

# Über die sogenannte Rapinsäure

Von  
Alfred Grabner

(Aus dem Laboratorium von Prof. Dr. J. Zellner an der Staatsgewerbeschule  
chemisch-technischer Richtung im XVII. Bezirk)

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1921)

Im Jahre 1887 haben Reimer und Will<sup>1</sup> aus dem Rüböl eine flüssige Fettsäure isoliert, der sie die Formel  $C_{18}H_{34}O_3$  zu teilten. Zellner<sup>2</sup> zog dann 1896 aus seinen Versuchen den Schluß, daß es sich nicht um eine Säure von dieser Zusammensetzung, sondern um ein Isomeres der Ölsäure handle und daher der Rapinsäure die Formel  $C_{18}H_{34}O_2$  zukomme. Bemerkt sei noch, daß die Angabe Fahrions<sup>3</sup>, daß Zellner die Rapinsäure zuerst beschrieb, auf einem Irrtum beruht.

Da seitdem keine weiteren Untersuchungen dieses Stoffes vorgenommen wurden, griff ich auf Veranlassung Prof. Dr. J. Zellners das Studium der Substanz wieder auf, insbesondere mit der Absicht, das Isomerieverhältnis aufzuklären.

Als Ausgangsmaterial wurde ein Rüböl verwendet, das von Regierungsrat Ing. Halla, von der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt in Wien, in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt wurde und das durch Bestimmung seiner Verseifungs- und Jodzahl auf seine Reinheit geprüft worden war.

Zunächst wurde die Rapinsäure über ihr Zinksalz isoliert. Die Anwendung der »Bleimethode« ist bei Rüböl nicht empfehlenswert, da nach Fitz<sup>4</sup> auch das erukasaure Blei etwas in Äther

<sup>1</sup> C. L. Reimer und W. Will, Ber. der Deutschen Chem. Ges., 20/II. 1887, 2385.

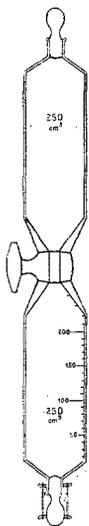
<sup>2</sup> J. Zellner, Monatshefte für Chemie, 17, 1896, 309.

<sup>3</sup> W. Fahrion, Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze, 23, 1916, 2.

<sup>4</sup> A. Fitz, Ber. der Deutschen Chem. Ges., 4, 1871, 910.

löslich ist. Ich hielt mich dabei ungefähr an das Verfahren, das Reimer und Will und später Zellner eingeschlagen haben. Doch ergaben sich im Laufe der Arbeiten einige Kunstgriffe, die ein rascheres und sichereres Arbeiten ermöglichen.

Das Rüböl wurde in Portionen von je 100 g mit 400  $cm^3$  10 % alkoholischer Kalilauge am Wasserbade verseift, die Säure mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und gewaschen. Die Fettsäuren wurden nun in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 20 g Zinkacetat in 250  $cm^3$  Alkohol bei Zimmertemperatur gefällt. (Die beim Lösen des Zinkacetates in Alkohol entstehende Trübung wurde durch schwaches Ansäuern mit Essigsäure gelöst.) Nach 24 stündigem Stehen wurde filtriert und mit Alkohol gewaschen. Nach oberflächlichem Abtrocknen mit Filtrierpapier wurde das fettsaure Zink wiederholt mit kaltem Äther je 24 Stunden extrahiert, filtriert, die Extrakte vereinigt und der Äther größtenteils — doch nicht vollständig — abdestilliert. Die noch warme höchstkonzentrierte Ätherlösung wurde mit Alkohol versetzt und nach 24 stündigem Stehen vom Niederschlag filtriert. Dieser wurde neuerlich mit Äther, unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol, der ein klareres Filtrieren ermöglicht, kalt extrahiert, wobei etwas Unlösliches zurückblieb.



