Über die Konstitution der Oxystearinsäuren;

von

A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff.

Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppe in den Oxystearinsäuren wurde bis jetzt unter der Voraussetzung beantwortet, daß die doppelte Bindung in der Ölsäure in der 2—3-Stellung sich befinde; in der letzten Zeit hat sich aber herausgestellt, daß diese Ansicht kaum noch aufrecht erhalten werden kann, daß hingegen eine zentrale Stellung der Doppelbindung als vollkommen bewiesen angesehen werden muß. Es war also interessant zu prüfen, wie sich die Stellung der Hydroxylgruppe in den Oxystearinsäuren mit dieser neuen Ansicht über den Ort der doppelten Bindung in der Ölsäure vereinigen läßt. Die bis jetzt verfolgten Wege zur Ergründung der Stellung der Hydroxylgruppe d. i. das Verhalten der Säuren beim Erwärmen und bei der Destillation, schienen uns kaum einwandfrei zu sein, wir haben darum folgenden Weg eingeschlagen:

Die betreffenden Oxysäuren wurden vorsichtig oxydiert, wobei sich der größte Teil in Ketosäuren verwandelte; der Rest bestand aus einem Gemisch von ein- und zweibasischen Säuren, deren Trennung und Identifizierung ohne große Schwierigkeiten gelang.

Die Stellung der Ketogruppe in den erhaltenen Ketostearinsäuren konnte auch leicht nach dem in Liebermannschen Laboratorium ausgearbeitetem Verfahren¹⁾ ermittelt werden, falls die erhaltenen Ketosäuren noch nicht bekannt waren. Die von uns untersuchten drei bekanntesten Oxystearinsäuren ergaben folgende Konstitution:

1. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bzw. Jod-Ölsäure, β -Oxystearinsäure nach Saytzeff²⁾, α -Oxystearinsäure nach

¹⁾ Vergl. Baruch, Ber. 27, 112.

²⁾ Dies. Journ. [2] 35, 369.

Geitel¹⁾ zeigte die Konstitution einer 1,10-Oxystearinsäure.

2. Oxysäure, erhalten aus Sulfo- bzw. Jodoso-Ölsäure, α -Oxystearinsäure nach Saytzeff²⁾, zeigte die Konstitution einer 1,11-Oxystearinsäure.

3. Das Stearolakton³⁾ zeigte die Konstitution eines 1—4-Laktones.

Diese Resultate stimmen sehr gut mit der zentralen Stellung der Doppelbindung in der Ölsäure; es würde demnach auch der Ort der Doppelbindung in der Iso-Ölsäure in der 10—11-Stellung anzunehmen sein, da die betreffende Oxysäure die Hydroxylgruppe am 11. Kohlenstoffatom trägt.

Diese Auffassung würde auch die Verschiedenheit der Saytzeff'schen β -Oxystearinsäure von der β -Säure von Hell u. Sadomsky⁴⁾ erklären, sowie auch die Abwesenheit von Oxy-laktonen bei den bis jetzt bekannten Dioxystearinsäuren.

Etwas überraschend erscheint nur die Bildung eines 1—4-Laktones; die ausführliche Untersuchung dieser interessanten Frage ist von uns schon seit längerer Zeit in Angriff genommen und dürfte in nächster Zeit zum Abschluß kommen; die Erscheinung steht in naher Beziehung mit den von Fittig⁵⁾ beobachteten Isomerisationserscheinungen der β - γ und γ - δ ungesättigten Säuren und ist wahrscheinlich durch sterische Anordnung der Kohlenstoffkette zu erklären.

1,10-Oxystearinsäure

wurde nach Saytzeff hergestellt und zeigte den Schmelzp. 83,5°. Bei vorsichtiger Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure erhielten wir neben anderen Produkten eine Ketosäure, die nach Umkristallisieren aus Alkohol und Essigsäure bei 72° schmolz, also etwas niedriger als die von Baruch⁶⁾ erhaltene Säure, die den Schmelzp. 76° zeigte. Der aus ihr hergestellte Äthylester zeigte auch einen zu niedrigen Schmelzpunkt; bei der Wiederausscheidung der Säure aus dem entsprechenden

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 53.

²⁾ Das. [2] 37, 269.

³⁾ Dies. Journ. [2] 37, 84; Monatshefte f. Ch. II, 171.

⁴⁾ Ber. 24, 2391.

⁵⁾ Ann. Chem. 283, 60.

