

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1888. Heft 21.

Zur Kenntniss des Ricinusöls.

Von

K. Hazura und A. Grüssner.

Das Ricinusöl ist, abgesehen von jenen Untersuchungen, welche sich auf seine technische Verwendung beziehen, schon öfter Gegenstand wissenschaftlicher Forschung gewesen, und es wurde aus demselben eine solche Reihe interessanter Verbindungen dargestellt, dass man sagen kann, dasselbe sei eines der am besten untersuchten Öle.

Bis jetzt nimmt man an, dass das Ricinusöl aus den Glyceriden der Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, der Stearinäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ besteht. Die zwei letztgenannten Glyceride kommen in untergeordneter Menge vor, der Hauptbestandtheil ist das erstgenannte Glycerid.

Wenn man aber die Mannigfaltigkeit der Producte betrachtet, welche aus dem Ricinusöl, beziehungswise der Ricinusölsäure erhalten wurden, so drängt sich die Vermuthung auf, dass der als Ricinusölsäure angesprochene Bestandtheil kein einheitlicher Körper sei. Auch die Erfahrungen, welche wir bei der Untersuchung der trocknenden Öle gemacht haben, machten es wahrscheinlich, dass die flüssige Fettsäure des Ricinusöls aus zwei oder mehreren Verbindungen bestehe. Wichtig war es auch, festzustellen, ob das Ricinusöl die gewöhnliche Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ enthalte, da es ja nicht ausgeschlossen war, dass diese Säure bei den früheren Untersuchungen übersehen wurde.

Um uns Klarheit zu verschaffen, haben wir die flüssige Fettsäure des Ricinusöls in alkalischer Lösung mit Lösungen von Kaliumpermanganat oxydiert, und aus den erhaltenen Oxydationsproducten auf ihre Zusammensetzung geschlossen. Die Resultate unserer Untersuchung legten wir am 11. Mai d. J. der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vor und erlauben uns, an dieser Stelle über die gemachten Erfahrungen in Kürze zu berichten.

Oxydation der flüssigen Fettsäure des Ricinusöls mit Kaliumpermanganat. Die Oxydation wurde unter denselben Verhältnissen, wie jene der Leinölsäure durchgeführt (S. 312 d. Z.). Das aus dem alkali-

schen Filtrat von Manganhyperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Oxydationsproduct A + B wurde abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Es wurde in der Ausbeute von 65 g aus 100 g Ricinusölsäure erhalten.

Um zu entscheiden, ob es eine einheitliche Verbindung, oder ein Gemenge zweier oder mehrerer Oxyfettsäuren sei, wurden je 60 g des Oxydationsproductes zuerst mit 2,5, dann noch mit 1,5 l kalten Äthers ausgezogen, wobei 18 g ungelöst blieben. Diesen in Äther unlöslichen Antheil wollen wir A, die in den beiden ätherischen Auszügen enthaltenen Antheile B_I und B_{II} nennen.

A wurde noch zweimal aus Alkohol umkristallisiert, und zeigte dann, nachdem er lufttrocken geworden, den Schmelzpunkt 139 bis 141°. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden jede für sich bis zur Trockene eingedampft und die erhaltenen Rückstände aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die beiden, so erhaltenen Krystallisationen schmolzen bei 140 bis 142°. Der Antheil A erwies sich somit als ein einheitliches Product.

Die ätherische Lösung von B_I hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein halbfestes, gelblich gefärbtes Product, welches allem Anschein nach unoxydierte Ricinusölsäure enthielt. Dasselbe wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert, dann in das Barytsalz verwandelt, welches nun mit Wasser ausgekocht wurde.

Der in Wasser unlösliche Antheil des Barytsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert. Sie schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 118 bis 119°. Bei der Auslaugung mit 1 l Äther löste sie sich bis auf einen geringen, bei 140 bis 142° schmelzenden Rückstand auf. Der in Äther lösliche Antheil dieser Krystallisation schmolz nach dem Vertreiben des Äthers bei 110 bis 111°. Der in Wasser lösliche Antheil des Barytsalzes von B_I gab nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisiren aus Alkohol bei 110 bis 111° lag.

Die ätherische Lösung von B_{II} hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers ein rein weisses Product, welches bei 110 bis 111° schmolz.

Somit ist das Oxydationsproduct A + B kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier Säuren. Die eine schmilzt bei 140 bis 142°, die andere bei 110 bis 111°. Um eine fast vollkommene Trennung beider zu bewirken, genügt es nach unseren Erfahrungen, 60 g des Säuregemisches mit 4 l kalten Äthers zu digeriren.

