

Über die Reduktion der sekundären Hydroxylgruppe in der Ricinolsäure

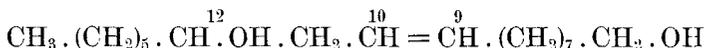
Von

Fritz Sigmund und Fritz Haas

Aus dem Analytischen Universitätslaboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Bei einem Versuche, Ricinolsäureäthylester mit Natrium und Amylalkohol nach Bouveault und Blanc zu reduzieren, wurde statt des erwarteten ungesättigten Glykoles



im wesentlichen Oleinalkohol erhalten¹. Zur Identifizierung wurde er in sein Acetat übergeführt und weiters dieses sowie der Oleinalkohol selbst mit Platinmohr nach Willstätter reduziert, wobei Stearylalkohol und sein Acetat im reinsten Zustande erhalten wurden.

Dieses Ergebnis der Reduktion war insoferne beachtenswert, als nach den bisherigen Erfahrungen unter den gewählten Bedingungen eine Reduktion der sekundären Hydroxylgruppe nur eintritt, wenn sie sich unmittelbar neben einer Doppelbindung befindet. Im Falle der Ricinolsäure, deren Hydroxylgruppe am 12. Kohlenstoffatom nach übereinstimmenden Konstitutionsbestimmungen² von der Doppelbindung (C₉–10) durch eine CH₂-Gruppe getrennt ist, war also weder eine Reduktion der Hydroxylgruppe noch eine Wasserstoffanlagerung an die Doppelbindung zu erwarten³.

Es war daher von Interesse, das Verhalten der Ricinolsäure und ihrer Derivate auch bei der katalytischen Reduktion mit Platinmohr zu studieren, wobei nach Möglichkeit festgestellt werden sollte, in welcher Reihenfolge die Reduktion der Hydroxylgruppe, bzw. die Absättigung der Doppelbindung eintritt.

Über die katalytische Reduktion der Ricinolsäure und ihres Methylesters liegen schon einige Angaben vor. So berichten Grün und Woldenberg⁴, daß 12-Oxystearinsäure durch

¹ Bei der Analyse des sorgfältig destillierten Oleinalkohols wurden stets etwas zu niedere C-Werte und zu hohe Werte für das Molekulargewicht erhalten. Nach einer Oxydation des Alkohols mit alkalischer KMnO₄-Lösung wurde weiters ein geringer Anteil Heptylsäure durch die Analyse des Silbersalzes nachgewiesen. Dies mag dafür sprechen, daß dem Oleinalkohol geringe Mengen des erwarteten Glykols beigemengt waren, die durch Destillation nicht abzutrennen sind.

² Goldsobel, Ber. 27, 3121; Kasansky, J. pr. Ch. 62, 367; Jegorow, J. pr. Ch. 194, 539 (1912); Noorduy n, Rec. 38, 323 (1919); Thoms u. Deckert, Ber. der deutsch. pharm. Ges. 31, 20–26 (1921).

³ Eine solche tritt bei Anwendung von Na u. Alkohol im allgemeinen nur ein, wenn sich die Doppelbindung in α-β-Stellung zur Carboxylgruppe befindet.

⁴ Am. Soc. 31, 504 (1909).

direkte Reduktion von Ricinolsäure nicht darstellbar ist, es gelang ihnen indessen, den Methylester der Ricinolsäure mit einem nach Fokin dargestellten Platinkatalysator in ätherischer Lösung so zu reduzieren, daß der Methylester der 12-Oxystearinsäure und aus diesem die Säure selbst erhalten wurden. Grün und Czerny⁵ geben an, daß man zur Darstellung der 12-Oxystearinsäure oder ihrer Ester Ricinolsäure möglichst schonend und vorsichtshalber unvollständig mit Nickelkatalysator hydriert, da man auf diese Weise die Bildung von Stearinsäure vermeidet. Aus diesen Beobachtungen ist schon zu ersehen, daß auch bei der katalytischen Reduktion zumindest ein teilweiser Angriff auf die sekundäre Hydroxylgruppe erfolgt, was überdies schon durch den ersten unserer Versuche bestätigt wurde.

Die Reduktionen wurden nach der einfachen und bewährten Methode von Willstätter ausgeführt und der Platinkatalysator nach der modifizierten Löw'schen Vorschrift bereitet⁶.

