

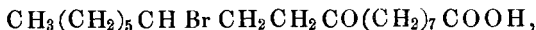
134, Otto Behrend: Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten.

(Eingegangen am 26. März.)

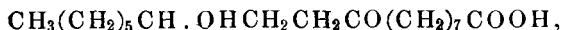
In diesen Berichten 28, 2248 habe ich die Chlorketostearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, beschrieben, welche man aus der Ketooxystearinsäure (aus Ricinölsäure) erhält. Es war mir dort auch schon gelungen, diese Säure einerseits in eine zugehörige ungesättigte Ketosäure, sowie andererseits in gewöhnliche Stearolsäure überzuführen. Es schien mir aber ferner noch erwünscht, von der Chlorketostearinsäure aus womöglich zu der zugehörigen gesättigten Ketostearinsäure und zur Stearinsäure selber zu gelangen.

Beide Absichten ist es mir zu erreichen geglückt.

Da ich mit der Chlorketostearinsäure zunächst Schwierigkeiten für meine Absicht fand und möglicherweise besseren Erfolg von der entsprechenden Bromverbindung erwarten zu dürfen glaubte, stellte ich die Bromketostearinsäure,



dar. Man erhält sie durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in die eisessigsaure Lösung der Ketooxystearinsäure,



und stellt sie aus der Reactionsmischung in derselben Weise rein dar, wie ich dies für die Chlorketostearinsäure angegeben habe.

Bromketostearinsäure krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in kleinen Nadeln, die bei 55° schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Br}$.

Procente: Br 21.22.

Gef. » » 21.14.

Sie spaltet schon bei öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol Bromwasserstoff ab und verwandelt sich in die Ketooxystearinsäure zurück, wie dies die Eigenschaften und Analyse des Reactionproductes zeigt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$.

Procente: C 68.78, H 10.82.

Gef. » » 68.33, » 11.17.

Für meine Zwecke erwies sie sich daher weniger brauchbar als die Chlorketostearinsäure.

Dagegen kam ich von der Chlorketostearinsäure erfreulicher Weise sehr leicht zur Stearinsäure, indem ich die Chlorketostearinsäure mit Jodwasserstoffsäure im Rohr drei Stunden auf 180° erhitzte.

Die Stearinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, die ich erhielt, schmilzt bei 71° , ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in

Blättchen, ganz wie die gewöhnliche Stearinsäure, ist also mit dieser identisch.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{36}O_2$.

Procente: C 76.05, H 12.68.

Gef. » » 75.65, » 12.91.

Claus und Hasenkampf¹⁾ haben auch bereits Stearinsäure aus Ricinölsäure erhalten. Sie schütteln Ricinölsäure mit Wasser zu einer Emulsion und tragen unter Erwärmen Phosphor und Jod ein. Durch Reduction der so gewonnenen Jodstearidensäure erhalten sie Stearinsäure.

Durch diese Darstellung, wie durch meine oben bewerkstelligte Ueberführung der Chlorketostearinsäure in Stearolsäure und Stearinsäure ist in von einander unabhängiger Weise bewiesen, dass die Ricinölsäure die Kohlenstoffkette der Stearinsäure besitzt.

In meiner früheren Abhandlung war nachgewiesen worden, dass die der Chlorketostearinsäure zu Grunde liegende Ketostearinsäure (auf Grund der Constitution der Ketooxystearinsäure²⁾) trotz gleicher Kohlenstoffstructur, doch von der Ketostearinsäure, die Baruch aus der Stearolsäure gewonnen hat, verschieden sein müsste.

Dies war nur noch so denkbar, dass Baruch's Säure 10 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_7CO(CH_2)_8COOH$, ist, während die aus der Chlorketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_5CHCl(CH_2)_2CO(CH_2)_7COOH$, erhaltene die 9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$, sein muss.

Zum specielleren Nachweis dessen war es daher nöthig, das Chlor der Chlorketostearinsäure ohne gleichzeitige andere Veränderung durch Wasserstoff zu resubstituiren.

9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$.

Chlorketostearinsäure wurde mehrere Stunden in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure bei 80—90° behandelt.

Beim Eingiessen in Wasser wurde ein chlorfreier fester Körper erhalten, der ein Gemisch von Ester und Säure war. Dieser wurde verseift und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 83°. Diese Ketostearinsäure ist also hauptsächlich von derjenigen Baruch's verschieden, welche bei 76° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_2$.

Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.13, » 11.58.

Für die Richtigkeit dieser Constitutionsannahme konnte ich in der That noch ferner den Beweis aus den Spaltungsstücken des Oxims dieser Säure führen. Das Letztere wurde durch zweistündiges Erhitzen der

¹⁾ Diese Berichte 9, 1916.