Die bei 140 bis 142° schmelzende Säure ist unlöslich in kaltem Wasser, Toluol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und Chloroform, schwer löslich in heissem Wasser, Äther und kaltem Alkohol, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in mikroskopisch kleinen Nadeln, welche beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 120° nicht an Gewicht verlieren, also kein Krystallwasser enthalten.

Bei der Analyse gab die lufttrockene Säure Zahlen, welche mit jenen für eine Trioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_5$ berechneten übereinstimmen.

I	II	III	ber. für $C_{18}H_{36}O_5$
C 64,96	64,46	64,81	65,06
H 10,89	10,64	10,79	10,84

Die Säurezahl wurde zu 170,7 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine einbasische Fettsäure vorliegt, das Molekulargewicht zu 328,1 berechnet, während einer Trioxystearinsäure die Zahl 332 entspricht.

Die Bestimmung der alkoholischen Hydroxylgruppen wurde nach dem Verfahren von Benedikt und Ulzer (Z. 1887 S. 149) vorgenommen. Die acetylierte Säure bildet einen farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Syrup. Ihre Säurezahl wurde zu 112,3, ihre Verseifungszahl zu 483,3 gefunden. Das Verhältniss beider Zahlen ist rund 1:4; daher enthält die bei 140 bis 142° schmelzende Säure neben einer Carboxylgruppe drei alkoholische Hydroxylgruppen.

Bei der Reduction mit nascirendem Jodwasserstoff entstand die gewöhnliche Stearinäure $C_{18}H_{36}O_2$, und die bei 140 bis 142° schmelzende Säure ist demnach mit Recht als Trioxystearinsäure anzusprechen.

Die Alkalosalze der Trioxystearinsäure sind in Wasser löslich und werden am leichtesten durch Absättigung der weingeistigen Lösungen der Trioxystearinsäure mit dem entsprechenden Alkali, Eindampfen zur Trockene und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten. Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind in Wasser entweder schwer löslich oder unlöslich. Sie werden durch Fällung von Lösungen der Alkalosalze

mit einem löslichen, neutralen Salze des entsprechenden Metalles erhalten.

Untersuchung der bei 110 bis 111° schmelzenden Säure. Die aus Alkohol mehrmals umkrystallisierte Säure gab, nachdem sie über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Zahlen:

I	II	ber. für $C_{18}H_{36}O_5$
C 64,65	65,05	65,06
H 10,78	10,79	10,84

Die Säurezahl wurde zu 169,5 gefunden und daraus unter der Voraussetzung, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, das Molekulargewicht 660,8 berechnet. Da aber die Verbrennung Zahlen lieferte, welche mit den für eine Trioxystearinsäure berechneten vollkommen übereinstimmen, so mussten wir die Annahme, dass eine Dicarbonsäure vorliegt, fallen lassen und untersuchen, ob wir es wirklich mit einer Oxyfettsäure zu thun hatten, welche mit der bei 140 bis 142° schmelzenden Säure isomer ist.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid stellten wir aus der fraglichen Säure das Acetylproduct dar und bestimmten seine Säure- und Verseifungszahl. Die erstere wurde zu 114,6, letztere zu 483,0 gefunden. Da nun das Verhältniss beider Zahlen rund 1:4 ist, so folgt daraus, dass die bei 110 bis 111° schmelzende Säure drei alkoholische (OH)-gruppen auf eine Carboxylgruppe enthält, somit keine Dicarbonsäure, sondern eine einbasische, vieratomige Säure ist.

Nun war noch die Frage zu entscheiden, von welcher Fettsäure $C_{18}H_{36}O_2$ die untersuchte Säure abstamme, ob dies gewöhnliche Stearinäure oder eine ihr isomere sei. Die mit nascirendem Jodwasserstoff durchgeführte Reduction ergab gewöhnliche Stearinäure.

Die beiden bei der Oxydation der flüssigen Fettsäure des Ricinusöls erhaltenen Oxyfettsäuren stammen demnach von derselben gesättigten Fettsäure ab, und es muss somit angenommen werden, dass bei beiden die Anordnung der Kohlenstoffatome im Molekül dieselbe ist. Die Ursache der Isomerie liegt wohl in der verschiedenen Stellung der alkoholischen (OH)-gruppen gegenüber der Carboxylgruppe. Die bei 110 bis 111° schmelzende Säure nannten wir Iso-trioxystearinsäure.

Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol. Aus Wasser krystallisiert sie in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Ihre Alkalosalze sind in Wasser leicht löslich, die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle sind unlöslich, und es werden alle diese Salze ebenso dargestellt, wie jene der Trioxystearinsäure.

Das von der Schwefelsäurefällung A+B erhaltene Filtrat wurde mit Ätzkali neutralisiert, auf dem Wasserbade concentrirt und abermals angesäuert. Das herausgefallene Säuregemenge liess sich durch Äther der Flüssigkeit vollständig entziehen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine halbfeste Masse, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser perlmuttenglänzende, bei 107° schmelzende Blättchen lieferte, die sich als Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ erwiesen, demnach als secundäres Oxydationsproduct anzusehen sind.