Bei der erschöpfenden Reduktion der Ricinolsäure in Eisessiglösung mit 10% Platin vom Gewicht der angewandten Säure wurde Stearinsäure erhalten und durch die Säurezahl identifiziert. Bei einem weiteren Versuch unter gleichen Bedingungen wurde die Wasserstoffzufuhr nach Aufnahme des für 2 Atome Wasserstoff berechneten Volumens unterbrochen. Die Reduktion lieferte ein Gemisch von Stearinsäure und unveränderter Ricinolsäure; 12-Oxystearinsäure konnte nicht aufgefunden werden. Dies zeigt, daß bei der Einwirkung des Wasserstoffes die Doppelbindung der sekundären Hydroxylgruppe gegenüber nicht bevorzugt wird und die Reduktion an jenem Molekül vollständig wird, an dem sie begonnen hat. Diese Erscheinung erinnert an die Beobachtung Willstätters gelegentlich der Hydrierung von Naphthalin⁷ und Benzoesäure⁸ nach demselben Verfahren, wobei gleichfalls teilweise hydrierte Derivate nicht erhalten wurden.

Die weiteren Hydrierungsversuche mit Ricinolsäuremethylester wurden zunächst mit gleichfalls zirka 10% Platin, jedoch in methylalkoholischer und ätherischer Lösung ausgeführt, um Eisessig als Lösungsmittel zu vermeiden, da dieser nach den Beobachtungen Willstätters und Skitas die Wasserstoffanlagerung am meisten begünstigt⁹. Auch unter diesen schonenden Bedingungen konnte indessen nur Stearinsäuremethylester als Endprodukt einer vollständigen Hydrierung erhalten werden. Bei einem Versuch in ätherischer Lösung mit nur 3% Katalysator wurde eine merkbare Wasserstoffabsorption überhaupt nicht beobachtet.

Da somit die sekundäre Hydroxylgruppe, wenn auch nicht unmittelbar der Doppelbindung benachbart, im gleichen Maße wie

⁵ Ber. 59, I, 57.

⁶ Ber. 45, 1472.

⁷ Ber. 46, 534.

⁸ Ber. 41, 1479.

⁹ Ber. 54, 137; Ber. 48, 1636.

diese der Reduktion zugänglich scheint, gleichgültig ob von der freien Säure oder ihrem Ester ausgegangen wird, schien der Schutz der OH-Gruppe nun durch Acetylierung möglich. Nach erfolgter Acetylierung des Ricinolsäuremethylesters — über deren Verlauf weiter unten einige Beobachtungen mitgeteilt werden — wurde bei der Hydrierung nur mehr die für die Absättigung der Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Aus dem erhaltenen Produkt konnte nach Verseifen und Ansäuern 12-Oxystearinsäure vom Schmelzpunkt 78·5° erhalten werden¹⁰. Bei einer unter den günstigsten Bedingungen — in Eisessig mit 20% Platinmohr — versuchten weiteren Reduktion der Oxy-stearinsäure wurde nun, auch bei stundenlanger Versuchsdauer, keine Wasserstoffabsorption beobachtet, sondern unveränderte 12-Oxystearinsäure zurückerhalten.

Durch diese Beobachtungen scheint erwiesen, daß die Reduktion der ungeschützten sekundären Hydroxylgruppe — zumindest unter den von uns gewählten Bedingungen — dem Einfluß der, wenn auch nicht unmittelbar benachbarten Doppelbindung zuzuschreiben ist und weiterhin, daß sie zeitlich früher eingetreten sein muß, als die Absättigung der doppelten Kohlenstoffbindung, da sich die sekundäre OH-Gruppe in einer gesättigten Kette gegen die Reduktion beständig erwies.

Es sei noch erwähnt, daß es in wiederholten Versuchen nicht gelang, aus der käuflichen Ricinolsäure (Kahlbaum) — auch nicht nach vorhergehender Destillation — ihren Methylester und dessen Acetylprodukt rein herzustellen. Eine Untersuchung dieser Ricinolsäure nach den Angaben H. Meyers¹¹ ergab einen Gehalt von nur 85% Säure mit freier Carboxylgruppe, während der Rest durch esterartige Verkettung zu Ricinylricinolsäuren oder Polyricinolsäuren verbunden sein dürfte, auf die schon von Juillard¹² und H. Meyer¹³ hingewiesen wurde. Durch mindestens einstündiges Erhitzen mit einem geringen Überschuß alkoholischen Alkalis gelingt es leicht, diese Produkte aufzuspalten und sodann über ihr Natrium- oder Bariumsalz eine Ricinolsäure zu gewinnen¹⁴, deren Gehalt an freier Carboxylgruppe zu 99·7% gefunden wurde. Der aus so behandelter Ricinolsäure hergestellte Methylester¹⁵ war nach der ersten Destillation analysenrein.