⁶⁾ A. a. O.

Oxim konnte auch kein höherer Schmelzpunkt erhalten werden; es blieb also nichts übrig, als die von Baruch angegebenen Umwandlungen durchzuführen, d. h. Umwandlung in Oxime, deren Umlagerung nach Beckmann in die entsprechenden Aminosäuren und Spaltung der so erhaltenen Produkte; alle diese Reaktionen verliefen vollkommen glatt und lieferten dieselben Spaltungsprodukte, die auch von Baruch erhalten wurden, nämlich Pelargonsäure, Aminopelargonsäure, Oktylamin und Sebacinsäure; demnach würden beide Ketosäuren identisch sein und die Konstitution der 1—10-Ketostearinsäure haben. Bei der Untersuchung der Oxydationsprodukte der Oxysäure haben wir, außer der oben beschriebenen Ketosäure, noch Sebacin- und Azelaänsäure, neben kleinen Spuren von Korksäure isoliert; es ist demnach die betreffende Oxysäure als eine 1,10-Oxystearinsäure vollkommen charakterisiert.

1,11-Oxystearinsäure.

Die zur Darstellung dieser Säure notwendige Iso-Olsäure wurde nach Saytzeff durch Destillation der 1,10-Oxystearinsäure hergestellt; die Trennung der erhaltenen Iso-Olsäure und Ölsäure wird am besten durch Kristallisation aus Petroläther durchgeführt, was schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht vor sich geht und viel einfacher als die von Saytzeff angewandte Kristallisation aus Äthyläther bei strenger Winterkälte ist.

Die aus der Sulfoiso-Ölsäure hergestellte Oxysäure schmolz bei 84°.

Die Oxydation dieser Säure wurde in essigsaurer Lösung mit Chromsäure durchgeführt und ergab folgende Produkte:

1. Sebacinsäure.

2. Eine in heißem Wasser schwer lösliche Säure, die aus Benzol und Chloroform umkristallisiert den Schmelzp. 124° zeigte. Die Analyse des Calciumsalzes ergab:

0,412 g Substanz gaben 0,090 g CaO.

Berechnet für $\text{CaC}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$:		Gefunden:
CaO	21,65	21,84 %.

Die Säure ist eine Nonamethylendicarbonsäure.

3. Ketostearinsäure, aus Alkohol und Essigsäure kristallisiert, zeigte den Schmelzp. 65°.

0,1868 g Substanz gaben 0,4958 g CO₂ und 0,1945 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₃ O ₃ :	Gefunden:
C	72,49	72,38 %
H	11,41	11,57 „.

0,2015 g Substanz gaben 0,0183 g CaO.

	Berechnet für (C ₁₈ H ₃₃ O ₃) ₂ Ca:	Gefunden:
CaO	8,83	9,08 %.

Da diese Säure noch nicht bekannt ist, so wurde sie auch auf anderem Wege dargestellt; durch Bromierung der Iso-Ölsäure erhielten wir eine Dibromstearinsäure, welche beim Abspalten von Brom eine Isostearin-Ölsäure lieferte, die nicht im reinen Zustande abgeschieden wurde; beim Behandeln dieser Säure mit Schwefelsäure erhielten wir eine Ketosäure, welche mit der oben beschriebenen vollkommen identisch war.

Der Versuch, die Konstitution dieser Ketosäure auf dieselbe Weise, wie bei der 1,10-Ketostearinsäure festzustellen, d. h. durch Verwandlung in Oxime, deren Umlagerung nach Beckmann und Spaltung der erhaltenen Produkte mißlang; es scheint, daß die Stellung der Ketogruppe beim unpaaren Kohlenstoff diese Umwandlungen erschwert¹⁾, dagegen liefern die paaren Ketosäuren, z. B. 1,10- und 1,4-Ketostearinsäure, gute Resultate.

Die Konstitution der Ketosäure kann aber durch folgende Überlegungen bestimmt werden: Die Isoölsäure entsteht bei der Destillation der 1,10-Oxystearinsäure, folglich kann in ihr die Doppelbindung nur eine 9,10- oder 10,11-Stellung einnehmen und die aus ihr dargestellten Oxy- bzw. Keto-Säuren, welche von der 1,10-Säure verschieden sind, nur 1,9- oder 1,11-Säuren sein; nun ist aber 1,9-Ketostearinsäure schon durch Behrend²⁾ dargestellt worden und ihre Konstitution unzweideutig bestimmt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 83°, also ganz verschieden von unserer bei 65° schmelzender Säure, die demnach nur eine 1,11-Ketostearinsäure sein kann. Diese Annahme stimmt auch vollkommen mit den bei der Oxydation der ursprünglichen Oxystearinsäure erhaltenen Spaltungsprodukten — Sebacinsäure und Nonamethylendicarbonsäure.