Da wir bei der Oxydation der flüssigen Fettsäure des Ricinusöls nur zwei Oxyfettsäuren erhielten und zwar auf einen Theil Trioxystearinsäure zwei Theile Isotrioxystearinsäure, so folgt daraus bei Zugrundelegung der Regel (S. 313 d. Z.) für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat, dass die flüssige Fettsäure des Ricinusöls nicht eine einheitliche Verbindung ist, wie bisher angenommen wurde, sondern ein Gemenge zweier isomerer Säuren von der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$, von welchen die eine, welche wir Ricinolsäure nennen wollen, die Trioxystearinsäure bei der Oxydation liefert, während aus der anderen, der Ricinisolsäure, die Isotrioxystearinsäure entsteht.

Das Mengenverhältniss der beiden Bestandtheile ist mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen an den verschiedenen Oxyfettsäuren 1:2 anzunehmen.

Da unter den Oxydationsproducten keine Dioxystearinsäure nachgewiesen werden konnte, so ist das Vorkommen von Olein im Ricinusöl ausgeschlossen. Es ist demnach das Ricinusöl von den bis jetzt untersuchten trocknenden Ölen das einzige, in welchem dieses Glycerid fehlt.

Nachdem zwei Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ im Ricinusöl angenommen werden müssen, so ist es auch wichtig zu entscheiden, welcher Säure die einzelnen, bis nun aus diesem Öl dargestellten Producte entstammen, es ist vor Allem zu untersuchen, ob beide Säuren die Elaïdinreaction geben. Mit der Lösung dieser Frage sind wir soeben beschäftigt.

Laboratorium f. allg. und analyt. Chemie an der k. k. techn. Hochschule zu Wien, im October 1888.

Wasser und Eis.

Für die Beurtheilung des Trink- und Nutzwassers stellt Gärtner (V. öff. Ges. 1888 S. 208) folgende Schlussätze auf:

1. Trink- und Nutzwasser darf weder toxische Substanzen, noch Krankheitskeime enthalten.

2. Die Möglichkeit, dass in ein Trink- und Nutzwasser toxische Stoffe oder Infectionserreger hineingelangen, muss entweder völlig ausgeschlossen sein, oder es müssen Vorkehrungen getroffen sein, welche geeignet sind, die genannten Schädlichkeiten zu entfernen.

3. Trink- und Nutzwasser soll so beschaffen sein, dass es zum Genuss und Gebrauch anregt.

4. Der Nachweis der Giftstoffe wird durch die chemische, der Nachweis der Krankheitskeime durch die mikroskopische und biologische Untersuchung erbracht.

5. Die Möglichkeit einer Intoxication und Infection liegt hauptsächlich dann nahe, wenn sich das Wasser durch die Abgänge der menschlichen Ökonomie verunreinigt erweist.

6. Der Nachweis dieser Verunreinigung wird erbracht in erster Linie durch die chemische Analyse, sodann durch die mikroskopische und bakteriologische Untersuchung. Bei der Abschätzung der Befunde ist auf die localen Verhältnisse die gebührende Rücksicht zu nehmen.

7. Soll ein Wasser zum Genuss und Gebrauch auregen, so dürfen seine physikalischen Eigenschaften nicht zu beanstanden sein, so dürfen ferner die gelösten chemischen Stoffe nach Art und Menge von denen der local als gut bekannten Wässern nicht wesentlich abweichen und dürfen endlich organisierte Wesen — oder deren Reste — in irgend erheblicher Menge nicht vorkommen; auch muss jede Verunreinigung durch den menschlichen Haushalt ausgeschlossen sein.

8. Für die Beurtheilung eines Wassers sind vergleichende Untersuchungen mehrerer Wässer gleicher Art aus einer und derselben Gegend erforderlich.

Pouchet bemerkte dazu, zur Zeit beruhe die Beurtheilung eines Trinkwassers auf dem gemeinsamen Resultate der chemischen und bakteriologischen Forschung; keine von beiden, allein angewendet, gestatte ein sicheres Urtheil.

Die Reduction von Salpetersäure durch Mikroorganismen, welche in natürlichen Wässern und in der Atmosphäre vorkommen, untersuchte P. F. Frankland (J. Chem. Soc. 1888 S. 373). Die Hälften der untersuchten Mikroorganismen vermag überhaupt die Salpetersäure im Wasser nicht zu reduciren, einerlei ob Luft zutritt oder nicht. Die übrigen reducirent das Nitrat zu Nitrit, niemals aber bis zur Bildung von Ammoniak.