Weder die Einwirkung von Acetylchlorid auf diesen Ester nach der von Walden empfohlenen Arbeitsweise¹⁶ noch auch eine der anderen üblichen Acetylierungsmethoden führten indessen zu dem von Walden nur durch Angabe des Siedepunktes be-

¹⁰ Grün u. Woldenberg l. c.

¹¹ Archiv f. Pharm. 235, 186.

¹² Bull. XIII, 238, 240.

¹³ l. c.

¹⁴ Einer Privatmitteilung des Herrn Professor Walden verdanken wir die Bestätigung unserer Beobachtung und die Angabe, daß auch er zur Durchführung seiner Versuche die Ricinolsäure über das Kaliumsalz reinigte, um zu ihrem Ester zu gelangen.

¹⁵ Grün u. Woldenberg, Am. Soc. 31, 499.

¹⁶ Ber. 36, 782.

stimmten Acetylprodukt. Wir erhielten optimal durch etwa 4stündige Einwirkung von Acetylchlorid in Chloroformlösung ein Produkt, das zu beinahe 85% aus dem Acetylderivat bestand, durch wiederholte Einwirkung von Acetylchlorid nicht mehr weiter acetyliert werden konnte, andererseits aber innerhalb so enger Grenzen destillierte, daß auch auf diesem Wege eine weitere Reinigung von unverändertem Ester nicht mehr möglich war. Nach unseren Erfahrungen muß angenommen werden, daß das von Walden erhaltene Endprodukt nur durch wiederholte Fraktionierung einer großen Menge Rohproduktes in geringer Ausbeute gewonnen werden konnte¹⁷.

Bei der Hydrierung dieses Produktes wurde, wie oben erwähnt, nur die seiner Zusammensetzung entsprechende Menge Wasserstoff absorbiert und im folgenden 12-Oxystearinsäure erhalten, was gleichfalls für seine Zusammensetzung spricht.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Ricinolsäure.

Nach wiederholten vergeblichen Versuchen, aus der käuflichen und frisch destillierten Ricinolsäure (Kahlbaum) ihre Ester rein darzustellen, wurde diese Ricinolsäure nach den Angaben Meyers¹⁸ auf ihren Gehalt an freier Carboxylgruppe wie folgt geprüft und sodann gereinigt:

Säurezahl der käuflichen Ricinolsäure (Kahlbaum)¹⁹.

Die Einwage wurde jedesmal in 15 cm³ Alkohol gelöst und in der Kälte (Phenolphthalein) mit normaler Natronlauge titriert.

Einwage I. 2·2989 g Substanz verbrauchen 6·55 cm³ n. NaOH, entspricht
367·5 mg KOH

gefunden 159·9, entspricht 84·98 % freier Carboxylgruppe.

Einwage II. 2·8757 g Substanz verbrauchen 8·30 cm³ n. NaOH, entspricht
465·7 mg KOH

gefunden 161·9, entspricht 86·09 % freier Carboxylgruppe.

Einwage III. 1·8744 g Substanz verbrauchen 5·38 cm³ n. NaOH, entspricht
301·0 mg KOH

gefunden 161·0, entspricht 85·61 % freier Carboxylgruppe.

Ber. für C₁₈H₃₄O₂: 188·1.

Zur Bestimmung der für die Verseifung der ester- und laktonartigen Produkte notwendigen Zeit wurden mit dem obenstehenden drei Einwagen nach beendeter Titration einige Versuche ausgeführt.

Es ergab sich, daß weder durch 20 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade, noch durch 24-, bzw. weitere 48-

¹⁷ Zu dieser Frage hat uns Herr Professor P. Walden eine Privatmitteilung liebenswürdig zugesagt.

¹⁸ H. Meyer l. c.

¹⁹ Die verhältnismäßig großen Differenzen zwischen den gefundenen Werten sind durch die bei ungleich langer Dauer der Titration auch schon in der Kälte eintretende Verseifung der ester- und laktonartigen Produkte zu erklären.

stündige Einwirkung bei Zimmertemperatur eine vollständige Aufspaltung erreicht werden kann. So waren nach dieser Behandlung mit den ersten zwei Einwagen nur 89·5%, bzw. 88·7% und 91·0% freier Carboxylgruppe nachzuweisen. Erst mindestens einstündiges Erwärmen am siedenden Wasserbad führte nahezu vollständige Aufspaltung herbei.

Einwage III. Mit weiteren 4·62 cm^3 n. NaOH (insgesamt 10 cm^3) versetzt eine Stunde lang am Wasserbad gekocht und nach dem Abkühlen mit n. HCl zurücktitriert.

