kalisalz. Es war uns aber bisher nicht möglich, daraus eine vollständig aschefreie Sulfostearinsäure darzustellen.

Das Studium der schwefelhaltigen Derivate der Stearinsäure soll fortgesetzt werden.