Unter gewissen Umständen, anscheinend dann, wenn die Zinksalze vollkommen trocken waren, und fast immer bei den späteren Extraktionen, zerfällt das Zinksalz (übrigens auch das Bleisalz) in ein äußerst feines Pulver, das bei der geringsten Bewegung der Flasche wolkig aufwirbelt und vom Filter nicht vollständig zurückgehalten wird. Da bei einem so leicht flüchtigen Körper wie Äther, die Anwendung gehärteter Filter oder der Luftpumpe wegen der großen Verluste ausgeschlossen ist und auch das Zentrifugieren nicht die gewünschte Wirkung ergab, wurde ein Apparat, wie ihn die Figur zeigt, angewendet, der sich auch in anderen ähnlichen Fällen empfehlen dürfte.

Er besteht aus zwei schwach konisch verjüngten Scheidetrichtern, die in der Mitte durch einen möglichst weiten Hahn verbunden sind, der in seiner Weite mit der der beiden Gefäße vollständig übereinstimmt. Das untere Gefäß ist mit einer Maßeinteilung versehen. Dieses wird bei der Arbeit etwa zur Hälfte mit dem fettsauren Salz gefüllt, der Mittelhahn geöffnet, dann das ganze Doppelgefäß mit dem Extraktionsmittel versorgt und nach dem Verschließen des Apparates auf die Schüttelmaschine gebracht. Nach beendeter Extraktion wird der Apparat senkrecht ruhigestellt, wenn sich alles Ungelöste im unteren Gefäß abgesetzt hat der Mittelhahn geschlossen und die jetzt klare Flüssigkeit aus dem oberen Gefäß abgossen. Diese Prozedur wird so lange fortgesetzt, bis bei einer neuerlichen Extraktion kein merkliches

Sinken des Niveaustandes des Niederschlages an der Maßskala beobachtet werden kann.

Der oben erwähnte zweite Ätherextrakt wurde wieder eingedampft, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann aus diesem Zinksalz durch Erhitzen mit Weinsäure, die Säure in Freiheit gesetzt.

Die so gewonnene Rapinsäure stellte ein gelbliches Öl dar, vom spez. Gew. 0·8973 bei 15° und einem Brechungsindex von 1·4620 für 15°.

Entgegen den Angaben der obigen Autoren gibt die Säure eine sehr deutliche Elaïdinreaktion. Diese Elaïdinsäure zeigte, zweimal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 50° und erschien unter dem Mikroskop in Form wetzsteinförmiger, blätteriger Krystalle. Sie ist in kaltem Alkohol nicht schwer, in heißem äußerst leicht löslich. Etwa aus nicht entfernter Erukasäure gebildete Brassidinsäure hätte sich durch ihren höheren Schmelzpunkt (60°) und ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol als solche erkennen lassen müssen.

Es wurde nun auch versucht, die Säure zum Erstarren zu bringen und dies gelang auch bei +4°, und zwar nur, wenn die Säure vorher durch längere Zeit im Vakuum peinlich getrocknet wurde. Vielleicht liegt hier der Grund, warum Reimer und Will sie nicht fest erhalten konnten. Sie stellte bei +4° eine gelbliche krystallinische Masse dar, die bei zirka 14° schmolz.

Nun wurde zur Bestimmung des Neutralisationswertes und der Jodzahl der Säure geschritten.

4·2497 g verbrauchten 0·8363 g KOH, entsprechend dem Neutralisationswert von 196·8.

3·7860 g verbrauchten 0·7424 g KOH, entsprechend dem Neutralisationswert von 196·1.

Aus dem Mittelwert von 196·5 berechnet sich ein Molekulargewicht von 285·5. (Die Formel  $C_{18}H_{31}O_2$  verlangt ein Molekulargewicht von 282·36 mit einem Neutralisationswert von 198·7.)

0·2708 g verbrauchten 0·2332 g Jod, entsprechend einer Jodzahl von 86·13.

0·1963 g verbrauchten 0·1703 g Jod, entsprechend einer Jodzahl von 86·76.

Der Mittelwert betrug also 86·45.