Verbrauch an n. HCl 3·9 cm^3 .

Gesamtverbrauch an n. NaOH 6·1 cm^3 , entspricht 342·3 mg KOH.

Gefunden 182·6, entspricht 97·07% freier Karboxylgruppe.

Zur Reinigung der für die folgenden Versuche verwendeten Ricinolsäure wurde daher die käufliche Säure zunächst mit einem zirka 50%igen Überschuß alkoholischer Natronlauge eine Stunde lang am kochenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Wasser in das Ba-Salz²⁰ übergeführt und schließlich aus diesem mit 2 n. HCl freigesetzt, in ätherischer Lösung getrocknet und im Vakuum destilliert. Eine ebenso reine Säure konnte gewonnen werden, wenn nach dem Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge sofort HCl zugesetzt und sonst wie oben verfahren wurde.

Säurezahl des erhaltenen Produktes.

3·1709 g Ricinolsäure, in 15 cm^3 Alkohol gelöst, verbrauchen in der Kälte (Phenolphthalein) 10·60 cm^3 n. NaOH, entspricht 495·8 mg KOH.

Gef.: 187·6, entspricht 99·7% freier Karboxylgruppe.

Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$: 188·1.

Reduktion des Ricinolsäureäthylesters nach Bouveault-Blanc.

Der Ricinolsäureäthylester wurde nach der von Walden²¹ gegebenen Vorschrift durch Sättigung eines eisgekühlten Gemisches von Ricinolsäure und der gleichen Gewichtsmenge absoluten Äthylalkohols mit trockenem HCl-Gas dargestellt.

Zur Reduktion nach Bouveault-Blanc wurden 134 g Ricinolsäureäthylester in 1200 g absolutem Amylalkohol (K. P. 128—131°) gelöst und 57 g metallisches Natrium in Stücken in die unter Rückflußkühlung kochende Lösung eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen auf etwa 100° wurde mit der gleichen Menge siedenden Wassers versetzt, die ölige Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Amylalkohols verblieb ein öliger Rückstand, von dem im Vakuum von 10 mm 65 g unzersetzt zwischen 206°—207° übergingen. Diese Substanz, dreimal auf die gleiche Art hergestellt, zeigte stets den gleichen Siedepunkt.

²⁰ Saalmüller, A. 64, 108.

²¹ Ber. 36, 782.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1127 g	Substanz	gaben	0·3318 g	CO ₂ ,	entspricht	80·29 %	C
0·1127 g	"	"	0·1283 g	H ₂ O,	"	12·74 %	H
0·1295 g	"	"	0·3789 g	CO ₂ ,	"	79·80 %	C
0·1295 g	"	"	0·1475 g	H ₂ O,	"	12·75 %	H.

Ber. für Oleinalkohol (C₁₈H₃₆O): 80·51 % C, 13·52 % H.
Ber. für Glykol C₁₈H₃₆O₂: 75·98 % C, 12·77 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

I. 0·1061 g Substanz, in 21·8731 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0·09°. **Gefunden M. = 274·9.**

II. 0·4798 g Substanz, in 21·8731 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0·39°. **Gefunden M. = 286·8.**

Ber. für C₁₈H₃₆O: M = 268·3.

Jodzahl nach Wijs.

0·3921 g	Substanz	addieren	0·3671 g	J,	gefunden	93·6
0·3806 g	"	"	0·3641 g	J,	"	95·7

Ber. für C₁₈H₃₆O — 94·6.

Für das Vorliegen des Oleinalkohols sprechen außer dem Siedepunkt die bei der Elementaranalyse und Jodzahl gewonnenen Werte. Die Molekulargewichtbestimmung läßt das Vorliegen geringer Mengen zweiwertigen Alkohols, der sich durch Destillation nicht abtrennen ließ, möglich erscheinen.

Acetat des Oleinalkoholes C₂₀H₃₈O₂.

Zur Herstellung des Acetates des Oleinalkoholes wurde im Sinne der von Benedikt und Ulzer gegebenen Arbeitsweise²² verfahren. Aus 20 g Oleinalkohol wurden 23 g des Acetates erhalten, welche bei 215°—218° und 12 mm destillierten. (Ausbeute 99% der Theorie.) Das Acetat ist eine farblose, ölige Flüssigkeit.

Acetylzahl.

4·2839 g	Substanz	verbrauchen	14·15 cm ³	1 n. KOH	entspricht	0·7939 mg	KOH
4·2677 g	"	"	14·25 cm ³	1 n. KOH	entspricht	0·7995 mg	KOH

Gef.: 14·21, 14·36 % Acetyl.

