

Zur Kenntnis der isomeren Ölsäuren

von

Alfred Eckert und Ottokar Halla.

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

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

Eine Verschiebung der doppelten Bindung in ungesättigten Verbindungen kann man auf verschiedene Weise vornehmen. Fichter¹ hat gefunden, daß $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit Schwefelsäure in γ -Laktone überführt werden. Es entstehen zuerst durch Verschiebung der Doppelbindung $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren und diese werden dann durch die Schwefelsäure in die γ -Laktone umgewandelt. Nach Rupe² werden auch einige $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin in $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren umgewandelt. $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren kann man wiederum durch Kochen mit 10 bis 15prozentiger wässriger oder alkoholischer Lauge in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren umlagern.³ Auf Säuren, deren Doppelbindung weiter vom Carboxyl entfernt ist, wirkt Kalilauge nicht ein. Durch Behandlung von Jodstearinsäure (erhalten durch Anlagerung von Jodwasserstoff an gewöhnliche Ölsäure) mit alkoholischem Kali erhielt Saytzeff⁴ eine isomere Ölsäure vom Schmelzpunkt 44 bis 45°, die er als Isoölsäure bezeichnet. Diese Ölsäure kann aus der gewöhnlichen Ölsäure nur dadurch

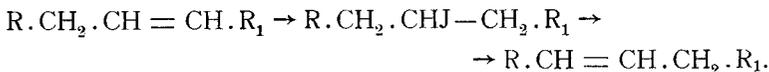
¹ Chem. Z., 31, 802.

² Berl. Ber., 35, 4265.

³ Literaturzusammenstellung siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen, 2. Aufl., 1909, p. 947.

⁴ J. prakt. Chem., 35, 386; 37, 269.

entstanden sein, daß die Abspaltung des Jodwasserstoffes in anderer Richtung vor sich geht als die Anlagerung, etwa in folgendem Sinne:



Durch Behandlung von 2, 3-Ölsäure mit Bromwasserstoff erhielt Ponzio¹ eine β -Bromstearinsäure. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wurde aber in der Hauptmenge β -Oxystearinsäure erhalten, während Bromwasserstoffabspaltung nur in geringem Maße eintrat unter Rückbildung von etwas 2, 3-Ölsäure.

In der vorliegenden Arbeit wurde Jodwasserstoff an 2, 3-Ölsäure angelagert; dabei bildet sich die β -Jodstearinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Beim Behandeln dieser Säure mit alkoholischer Kalilauge erhält man nur ganz geringe Mengen 2, 3-Ölsäure, während die Hauptmenge in eine neue Ölsäure übergeht, die die Doppelbindung in der Stellung 3, 4 besitzt. Es ist also eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten. Mit der erhaltenen 3, 4-Ölsäure wurden die Versuche in der gleichen Weise wiederholt und man erhielt eine 4, 5-Ölsäure. Die Ausbeuten an diesen ungesättigten Säuren lassen allerdings viel zu wünschen übrig, indem ein großer Teil des Halogens unter Bildung der entsprechenden Oxysäure durch Hydroxyl ersetzt wird. Außerdem bildet sich natürlich etwas Ausgangsmaterial zurück. Die Abspaltung des Jodwasserstoffes und die Reinigung der entstandenen Produkte gelang uns besser mit alkoholischer Kalilauge als mit Dimethylanilin, das Crossley und Le Sueur² vorgeschlagen haben. Die Trennung der ungesättigten Säuren von der entstandenen Oxysäure konnte bewirkt werden durch fraktioniertes Extrahieren des Gemisches mit niedrig siedendem Petroläther, in welchem die ungesättigten Säuren bedeutend leichter löslich sind als die Oxysäuren. Die Konstitution der gebildeten ungesättigten Säuren wurde durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat festgestellt.

¹ Gaz. chim., 35, 569.

² Proc. chem. Soc., 1898, 99, 218.