Bezüglich der Jodzahlen (nach Hübl) sei bemerkt, daß die angegebenen Werte schon vor der vorgeschriebenen Zeit (4 Stunden) erreicht waren, während nach den Untersuchungen von Ponzio und Gastaldi<sup>1</sup> die Anlagerungsgeschwindigkeit für Jod mit der Annäherung der Doppelbindung an die Carboxylgruppe stark sinkt und die Jodzahl erst bei der 9-10-Ölsäure ihren theoretischen Wert in der vorgeschriebenen Zeit erreicht<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> G. Ponzio und C. Gastaldi, *Gaz. chim. Ital.* 42/II, 1912, 92.

<sup>2</sup> Meyer, *Anal. und Konst. Ermittl. org. Verb.*, 1916, p. 964; W. Fahrion, *a. a. O.*, p. 8.

Das oben erwähnte Zinksalz bildet ein weißes Produkt, das unter dem Mikroskop undeutlich (anscheinend in radial gruppierten Nadeln) kristallisiert erscheint. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Reimer und Will bei  $78.5^{\circ}$ .

Die Analyse des Zinksalzes ergab folgende Werte:

0.2370 g lieferten 0.6010 g  $\text{CO}_2$  und 0.2287 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 69.18  $\frac{0}{10}$  C und 10.80  $\frac{0}{10}$  H.

0.1954 g lieferten 0.4932 g  $\text{CO}_2$  und 0.1861 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 68.86  $\frac{0}{10}$  C und 10.66  $\frac{0}{10}$  H.

0.2536 g lieferten 0.6414 g  $\text{CO}_2$  und 0.2407 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 69.00  $\frac{0}{10}$  C und 10.62  $\frac{0}{10}$  H.

0.3278 g lieferten 0.0424 g  $\text{ZnO}$ , entsprechend 10.39  $\frac{0}{10}$  Zn.

0.2697 g lieferten 0.0342 g  $\text{ZnO}$ , entsprechend 10.19  $\frac{0}{10}$  Zn.

0.2950 g lieferten 0.0376 g  $\text{ZnO}$ , entsprechend 10.24  $\frac{0}{10}$  Zn.

Als Mittelwerte wurden gefunden: 69.01  $\frac{0}{10}$  C, 10.69  $\frac{0}{10}$  H, 10.27  $\frac{0}{10}$  Zn.

Für  $(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{Zn}$  wurden berechnet: 68.81  $\frac{0}{10}$  C, 10.59  $\frac{0}{10}$  H, 10.41  $\frac{0}{10}$  Zn.

Das Bleisalz ist ein »Pflaster«, das sich in seinen äußerlichen Eigenschaften vom gewöhnlichen ölsauren Blei nicht unterscheidet.

Das Baryumsalz wurde nach der Vorschrift von Schön<sup>1</sup> durch Neutralisation mit Ammoniak und Ausfällen mit Baryumchlorid gewonnen. Es bräunt sich sehr bald an der Luft und ist in kaltem Alkohol so gut wie gar nicht, in heißem ziemlich schwer löslich. Es stellt, nicht umkristallisiert, lufttrocken eine bräunlichgelbe, zusammengeballte Masse dar; umkristallisiert ist es ein sehr feines weißes Pulver. Seine Eigenschaften gleichen völlig den von Schön dem ölsauren Baryum zugeschriebenen.

Zur weiteren Aufklärung wurde die Oxydation<sup>2</sup> der Säure durchgeführt.

5 g der freien Säure wurden in zirka 75  $\text{cm}^3$  Alkohol mit Lauge neutralisiert und mit 250  $\text{cm}^3$  Wasser verdünnt. Nachdem die Mischung auf  $0^{\circ}$  abgekühlt war, wurde sie im Verlauf von etwa 7 Minuten mit 250  $\text{cm}^3$  einer 2  $\frac{0}{10}$  eiskalten Lösung von Kaliumpermanganat unter beständigen Rühren langsam versetzt, nach 10 Minuten langem Stehen in der Kälte mit  $\text{SO}_2$ -Wasser geklärt und filtriert. Das Oxydationsprodukt bildete nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle eine weiße kristallinische Masse.