Ber. für C₁₈H₃₆O (CH₃CO): 13·86 % Acetyl.

Hydrierungen mit Platinmohr nach Willstätter.

Die im folgenden beschriebenen Hydrierungen wurden in der von Willstätter²³ empfohlenen Apparatur in einem zirka 100 cm³ fassenden Schüttelkolben mit Schliffstopfen am Tubus ausgeführt. Der Wasserstoff wurde einer Druckflasche entnommen und durch Kalilauge, Kaliumpermanganat und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen.

Der als Katalysator benutzte Platinmohr, nach der Vorschrift von Löw, bezw. Willstätter²⁴ durch Reduktion einer salzsauren Platinichlorwasser-

²² M. VIII. 41.

²³ Willstätter und Mayer, B. 41, 1475.

²⁴ Ber. 23, 289; Ber. 45, 1472.

stoffsäurelösung mit 50% KOH und 33% Formaldehyd bereitet, zeigte für die Hydrierung der Doppelbindung eine gute Wirksamkeit. Als Lösungsmittel wurde Eisessig (Kahlbaum p. a.) nach einmaligem Ausfrieren verwendet.

Hydrierung des Oleinalkoholes $C_{18}H_{36}O$.

Zu der Hydrierung wurden 5·8 g frischdestillierten Alkoholes (K. P. 206°—207°, 9 mm) in 50 g Eisessig gelöst und mit 0·5 g Platinmohr in Wasserstoffatmosphäre bis zum Stillstand der Absorption geschüttelt. Die Eisessiglösung wurde von den im Laufe der Hydrierung abgeschiedenen Kristallen und dem Katalysator abgesaugt, mit Wasser versetzt und die ausgefallenen Kristalle in Äther gelöst. Die am Filter verbliebenen Kristalle konnten mit Äther leicht vom Platin getrennt werden. Nach Abdampfen des Äthers aus den getrockneten, vereinigten ätherischen Lösungen verblieb ein öliger Rückstand, von dem 5·2 g bei 197°—201° (9 mm) destillierten. In der Vorlage erstarrte das Destillat zu farblosen, schuppigen Kristallen von F. P. 58·5°.

Die Hydrierung hat somit zu dem bereits von Krafft²⁵ beschriebenen Stearylalkohol (Octadecylalkohol) $C_{18}H_{38}O$ geführt, dessen Kochpunkt dort zu 210·5° bei 15 mm angegeben wird. Als F. P. geben Willstätter und Mayer²⁶ 57°—58°, Krafft „unter 59°“ an.

Hydrierung des Acetates $C_{18}H_{35}OOCCH_3$.

Zu der Hydrierung wurden 6·5 g frischdestillierten Acetates (K. P. 215°—218°, 12 mm) in 46 g Eisessig gelöst und mit 0·57 g Platin in Wasserstoffatmosphäre bis zum Stillstand der Absorption geschüttelt. Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes geschah wie beim Stearylalkohol.

Nach Abdampfen des Äthers aus der getrockneten Lösung verblieb ein öliger Rückstand, von dem nach zweimaligem Destillieren 4·4 g einer von 205°—208° siedenden Flüssigkeit übergingen (9 mm). In der Vorlage erstarrte das Destillat und gab den F. P. 34·5°.

0·1479 g	Substanz	gaben	0·4152 g	CO ₂ ,	entspricht	76·57 %	C
0·1479 g	„	„	0·1701 g	H ₂ O,	„	12·87 %	H
0·1357 g	„	„	0·3817 g	CO ₂ ,	„	76·72 %	C
0·1357 g	„	„	0·1556 g	H ₂ O,	„	12·83 %	H.

Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$: 76·84% C, 12·91% H.

Acetylzahl.

4·9351 g Substanz verbrauchen 15·86 cm³ n. KOH.

Gef.: 13·82% Acetyl.

Ber. für $C_{20}H_{40}O_2$: 13·77% Acetyl.

Die Hydrierung hat zu dem von Krafft²⁷ hergestellten Octadecylacetat geführt. Dem von Krafft gegebenen Kochpunkt 222°—223°, 15 mm und F. P. zirka 31° stehen die von uns erhaltenen konstanten K. P. 205°—208°, 9 mm und F. P. 34·5° in ziemlich guter Übereinstimmung gegenüber.

²⁵ Ber. 17, 1628.

²⁶ l. c.

²⁷ Ber. 16, 1722.

Katalytische Hydrierung der Ricinolsäure.