Es ist bekannt, daß Säuren, die die Doppelbindung benachbart dem Carboxyl haben, bei der Bestimmung der »Jodzahl« keine brauchbaren Werte liefern. So addieren Fumar- und Maleinsäure¹ gar kein Jod, Crotonsäure² 8%, Zimtsäure³ 33% Jod. Ponzio⁴ konnte dies ebenfalls bei einer Reihe ungesättigter Fettsäuren feststellen. Es war nun interessant, zu erfahren, wie sich die Jodzahlen ändern, wenn die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt. Wir haben daher die Jodzahlen der von uns dargestellten Säuren nach der Hübl'schen Methode bestimmt. Wir konnten so feststellen, daß die 2, 3-Ölsäure 9·04%, die 3, 4-Ölsäure 16·27% und die 4, 5-Ölsäure 26·96% Jod addieren. Eine Doppelbindung würde theoretisch 89·4% Jod addieren. Diese Jodzahl zeigt die natürliche Ölsäure.

Experimenteller Teil.

Die α -Bromstearinsäure wurde nach Hell und Sadomsky⁵ dargestellt. Aus dieser Säure wurde nach Ponzio⁶ 2, 3-Ölsäure hergestellt. Zur Darstellung der β -Jodstearinsäure $C_{15}H_{31}CHJCH_2COOH$ löst man 2, 3-Ölsäure in der zur Lösung gerade nötigen Menge Eisessig und setzt das 1½fache der theoretisch nötigen Menge einer konzentriert wässrigen Jodwasserstoffsäure zu. Das Gemisch wird nun 1 Stunde am Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, glänzende Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und etwas schwefeliger Säure rein erhalten wurden.

Titration: 0·3193 g brauchen 7·7 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. alkoholischer KOH.

Molekulargewicht ber. 410, gef. 414·8.

0·2063 g gaben 0·1170 g AgJ. Ber. 30·97% J, gef. 30·65% J.

Die β -Jodstearinsäure bildet weiße, lichtbeständige Nadeln, die bei 60 bis 61° schmelzen. Ein Gemisch von gleichen Teilen

¹ Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats, II. Edit., p. 176.

² Gomberg, Ber. 35, 1840.

³ Fulda, M., 20, 711.

⁴ Gazz. chim., 42, II, 92.

⁵ Ber., 24, 2390.

⁶ Gazz. chim., 34, II, 77.

α -Jodstearinsäure und β -Jodstearinsäure schmilzt bei 54 bis 57°. Die β -Jodstearinsäure ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Äther und Petroläther.

β -Jodstearinsäuremethylester wurde erhalten durch Lösen der Säure in Methylalkohol und viertelstündiges Kochen der mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung am Wasserbad. Der Ester bildet weiße, zu kugeligen Aggregaten zusammengeballte Nadeln vom Schmelzpunkt 44°.

0·3010 g gaben 0·1715 g AgJ. Gef. 7·52% CH_3O , ber. 7·31% CH_3O .

Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol.

Zur Darstellung der 3, 4-Ölsäure $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ erhitzt man 5 g β -Jodstearinsäure mit einer Lösung von 5 g Kalilauge und 10 g Alkohol am Wasserbad 6 Stunden lang. Das Reaktionsgemisch wird nun in siedende verdünnte Schwefelsäure gegossen. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als ölige, schwach gelblich gefärbte Schicht aus. Nach dem Erkalten wird das fein pulverisierte und über Schwefelsäure sorgfältig getrocknete Produkt mit niedrigsiedendem (25 bis 35°) Petroläther fraktioniert extrahiert. Die Extraktion wird unterbrochen, sobald eine Probe bei 60° schmilzt. Die vereinigten Fraktionen werden abermals aus Petroläther umkrystallisiert, wobei noch geringe Mengen β -Oxystearinsäure entfernt werden. Die Hauptmenge der β -Oxystearinsäure bleibt bei der Extraktion unlöslich zurück. Die β -Oxystearinsäure kann aus Chloroform umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 89°.

Die 3, 4-Ölsäure bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren schöne weiße, perlmutterglänzende Schüppchen, die in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich sind. Völlig rein erhält man sie nur durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, wobei die geringen Mengen der 2, 3-Ölsäure in der Mutterlauge bleiben. Die reine Säure schmilzt bei 56 bis 57°. Ein Gemisch von gleichen Teilen 2, 3- und 3, 4-Ölsäure schmilzt bei 55°, nachdem schon lange vorher ein Sintern zu bemerken war.