<sup>1</sup> S. Schön, Lieb. Ann., 244, 1888, 253.

<sup>2</sup> A. Saytzeff, J. f. pr. Chem. [2], 31, 1885, 541. — A. Saytzeff, J. f. pr. Chem. [2], 33, 1886, 300. — K. Hazura, Monatshefte für Chemie, 9, 1888, 469. — K. Hazura und A. Grüßner, Monatshefte für Chemie, 9, 1888, 947. — K. Hazura und A. Grüßner, Monatshefte für Chemie, 10, 1889, 196. — N. Spiridonoff, J. f. pr. Chem. [2], 40, 1889, 243. — F. G. Edmed, J. of the chem. Soc., 73, 1898, 627. — A. Albitzky, J. f. pr. Chem. [2], 61, 1900, 65. — A. Albitzky, J. f. pr. Chem. [2], 67, 1903, 289. — D. Holde und J. Marcusson, Ber. der Deutschen Chem. Ges. 36/III, 1903, 2657.

Eine Analyse lieferte folgende Werte:

0·2036 g lieferten 0·5112 g CO<sub>2</sub> und 0·2112 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 68·50 % C und 11·61 % H.

Für eine Dioxystearinsäure betragen die theoretischen Werte 68·30 % C und 11·47 % H, für eine Ketooxystearinsäure 68·74 % C und 10·90 % H.

Der Schmelzpunkt des Körpers war sehr undeutlich und lag etwa bei 105 bis 110°. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich um ein Gemisch handelte, ähnlich wie Holde und Marcusson eines, bestehend aus der bei 136·5° schmelzenden Dioxystearinsäure und der bei 64 bis 65° schmelzenden Ketooxystearinsäure, bei der Oxydation von Ölsäure in neutraler Lösung erhielten. Die Reaktion mit Phenylhydrazin und Semicarbazid lieferte keine klaren Resultate.

Nun wurde die Oxydation in stark alkalischer Lösung durchgeführt, im wesentlichen in Anlehnung an Edmeds Arbeiten.

5 g Säure wurden in 100 cm<sup>3</sup> 4 % Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol — der später weggekocht wurde — gelöst und mit 100 cm<sup>3</sup> 2 % Kaliumpermanganatlösung unter beständigem Rühren versetzt und dann auf dem Wasserbad bis zirka 60° erwärmt. (Für 5 g Ölsäure oder eines ihrer Isomeren zur Umsetzung in Dioxystearinsäure berechnetes Quantum KMnO<sub>4</sub> = 1·866 g.) Die weitere Behandlung war analog der in neutraler Lösung: mit SO<sub>2</sub>-Wasser versetzen, filtrieren und umkrystallisieren. Das Ergebnis war eine reinweiße krystallinische Dioxysäure vom Schmelzpunkt 135·5, der also sehr nahe dem lag, den die Dioxystearinsäure, durch alkalische Oxydation aus Ölsäure gewonnen, besitzt und der mit 134 bis 136·5 angegeben wird.

Um die Aufspaltung der Kohlenstoffkette zu bewerkstelligen, wurden 5 g Rapinsäure in ähnlicher Weise wie oben, jedoch mit 375 cm<sup>3</sup> 2 % Kaliumpermanganatlösung behandelt (entsprechend einer zur völligen Spaltung berechneten Menge von 7·465 g KMnO<sub>4</sub>). Da die Reaktion nicht glatt verläuft und eine erhebliche Menge nicht aufgespaltenen Ausgangsmaterials in Form von Dioxystearinsäure erhalten wird, empfiehlt es sich, die letzteren, in Wasser unlöslichen Stoffe mit ziemlich viel Wasser zu erhitzen, um die leichter löslichen Spaltungsprodukte abzutrennen, zu filtrieren und mit heißem Wasser nachzuwaschen. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, eingedampft und die Seife mit verdünnter Säure zerlegt. Dabei schied sich einerseits eine geringe Menge eines gelblichen Öles von eigentümlichem Geruch ab (Pelargonsäure?), anderseits eine feste Säure, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ. Ihr Schmelzpunkt von 106° und ihr Neutralisationswert von 610·2 deuten darauf hin, daß es sich um Azelaänsäure handelte.