5·9 g frischdestillierte Ricinolsäure (K. P. 230°—235°, 9 mm) wurden in 47 cm³ Eisessig gelöst und mit 0·55 g Platin in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden 724 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Die Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes wurde in der gleichen Weise wie bei den früheren Versuchen ausgeführt. Bei der Destillation gingen 4·2 g einer von 220°—224° (10 mm) siedenden Substanz über, die in der Vorlage zu einer fettigen Kristallmasse erstarrte.

Äquivalentgewicht.

4·1513 g Substanz verbrauchen 14·52 cm³ 1 n. NaOH entsprechend 0·8147 mg KOH.

Gef. 285·9.

Ber. für Stearinsäure C₁₈H₃₆O₂: 284·29.

Ber. für Oxystearinsäure C₁₈H₃₆O₃: 300·29.

Der Wasserstoffverbrauch bei der Hydrierung und das Äquivalentgewicht lassen darauf schließen, daß im wesentlichen Stearinsäure vorliegt.

Zweiter Versuch.

Zur Hydrierung wurden 6·9 g Ricinolsäure in 40 g Eisessig gelöst und 0·596 g Platinmohr zugesetzt. Die Wasserstoffzufuhr wurde nach Aufnahme des für 2 Atome Wasserstoff berechneten Volumens unterbrochen und das Hydrierungsprodukt wie früher aufgearbeitet. Von dem trockenen, von Äther befreiten Rückstand destillierte die Hauptmenge bei 9 mm von 212—222°, ein geringerer Anteil eines nicht erstarrenden Öles ging bis 232° über. Die Hauptfraktion vom F. P. 52° wurde wiederholt aus einer für Stearinsäure unzureichenden Menge absoluten Alkohols fraktioniert umkristallisiert, um die etwa vorhandene leichter lösliche Oxystearinsäure²⁸ im Alkohol anzureichern. Vier so erhaltene Fraktionen hatten nach Abdampfen des Alkohols und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-Exsikkator folgende Schmelzpunkte;

Fraktion	I. Hauptmenge	69°
„	II.	63° — 64°
„	III.	65° — 66°
„	IV.	61·5°.

Der Schmelzpunkt, der als Hauptmenge erhaltenen ersten Fraktion, sowie das bei der Destillation erhaltene ölige Destillat sprechen dafür, daß ein Gemisch von Stearinsäure und Ricinolsäure vorliegt. Kristalle von etwa als Zwischenprodukt entstandener Oxystearinsäure vom F. P. 78° wurden nicht beobachtet.

Hydrierung des Ricinolmethylesters.

Der Ricinolmethylester wurde nach den Angaben Grün s²⁹ dargestellt. Aus 104 g Ricinolsäure wurden 82 g reinen Esters vom K. P. (11 mm) 225—229° (Hg im Dampf) erhalten. Ausbeute 75% der Theorie.

²⁸ Hundert Teile gesättigte, alkoholische Lösung enthalten 13·24 Teile Oxystearinsäure. (Kasansky l. c.) 40 Teile absoluter Alkohol lösen einen Teil Stearinsäure.

²⁹ Grün und Woldenberg l. c.

Verseifungszahl des Esters.

Die Einwagen wurden mit je 25 cm^3 alkoholischer KOH (entspricht $23\cdot20\text{ cm}^3$ n. KOH) eine Stunde gekocht.

I. $4\cdot1350\text{ g}$ Ester verbrauchen $13\cdot33\text{ cm}^3$ n. KOH, entspricht $747\cdot9\text{ mg}$ KOH
 II. $2\cdot2867\text{ g}$ „ „ „ $7\cdot41\text{ cm}^3$ n. KOH, „ $415\cdot8\text{ mg}$ KOH

Gefunden I $180\cdot9$.

„ II $181\cdot9$.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_3$ $179\cdot7$.

Erster Versuch in absolut methyalkoholischer Lösung.

$6\cdot9\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden in absolutem Methyalkohol gelöst und nach Zusatz von $0\cdot5\text{ g}$ Platinmohr hydriert. Innerhalb 6 Stunden war das für die Hydrierung der Doppelbindung berechnete Volumen Wasserstoff (520 cm^3) aufgenommen, worauf die Hydrierung unterbrochen wurde. Bei der Fraktionierung des wie früher aufgearbeiteten Hydrierungsproduktes destillierte die Hauptmenge von $195\text{—}206^\circ$ bei 10 mm als schwach gelbliches Öl, das in der Vorlage langsam erstarrte. Aus Äther umkristallisiert, hatte es den F. P. 37° .