Titration: 0·2328 g brauchen 8·02 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. KOH.

Molekulargewicht ber. 282, gef. 290.

Beim Eindampfen der alkoholischen Titrationsflüssigkeit scheidet sich das Kaliumsalz der 3,4-Ölsäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

3,4-Ölsäuremethylester wurde dargestellt durch Erhitzen der mit Schwefelsäure versetzten methylalkoholischen Lösung der Säure am Wasserbad. Der Ester ist sehr leicht löslich in Methylalkohol und Petroläther. Er bildet seidenglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 36°.

0·3576 g gaben 0·2808 g AgJ. Ber. 10·40% CH_3O , gef. 10·37% CH_3O .

3, 4-Dibromstearinsäure $C_{14}H_{29} \cdot CHBr-CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Eine Lösung von 3,4-Ölsäure in überschüssigem Petroläther wird mit der doppelten theoretischen Menge Brom versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wird das überschüssige Brom mit schwefeliger Säure entfernt und der Rückstand mehreremale aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 67°, die sich am Lichte schwach gelb färben. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Petroläther.

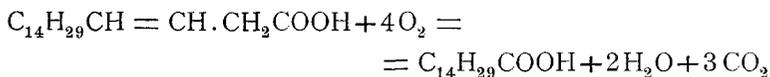
0·1413 g gaben 0·1207 g AgBr. Ber. 36·17% Br, gef. 36·42% Br.

Oxydation der 3,4-Ölsäure.

Die Oxydation wird am besten ausgeführt mit Kaliumpermanganat. Dabei begegnet man ähnlichen Schwierigkeiten wie sie H. Meyer und Soyka¹ bei der Oxydation der Δ 2,3-Lignocerinsäure beobachtet haben. Es entstehen ebenfalls neutrale Substanzen. Am besten arbeitet man folgendermaßen. Die 3,4-Ölsäure wird in Kalilauge gelöst, dann mit soviel Wasser verdünnt, daß die Lösung zirka $\frac{1}{2}$ % Kaliumsalz enthält. Nun wird in der Kälte eine vierprozentige Kaliumpermanganatlösung im Überschuß zugesetzt und dann auf dem

¹ Monatshefte, 34, 495.

Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit ist die Kaliumpermanganatlösung nahezu vollständig entfärbt, man versetzt mit Natriumbisulfit und Schwefelsäure und kocht auf. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbe geschmolzene Masse aus. Nach der Gleichung



müßte man normale Pentadecylsäure erhalten. Zur Isolierung derselben wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst, mit Kalilauge genau neutralisiert, die eingedampfte Salzmasse, die gut getrocknet wurde, mit Toluol extrahiert. Dabei geht ziemlich viel einer weißen Substanz in Lösung. Es gelang nicht, diese Substanz krystallinisch zu erhalten. Das zurückbleibende Kaliumsalz wurde mit Salzsäure zerlegt. Eine Titration der Säure zeigte, daß dieselbe noch sehr viel Neutralsubstanz enthalten mußte. Sie wurde nun in das Lithiumsalz übergeführt. Das Lithiumsalz wurde abermals mit Toluol extrahiert. Hierauf wurde das Lithiumsalz direkt mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt und aus diesem der Methylester dargestellt. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner leichten Löslichkeit gelingt es nicht, den Ester durch Umkrystallisieren zu reinigen, er wurde daher destilliert (der Ester siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt). Das Destillat wird mit Lithiumhydroxyd verseift und das Lithiumsalz aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Säure bei $51\cdot5^\circ$ und zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

0·3172 g brauchen $13\cdot1\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. alkoholischer Kalilauge.
Molekulargewicht ber. 242, gef. 249·1.

Das Lithiumsalz der Pentadecylsäure bildet ein weißes, aus feinen Nadelchen bestehendes Krystallpulver, das in 50prozentigem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Schmelzpunkt 225 bis 230° .

