67. Zur Frage nach der Constitution der Oelsäure, Erucasäure und der mit ihnen isomeren Säuren;

von

Alex. Saytzeff.

Früher publicirte Untersuchungen von M., C. und Alex. Saytzeff¹⁾, als auch die in einer der vorherigen Abhandlungen beschriebenen Resultate der Untersuchungen von P. Alexandroff und N. Saytzeff haben gezeigt, dass ausser den längst bekannten isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_2$: der Oel- und Elaidinsäuren und den isomeren Säuren $C_{22}H_{42}O_2$: Eruca- und Brassidinsäure, für dieselben noch dritte Isomere existiren, die von uns Isoöl- und Isoerucasäure genannt wurden. Wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich, zeigen diese Isomeren ziemlich bedeutende Unterschiede im Schmelzpunkte:

	Schmelzp.		Schmelzp.
Oelsäure . . .	14°	Erucasäure . .	35,5°
Isoölsäure. . .	45°	Isoerucasäure .	55°
Elaidinsäure. .	51,5°	Brassidinsäure .	65°

Was die chemischen Eigenschaften der in Rede stehenden isomeren Säuren anbetrifft, so sehen wir, dass dieselben entweder alle gleichfalls isomere Produkte geben, oder sie verhalten sich alle oder einige von ihnen bei den Umwandlungen ganz gleich. So z. B. haben die von mir allein²⁾ und gemeinschaftlich mit M. und C. Saytzeff³⁾ angestellten Untersuchungen, sowie die Arbeiten von L. Urwanzoff⁴⁾, P. Alexandroff mit N. Saytzeff⁵⁾ und M. Joukowsky⁶⁾ gezeigt, dass alle isomere Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung isomere Dioxystearin- oder Dioxybehensäuren geben, welche der Schmelztemperatur nach noch stärker von einander abweichen, als die ursprünglichen Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 388 u. 37, 269.

²⁾ Das. 33, 302 u. 315.

³⁾ Das. 37, 282.

⁴⁾ Das. 39, 334.

⁵⁾ S. frühere Abhandlung.

⁶⁾ S. vorhergehende Abhandlung S. 68.

Dioxystearinsäure: Schmelzp.	Dioxybehensäure: Schmelzp.
aus Oelsäure . . . 136,5°	aus Erucasäure . . . 133°
„ Isoölsäure. . . 79,0°	„ Isoerucasäure . . . 88°
„ Elaïdinsäure 99,5°	„ Brassidinsäure . . 99,5°

Die Bromverbindungen der isomeren Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ sind gleichfalls untereinander nicht identisch, doch ist ihre Isomerie nicht scharf in ihren physikalischen Eigenschaften ausgedrückt. Diese Isomerie kommt aber bei der Umwandlung der Bromverbindungen durch Silberoxyd in die obigen sehr charakteristischen Dioxysäuren sehr deutlich zum Vorschein.

Zu den Umwandlungen der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$, bei denen alle Isomere identische Produkte gegeben, gehört ihr Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen geschmolzenes Aetzkali. Bei der Reduction geben alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ nur Stearinsäure und die Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ nur Behensäure, beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali liefern alle Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ Essig- und Palmitinsäure und die Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ Essig- und Arachinsäure, ausser Isoerucasäure, welche in dieser Richtung bis jetzt noch nicht untersucht worden ist.

Von den ferneren Umwandlungen der Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ und $C_{22}H_{42}O_2$ ist in theoretischer Hinsicht noch interessant das Verhalten ihrer Jodwasserstoffverbindungen gegen alkoholisches Aetzkali. Bei dieser Reaction verhalten sich, wie meine in Gemeinschaft mit M. und C. Saytzeff¹⁾ ausgeführten Untersuchungen und die in den vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Beobachtungen von J. Lebedeff, P. Alexandroff und N. Saytzeff gezeigt haben, die Oel- und Elaïdinsäure, sowie die Eruca- und Brassidinsäure ganz einerlei und in gewisser Hinsicht nicht analog der Isoöl- und Isoerucasäure. Die Jodwasserstoffverbindungen der ersteren vier Säuren verlieren die Elemente des HJ in zwei Richtungen: bei einer Hauptrichtung gaben sie Isoöl- oder Isoerucasäure, bei der anderen Oel- und Erucasäure; hingegen verlieren die Jodwasserstoffverbindungen der Isoöl- und Isoerucasäure den Jodwasserstoff nur in einer Richtung, indem sie die ursprünglichen Säuren, d. h. Isoöl- oder Isoerucasäure geben.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 385 u. 37, 278.