Im Hinblick auf den für Stearinsäuremethylester mit 38° und für Oxystearinsäuremethylester von Grün und Woldenberg³⁰ mit 58° angegebenen Schmelzpunkt kann geschlossen werden, daß bei der Reaktion als Hauptmenge Stearinsäuremethylester entstanden war.

Zweiter Versuch in absolut ätherischer Lösung.

$6\cdot7\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden mit $0\cdot55\text{ g}$ Platinmohr in absolut ätherischer Lösung hydriert. Die Wasserstoffzufuhr wurde nach Aufnahme von 720 cm^3 Wasserstoff statt der berechneten 525 cm^3 unterbrochen und das kristallisierte Hydrierungsprodukt aus Äther umkristallisiert.

Auch diesmal wurde Stearinsäuremethylester von F. P. $38\cdot5^\circ$ erhalten, während höher schmelzende Produkte nicht festgestellt werden konnten.

Dritter Versuch mit geringer Katalysatormenge in absolut ätherischer Lösung.

$6\cdot4\text{ g}$ frisch destillierter Ricinolsäuremethylester wurden in absolut ätherischer Lösung mit $0\cdot2\text{ g}$ Platinmohr unter Wasserstoffzufuhr geschüttelt. Da innerhalb einer Stunde nur 20 cm^3 Wasserstoff absorbiert wurden, setzen wir weitere $0\cdot07\text{ g}$ Platin zu. Auch dann konnte keine merkliche Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Auffallenderweise war also hier so gut wie keine Reduktion eingetreten, obwohl die Menge des Katalysators nicht allzusehr verschieden war. Es schien überhaupt bei den katalytischen Reduktionen eine gewisse minimale Menge des Katalysators notwendig zu sein.

Acetylprodukt des Ricinolsäuremethylesters.

Bei zahlreichen vergeblichen Versuchen, das reine Acetylderivat des Ricinolsäuremethylesters nach den Angaben Wal-

³⁰ Grün und Woldenberg l. c.

den s³¹ und nach den anderen üblichen Acetylierungsmethoden darzustellen, wurden stets Produkte mit sehr geringem Acetylgehalt gefunden. Schließlich wurde im wesentlichen nach Walden wie folgt verfahren:

Auf den Ricinolsäuremethylester wurde Acetylchlorid in dreifachem Überschuß im kochenden Wasserbad unter Rückflußkühlung bis zum Aufhören der HCl-Gasentwicklung (etwa 4 Stunden) einwirken gelassen. Nach dem Abkühlen wurde mit Chloroform verdünnt, mit Eiswasser versetzt, die Chloroformschicht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms verbliebene Rückstand destillierte bei 10 mm von 224°–232° (Hg im Dampf), er wurde in zwei Fraktionen 224°–228° und 228°–230° aufgefangen.

Verseifungszahl.

Die Einwage wurde mit 25 cm³ alkoholischer Kalilauge (entspricht 23·2 cm³ n. KOH) eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen mit n. HCl (Phenolphthalein) zurücktitriert.

- I. Fraktion: 2·0803 g Substanz verbrauchen 10·2 cm³ n. KOH,
entspricht 572·3 mg KOH.
II. Fraktion: 2·4736 g Substanz verbrauchen 12·98 cm³ n. KOH,
entspricht 728·3 mg KOH.

Gef. Fraktion I: 275·1

„ „ II: 294·4.

Ber. für das Acetat des Ricinolsäuremethylesters C₂₁H₃₈O₄: 316·7.

Ein Vergleich der Verseifungszahl des Endproduktes der Acetylierung des Ricinolsäuremethylesters mit der für das Acetylprodukt dieses Esters berechneten Verseifungszahl ergibt, daß es in keinem Fall gelingt, die Acetylierung quantitativ zu leiten. Mit Rücksicht auf die engen Grenzen, innerhalb deren das jeweils erhaltene Produkt bei der sorgfältigen Vakuumdestillation mit annähernd gleichmäßiger Geschwindigkeit übergeht, scheint eine Trennung des unveränderten Esters von seinem Acetylprodukt auch durch wiederholte Destillation nicht möglich. So ist auch der Unterschied der von den einzelnen Fraktionen eines Versuches bestimmten Verseifungszahlen nicht bedeutend. Der höchste Anteil an Acetylprodukt konnte in den letzten Fraktionen der bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Ricinolsäuremethylester erhaltenen Produkte nachgewiesen werden. Aus der bestimmten Verseifungszahl 294·4 gegenüber der für Ricinolsäuremethylester mit 179·9, für sein Acetylprodukt mit 316·7 berechneten Verseifungszahl ergibt sich ein Gehalt an Acetylprodukt von 83·72%.