0·2375 g gaben 0·0406 g LiCl. Ber. 2·86 $\frac{0}{10}$ Li, gef. 2·83 $\frac{0}{10}$ Li.

Der Methylester wurde aus der reinen Säure über das Chlorid dargestellt. Er schmilzt bei 10° .

Darstellung der 4, 5-Ölsäure.

Zur Darstellung der γ -Jodstearinsäure $C_{14}H_{29}CHJCH_2CH_2 \cdot COOH$ wurde genau so verfahren, wie es bei der β -Jodstearinsäure beschrieben wurde. Die γ -Jodstearinsäure ist viel schwieriger zu reinigen als die β -Jodstearinsäure. Die Reinigung gelingt noch am besten durch Darstellung des in 50prozentigem Alkohol schwer löslichen Lithiumsalzes. Zur Neutralisation der Säure darf aber nur die gerade notwendige Menge Lithiumhydroxyd verwendet werden, da schon schwaches Erwärmen dieser Säure mit einem geringen Überschuß an Alkali eine Jodabspaltung bewirkt. Die Säure selbst bildet aus Eisessig weiße, luftbeständige Nadeln, die bei $58 \cdot 5^{\circ}$ schmelzen.

Titration: $0 \cdot 4259 \text{ g}$ brauchen $10 \cdot 2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n. KOH}$.

Molekulargewicht ber. 410, gef. $417 \cdot 6$.

Um aus dieser Säure 4, 5-Ölsäure $C_{13}H_{27}CH = CHCH_2 \cdot CH_2COOH$ herzustellen, verfährt man analog wie bei der Darstellung der 3, 4-Ölsäure. Die Ausbeuten an reiner Säure sind hier bedeutend kleiner, da neben dieser Säure ziemlich große Mengen 3, 4-Ölsäure gebildet werden und auch ein großer Teil der jodierten Säure in Oxysäure übergeht. Die Reinigung des entstandenen Produktes wird noch dadurch erschwert, daß sich neben den genannten Säuren auch noch eine γ -Äthoxystearinsäure bildet. Die Reinigung wird so vorgenommen, daß man zunächst das wohlgetrocknete Reaktionsprodukt mit den niedrigst siedenden Petrolätheranteilen fraktioniert extrahiert. Dabei gehen die ungesättigten Säuren leichter in Lösung. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen liegen zwischen 40 bis 55° . Zur Reindarstellung der 4, 5-Ölsäure werden nun die vereinigten Fraktionen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge niedrigsiedenden Petroläthers gut verrührt. Dabei geht die in Petroläther am leichtesten lösliche 4, 5-Ölsäure zum größten Teil in Lösung. Diese Operation wurde mehrmals

wiederholt. Die leichtest löslichen Anteile wurden nun in das in kaltem Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz überführt. Das getrocknete Kaliumsalz wurde zur Entfernung geringer Mengen Neutralsubstanzen mit Toluol extrahiert und die Fettsäuren in Freiheit gesetzt. Die freien Fettsäuren wurden nun in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde mit Kali gerade neutralisiert, hierauf der andere Teil zugesetzt und zur vollständigen Lösung erwärmt. Beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich zunächst das in Alkohol schwerer lösliche Kaliumsalz der 3, 4-Ölsäure aus. Die auf zirka 40° abgekühlte Flüssigkeit wird abfiltriert und mit dem Filtrat wird die Operation wiederholt, so daß man also wieder die eine Hälfte neutralisiert, die andere Hälfte dann zusetzt, zum Sieden erhitzt und wieder auf 40° abkühlen läßt. Durch nochmaliges Wiederholen dieser Operation konnte schließlich alle 3, 4-Ölsäure entfernt werden. Die reine 4, 5-Ölsäure ist äußerst leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie bildet weiße Schuppen vom Schmelzpunkt 52 bis 53°. Ein Gemisch von gleichen Teilen 4, 5- und 3, 4-Ölsäure schmilzt bei 46 bis 50°.

Titration: 0·3228 g brauchen 11·5 cm³ 1/10 n. KOH.
Molekulargewicht ber. 282, gef. 280·7.