¹⁾ Vergl. Behrend, a. a. O. bei 1,9-Ketostearinsäure.

²⁾ Ber. 29, 807.

Es ergibt sich demnach die Konstitution der ursprünglichen Oxystearinsäure als einer 1,11-Oxystearinsäure.

1,4-Stearolakton.

Das Stearolakton wurde nach dem Verfahren Max v. Schmidts durch Erhitzen von Ölsäure mit Chlorzink¹⁾ dargestellt; hierbei müssen wir bemerken, daß wir nie die von Benedikt angegebene Ausbeute von 28% erhielten, sondern nicht mehr als 8%—9% reines Lakton.

Die Oxydation des Laktons wurde wie gewöhnlich in essigsaurer Lösung mit Chromsäure ausgeführt und ergab fast ausschließlich eine Ketosäure; aus den Spaltungsprodukten wurde Bernsteinsäure isoliert. Die erhaltene Ketostearinsäure schmolz nach Umkristallisieren aus Alkohol und Essigsäure bei 97°.

0,1574 g Substanz gaben 0,418 g CO₂ und 0,1598 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₃ :	Gefunden:
C	72,49	72,43 %
H	11,41	11,30 „

0,3181 g Substanz gaben 0,0288 g CaO.

	Berechnet für (C ₁₈ H ₃₃ O ₃) ₂ Ca:	Gefunden:
CaO	8,83	9,06 %

Diese Säure wurde auf gewöhnliche Weise in ihr Oxim verwandelt, das aus Alkohol auskristallisiert scharf bei 85° schmolz; es ist also nur ein Oxim entstanden, im Gegensatz zu der 1,10- und 1,9-Ketostearinsäure; die Nähe der Carboxylgruppe hat also, wie weiter bei der Spaltung der Umlagerungsprodukte sich herausgestellt hat, einen richtenden Einfluß auf die Raumlagerung der Oximgruppe, ähnlich wie bei aromatischen Säuren, ausgeübt.

Analyse des Oxims:

0,345 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 20° und 776 mm B.

0,2020 g Substanz gaben 0,5097 g CO₂ und 0,2001 g H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₃ O ₃ N:	Gefunden:
C	69,01	68,81 %
H	11,18	11,99 „
N	4,47	4,86 „

¹⁾ Monatshefte f. Chemie 11, 71.

Die Beckmannsche Umlagerung dieses Oxims wurde durch einstündiges Erhitzen auf 70° mit 5 Teilen Schwefelsäure erzielt und ergab nur ein Produkt — das Tetradecylamid der Bernsteinsäure, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 123° kristallisierte.

0,2011 g Substanz gaben 8,4 ccm N bei 14° und 776 mm B.

0,1500 g Substanz gaben 0,3804 g CO_2 und 0,1542 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}$:	Gefunden:
C	69,01	69,16 %
H	11,18	11,41 „
N	4,47	4,96 „.

Beim Spalten dieses Amids durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erhielten wir Bernsteinsäure und das salzsaure Salz des entsprechenden Amins.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

0,5917 g Substanz gaben 0,3372 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NCl}$:	Gefunden:
Cl	14,28	14,10 %.

Das ausgeschiedene Amin zeigte den Schmelzp. 37° , wenn man die von Krafft¹⁾ angegebenen Vorsichtsmaßregeln, d. i. vorheriges Erhitzen auf 150° , und Zuschmelzen des Kapillarröhrchens befolgte.

Analyse des Amins:

0,1620 g Substanz gaben 0,4687 g CO_2 und 0,2072 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$:	Gefunden:
C	78,87	78,90 %
H	14,55	14,21 „.

Aus 5 g Oxim erhielten wir 1,4 g Bernsteinsäure und 3 g Amin.

Diese Spaltungsprodukte fixieren die Stellung der Keto-Gruppe, und ergeben die Konstitution der Ketosäure, als einer 1,4-Ketostearinsäure, also auch der ursprünglichen Oxysäure bzw. ihres Laktons.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium der Fabriken A. M. Shukoff.

¹⁾ Ber. 23, 236.