Aus den Angaben Waldens über die Herstellung des Acetylproduktes des Ricinolsäuremethylesters ist nicht zu entnehmen, mit welcher Ausbeute er das durch Destillation gereinigte Acetylprodukt, dessen Siedepunkt dort³² mit 260° (13 mm) bei

³¹ Walden l. c.

³² Walden l. c.

einer Destillation „über offenem Feuer“ bestimmt wurde, erhielt. Nach unseren Erfahrungen muß angenommen werden, daß das von Walden erhaltene Endprodukt nur durch wiederholte Fraktionierung einer großen Menge Rohproduktes gewonnen werden konnte. Der Siedepunkt der an Acetylprodukt reichsten Fraktion (82·72%) konnte von uns bei 228°—230° (Quecksilberfaden im Dampf) bei 10 *mm* Druck unter Anwendung eines Luftbades beobachtet werden.

Hydrierung des Acetylproduktes des Ricinolsäuremethylesters.

Zur Hydrierung wurden die bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Ricinolsäuremethylester erhaltenen Fraktionen mit einem Gehalt von 83·7%, bezw. 75·7% Acetylprodukt verwendet. Im zweiten Falle wurden 13 *g* (Verseifungszahl 283·4) in 40 *cm*³ Eisessig gelöst und nach Zusatz von 0·5 *g* Platinkatalysators bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. In zwei Stunden wurden 1020 *cm*³ statt der berechneten 1090 *cm*³ absorbiert. Beim Versetzen der Eisessiglösung mit Wasser schied sich ein Öl aus, das in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem vollständigen Vertreiben des Äthers wurde im Vakuum bei 17 *mm* destilliert. 11·5 *g* gingen von 239° bis 244° (Hg im Dampf) als wasserhelles, klares Öl über.

Verseifungszahl.

11·2949 *g* Substanz mit 75 *cm*³ alkoholischer Kalilauge (entspricht 75·84 *cm*³ n. KOH) eine Stunde gekocht und nach dem Erkalten mit n. HCl zurücktitriert.

Verbrauch an n. KOH 56·06 *cm*³ entspricht 3145·5 *mg* KOH.

Gef.: 278·5.

Ber. für das Acetat des Oxystearinsäuremethylesters C₂₁H₄₀O₄: 314·9.

Auch hier erschien es aussichtslos, durch wiederholte Fraktionierung das reine, bisher unbekannte Acetylprodukt des 12-Oxystearinsäuremethylesters zu erhalten. Das Vorliegen dieses Körpers kann jedoch mit Rücksicht auf das bekannte Ausgangsmaterial, die beobachtete Wasserstoffaufnahme und die, wie im folgenden beschrieben, aus ihm hergestellte Oxystearinsäure angenommen werden.

12-Oxystearinsäure.

Die nach der eben beschriebenen Verseifung mit 1 n. NaOH und Titration mit HCl erhaltene alkoholische Lösung wurde mit einem Überschuß von 2 n. HCl versetzt und von den reichlich ausgeschiedenen weißen Flocken abgesaugt. Zur Trennung der zu erwartenden geringen Mengen Stearinsäure von der in Hauptmenge zu gewärtigenden Oxystearinsäure wurde die fettglänzende Kristallmasse aus absolutem Alkohol umkristallisiert,

hiebei mit Rücksicht auf die geringere Löslichkeit der Stearinsäure, die beim Abkühlen abgeschiedenen Kristallmassen in drei Fraktionen zerlegt. Nach wiederholtem Umkristallisieren unter Ausschluß der zuerst ausgeschiedenen Fraktion und sorgfältigem Trocknen wurde die Oxystearinsäure in Form von weißen, großflockigen Kristallen von F. P. 78.5° (korrigiert) erhalten. Kristallisiert man zum zweitenmal aus Äther um, so befindet sich die Oxystearinsäure in den zuerst ausgeschiedenen Anteilen, die leichter lösliche Stearinsäure im letzten Anteil und in der Mutterlauge.

Versuch der katalytischen Reduktion von 12-Oxystearinsäure.

1.9 g Oxystearinsäure wurde in Eisessig gelöst und mit 0.4 g Platinmohr in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es konnte auch bei mehrstündiger Dauer des Versuches keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden. Nach Abtrennen vom Eisessig und Umkristallisieren aus Äther wurde reine 12-Oxystearinsäure vom F. P. 78° zurückgewonnen.