²⁾ Goldsobel, diese Berichte 27, 3121.

9 Ketostearinsäure mit salzsaurem Hydroxylamin in ätzalkalischer Lösung erhalten, aber nicht in reinem Zustand dargestellt, sondern gleich durch Lösen in der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und dreistündiges Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nach Beckmann's Methode umgelagert. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Product aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{18}H_{35}O_3N$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{35}O_3N$.

Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.95.

Der Schmelzpunkt, der bei $75-85^{\circ}$ gefunden wurde, spricht dafür, dass ein Gemisch beider stereoisomeren Formen der Verbindung vorliegt. Durch dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° wurde die Verbindung gespalten. Die Spaltungsproducte wurden nach der von Baruch¹⁾ angegebenen Weise getrennt. Zunächst wird der mit Wasser versetzte Rohrinhalt aus einem geräumigen Kolben im Wasserdampfstrom destillirt. Dabei geht ein Product über, das bei 31° schmilzt und Dekansäure ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$.

Procente: C 69.77, H 11.62.

Gef. » » 69.42, » 11.86.

Der Kolbeninhalt wird nun mit einem Ueberschuss an Aetznatron alkalisch gemacht und im Dampfstrom weiter abgetrieben. Hierbei geht ein unangenehm riechendes Oel über, das ausgeäthert, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das hierbei fallende gelbe krystallinische Platindoppelsalz ist das des salzsauren Nonylamins.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{19}NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 27.91.

Gef. » » 27.84.

Der im Kolben zurückgebliebene Destillationsrückstand wird durch Eindampfen auf ein kleines Volumen gebracht, mit Salzsäure angesäuert, nach längerem Stehen das ausgeschiedene Product abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 106° und erweist sich dadurch und durch die folgende Analyse als Azelaänsäure.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}O_4$.

Procente: C 57.44, H 8.51.

Gef. » » 57.21, » 8.77.

Das Filtrat von der Azelaänsäure dampft man zur Trockne, extrahirt die Masse mit absolutem Alkohol, filtrirt und bringt die alkoholische Lösung zur Trockne; dieser Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Der gelbe krystallinische Niederschlag erwies sich als das Platindoppelsalz der salzsauren Aminooctansäure.

¹⁾ Diese Berichte 27, 172.

Analyse: Ber. für $(C_8H_{15}NH_2O_2HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 26.68.

Gef. » » 26.41.

Die Ausbeuten bei dieser Spaltung des umgelagerten Oxims lassen allerdings sehr zu wünschen übrig, namentlich weil ein beträchtlicher Theil des Umlagerungsproductes verharzt.

Demnach sind folgende vier Spaltungsproducte erhalten worden:

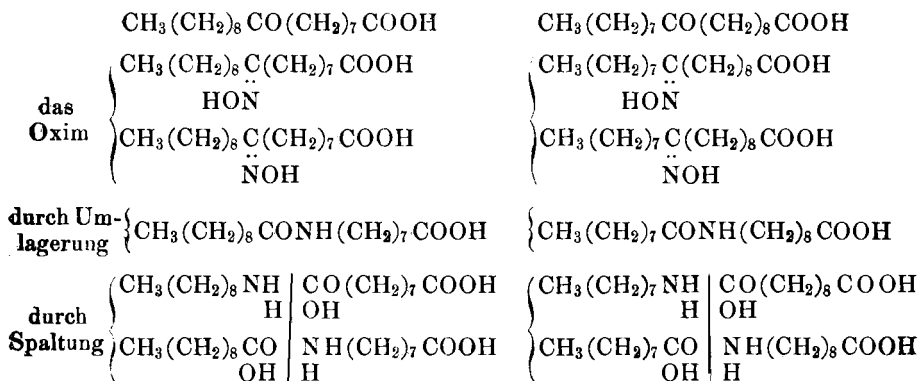
$CH_3(CH_2)_8NH_2$, Nonylamin,
 $COOH(CH_2)_7COOH$, Azelaänsäure,
 $CH_3(CH_2)_8COOH$, Dekansäure,
 $NH_2(CH_2)_7COOH$, Amino-octansäure,

welche mit der Constitution der

9 Ketostearinsäure, $CH_3(CH_2)_8CO(CH_2)_7COOH$

in sehr gutem Einklang stehen, indem die Umlagerung und die Spaltung nach folgendem Schema vor sich gehen.

9 Ketostearinsäure, Schmp. 83°. 10 Ketostearinsäure, Schmp. 76°
 von Baruch.



Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.