0·3596 g verbrauchten 0·2194 g KOH, entsprechend dem Neutralisationswert von 610·2, entsprechend einem Molekulargewicht von 183·9 (Azelaänsäure: Schmelzpunkt 107, Molekulargewicht 188·18, Neutralisationswert 596·4).

Dieser ganze Komplex von Beobachtungen drängte zu der Vermutung, daß die Rapinsäure mit der gewöhnlichen Ölsäure identisch ist. Da die Literaturangaben<sup>1</sup> über das ölsäure Zink merkwürdigerweise sehr dürftig sind, wurde, um Vergleichspunkte zu gewinnen, aus technischem Elain mittels der Zinkmethode dieses Salz dargestellt. Das ölsäure Zink stellte einen Körper dar, der in seinen Eigenschaften mit denen des rapinsäuren Zinkes übereinstimmte. Insbesondere der Schmelzpunkt lag auch bei 78°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Zinksalze zeigte keine Erniedrigung.

In folgender Tabelle sei eine Übersicht über die von mir bestimmten, sowie die der Literatur entnommenen Konstanten der Ölsäure und der Rapinsäure gegeben.

	Ölsäure	Rapinsäure
Erstarrungspunkt .....	+4° <sup>1</sup>	+4°
Schmelzpunkt .....	+14° <sup>1</sup>	+14°
Spezifisches Gewicht .....	$D_{14} = 0.8980^2$	$D_{15} = 0.8973$
Brechungsindex .....	$n_{15} = 1.4638^2$	$n_{15} = 1.4620$
Neutralisationswert .....	berechnet 198.7	gefunden 196.5
Jodzahl .....	berechnet 89.90	gefunden 86.45
Reduktionsprodukt .....	n. Stearinsäure <sup>3</sup>	n. Stearinsäure <sup>3</sup>
Produkt mit Phenylhydrazin ..	keines <sup>3</sup>	keines <sup>3</sup>
Azetylprodukt .....	keines <sup>3</sup>	keines <sup>3</sup>
Schmelzpunkt d. Elaidinsäure ..	50--51° <sup>4</sup>	+50°
Zinksalz $\left\{ \begin{array}{l} \text{0\% C} \dots\dots\dots \\ \text{0\% H} \dots\dots\dots \\ \text{0\% Zn} \dots\dots\dots \end{array} \right.$	berechnet 68.81 berechnet 10.59 berechnet 10.41	gefunden 69.01 gefunden 10.69 gefunden 10.27
Schmelzpunkt des Zinksalzes.	78°	78.5°
	Mischschmelzpunkt 78°	Mischschmelzpunkt 78°
Schmelzp. d. Oxydationsprod. .	136.5 <sup>5</sup>	135.5
Spaltungsprodukt a .....	Pelargonsäure <sup>6</sup>	?
Spaltungsprodukt b .....	Azelaänsäure <sup>6</sup>	Azelaänsäure

<sup>1</sup> J. Gottlieb, Lieb. Ann. d. Chem., 57, 1846, 43.

<sup>2</sup> Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachse, 1908, 12.

<sup>3</sup> J. Zellner, Monatshefte für Chemie, 17, 1896, 309.

<sup>4</sup> F. Bondet, Lieb. Ann. d. Chem., 4, 1832, 1.

<sup>5</sup> Saytzeff, J. f. pr. Chem., 31, 1885, 541.

<sup>6</sup> F. G. Edmed, J. of the chem. Soc., 73, 1898, 627.

Aus dem so gesammelten Material ergibt sich wohl zwingend der Schluß, daß die Rapinsäure mit der gewöhnlichen 9-10-Ölsäure identisch und daher aus der Literatur als besondere Substanz am besten zu streichen ist.

<sup>1</sup> Gmelin, Handb. d. org. Chem. (nach Chevreul), 4/II. 1866, 1485.