Dieses Verhalten der Jodwasserstoffverbindungen, welches bei der Oel- und Isoölsäure zum ersten Mal von uns beobachtet wurde, führte uns zu der Vermuthung, dass letztere eine solche Constitution besitzen, bei der die Jodwasserstoffverbindung der Oelsäure die Elemente des HJ in zwei Richtungen und die Jodwasserstoffverbindung der Isoölsäure nur in einer Richtung verlieren kann. Diese Vermuthung wurde von uns durch folgende Constitutionsformeln der genannten Säuren ausgedrückt:

Dementsprechend muss die Constitution der Eruca- und Isoerucasäure und ihrer entsprechenden Jodwasserstoffverbindungen auf folgende Weise ausgedrückt werden:

Berücksichtigt man nun, dass die Jodwasserstoffverbindungen der Oel- und Elaidinsäure und solche der Eruca- und Brassidinsäure durch Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente dieselben Produkte geben, so muss man mit J. Wislicenus¹⁾ annehmen, dass der Grund der Isomerie der genannten Säuren in geometrischen Beziehungen liegt. Dieser Ansicht gemäss sollen ihre stereoisomeren Formeln die folgenden sein.

¹⁾ Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc., S. 47.

Bei einer solchen Configuration, z. B. der Moleküle der Oel- und Elaïdinsäure, findet der oben erwähnte Umwandlungsprocess ihrer Jodwasserstoffverbindungen eine Erklärung in folgenden Erwägungen. Wenn die Oel- und die Elaïdinsäure sich mit HJ verbinden, so entstehen Jodstearinsäuren von folgender Configuration ihrer Moleküle:

Darauf aber erleidet die Jodstearinsäure der zweiten Configuration während der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aller Wahrscheinlichkeit nach eine Umlagerung in der räumlichen Anordnung der Radicale in eine stabilere Form, wobei eine mit der aus Oelsäure entstehenden identische Jodstearinsäure resultirt.

erleidet eine Umlagerung und giebt:

Infolge einer solchen Umlagerung wird es begreiflich, weshalb die Oel- und Elaïdinsäure und desgleichen die Eruca- und Brassidinsäure durch Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente gleiche Produkte geben.

Mit der eben ausgesprochenen Ansicht über die Ursache der Isomerie der Oel- und Elaïdinsäure einerseits und der Eruca- und Brassidinsäure andererseits stehen in vollkommener Harmonie auch andere über die Umwandlungen dieser Säuren bekannte Thatsachen, so z. B. ihr Verhalten gegen reducirende Mittel und gegen geschmolzenes Aetzkali. Mit dieser Ansicht steht gleichfalls in keinem Widerspruch die Eigenschaft der Oel- und Elaïdinsäure, sowie Eruca- und Brassidinsäure, isomere Dioxystearinsäuren oder Dioxybehensäuren zu bilden. Die Configurationen des Moleküls der Dioxystearinsäuren sind folgende:

oder nach der Umdrehung, infolge der richtenden Wirkung der zu einander die grösste Affinität besitzenden Radicale, erhalten wir folgende Configuration:

Bei diesen Configurationen der Dioxystearinsäuren, sei es dass sie die ursprüngliche Gestalt bewahren oder die angegebene Umdrehung erleiden, erscheint von Interesse der Umstand, dass in allen angeführten Formen das alkoholische Hydroxyl und das Hydroxyl der Carboxylgruppe sich nicht in correspondirenden Lagen befinden, woraus auch die Thatsache erklärlich wird, dass die Dioxystearinsäuren, sowie die Dioxybehensäuren keine ihnen entsprechenden Lactone geben, ungeachtet der γ -Lage der genannten Gruppen.

Vom Standpunkt der Stereochemie ist auch ganz begreiflich die Umwandlung der Oel- und Erucasäure in die stereoisomere Elaïdin- und Brassidinsäure unter dem Einflusse der schwefligen Säure, wenn wir bei dieser Umwandlung die Bildung von Sulfosäuren (oder z. B. Oxystearinschwefligsäure) als

Zwischenprodukte zulassen, wie dies aus folgendem Beispiel der Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure zu ersehen ist:

Die entstandene Sulfosäure erleidet aber durch Umdrehung eine Umlagerung in der räumlichen Anordnung der Radicale in eine stabilere Form mit folgender Configuration:

Wenn nun diese Sulfosäure unter dem Einflusse von Wasser bei hoher Temperatur (und möglicher Weise unter der reducirenden Wirkung der im Ueberschusse genommenen schwefligen Säure) die Elemente der zur Oelsäure hinzugetretenen schwefligen Säure verliert, so erhalten wir Elaïdinsäure:

Was die Isoölsäure und Isoerucasäure anbetrifft, so sind auch für diese Säuren geometrisch-isomere Verbindungen denkbar; z. B. für die Isoölsäure mit folgender räumlichen Anordnung der Radicale:

Versuche, mit Isoöl- und Isoerucasäure durch Einwirkung von schwefliger Säure eine räumliche Umlagerung zu bewerkstelligen, gaben kein positives Resultat.