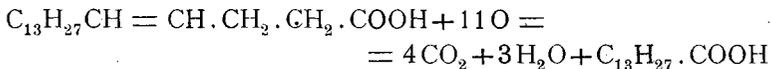
4, 5,-Dibromstearinsäure C₁₃H₂₇·CHBr—CHBr·CH₂CH₂· COOH.

Dargestellt wurde diese Säure genau so wie die 3, 4-Dibromstearinsäure. Sie bildet weiße Blättchen, die sich am Licht gelblich färben. Schmelzpunkt 62°.

0·1509 g gaben 0·1292 g Ag Br. Ber. 36·21 0/0 Br, gef. 36·43 0/0 Br.

Oxydation der 4, 5-Ölsäure.

Die Oxydation wurde genau so ausgeführt wie die der 3, 4-Ölsäure. Nach der Gleichung



entsteht bei der Oxydation Myristinsäure. Zur Reindarstellung derselben aus dem Oxydationsprodukt wurde folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und das Kaliumsalz dargestellt. Die wohlgetrocknete Salzmasse wurde nun mit Toluol extrahiert. Dabei ging weit über die Hälfte in Lösung. Auch hier konnte die in Lösung gegangene Substanz nicht krystallisiert erhalten werden. Das zurückbleibende Kaliumsalz wurde in das Lithiumsalz überführt, dieses abermals extrahiert und aus 50prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die ganze Operation mußte zweimal wiederholt werden, bevor man eine Säure erhielt, die bei $52\cdot5^\circ$ schmolz. Ein Gemisch gleicher Teile dieser Säure und reiner Myristinsäure (53°) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Eine Titration bestätigte, daß wir es tatsächlich mit Myristinsäure zu tun haben.

Titration: $0\cdot1530\text{ g}$ brauchen $6\cdot6\text{ cm}^3\frac{1}{10}\text{ n. KOH}$.

Molekulargewicht ber. 230, gef. 232.

Der Rückstand der Petrolätherextraktion der 4,5-Ölsäure sollte die γ -Oxystearinsäure oder das derselben entsprechende Lakton enthalten. Bei der Untersuchung dieses Rückstandes zeigte es sich, daß derselbe noch ungesättigte Säuren enthält. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Siedepunkt 60 bis 80°) erhält man diesen Rückstand in Form kleiner glänzender Nadeln, die auch unter dem Mikroskop durchaus einheitlich aussehen. Trotzdem ist der Schmelzpunkt sehr unscharf bei 52 bis 60° . Es zeigte sich, daß das Jod der γ -Jodstearinsäure beim Kochen mit der alkoholischen Lauge auch teilweise durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzt worden war. Eine Äthoxylbestimmung lieferte aber einen viel zu niedrigen Wert ($2\cdot8\%$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). Das Säuregemisch wurde nun in Alkohol gelöst und in die Lithiumsalze überführt. Doch führte weder fraktioniertes Krystallisieren derselben noch eine fraktionierte Fällung der Kaliumsalze mit Lithiumacetat zu einer Trennung dieses Gemisches. Weitere Reinigungsversuche mußten der geringen Menge halber aufgegeben werden.

Jodzahlen der isomeren Ölsäuren.

Die Jodzahlen wurden nach der Hübl'schen Methode bestimmt. Die zur Leerprobe verwendete Menge Jodlösung brauchte zur Entfärbung $43 \cdot 64 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$0 \cdot 268 \text{ g}$ 2, 3-Ölsäure verbrauchten zum Zurücktitrieren des nicht absorbierten Jodes $41 \cdot 81 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$0 \cdot 1943 \text{ g}$ 3, 4-Ölsäure verbrauchen dazu $41 \cdot 65 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$0 \cdot 2073 \text{ g}$ 4, 5-Ölsäure verbrauchen dazu $39 \cdot 24 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Aus diesen Daten ergeben sich für die genannten Säuren folgende Jodzahlen:

2, 3-Ölsäure	9·04
3, 4-Ölsäure	16·27
4, 5-Ölsäure	26·96

Man sieht also, daß die Jodabsorption in dem Maße steigt, als die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt.