Das Zinksalz, welches durch Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit ZnSO_4 dargestellt wurde, gab bei der Analyse folgendes Resultat.

0,3880 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0415 Grm. ZnO .

Gefunden:		Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{O}_2)_2$:
Zn	8,59	8,74 %.

Somit zeigt die angeführte Untersuchung, dass die Behensäure im reinen Zustande, der oben gegebenen Vermuthung gemäss, einen bedeutend höheren Schmelzpunkt besitzt, als bisher angenommen wurde.

66. Ueber die Einwirkung von Natriumbisulfit und schwefliger Säure auf Oel- und Erucasäure;

von

M., C. und Alex. Saytzeff.

Die Untersuchungen von Strecker und Messel¹⁾, Credner²⁾, Hübner und Geuther³⁾, Müller⁴⁾ und Pinner⁵⁾ haben gezeigt, dass Malein- und Fumarsäure, Acrolein, Mesityloxyd und Phoron sich mit Alkalibisulfiten direct vereinigen. Diese Reaction der directen Vereinigung geschieht auf Kosten der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome und giebt als Resultat Salze gesättigter Sulfosäuren.

In der Absicht, auch einige andere ungesättigte Verbindungen in dieser Richtung zu prüfen, haben wir zuerst eine Untersuchung der Oel- und Erucasäure vorgenommen. Beide Säuren gaben unter den bei unseren Versuchen eingehaltenen Bedingungen andere Resultate, als die oben erwähnten Verbindungen.

Reaction der Oelsäure mit Natriumbisulfit. Zur Reaction wurden 50 Grm. der Oelsäure und ein gleiches Volumen einer gesättigten Lösung des Bisulfits genommen.

¹⁾ Z. Chem. 1870, 459.

²⁾ Das. S. 77.

³⁾ Ann. Chem. 114, 51.

⁴⁾ Ber. 5, 1445.

⁵⁾ Das. 15, 592.

Das Gemisch dieser Substanzen wurde in einer zugeschmolzenen Röhre anfangs auf 100° , dann auf 150° erhitzt, und schliesslich liessen wir die Temperatur fast auf 170° steigen. Unter allen diesen Bedingungen, ungeachtet des anhaltenden Erwärmens, wurde keine bemerkbare Veränderung der Substanzen wahrgenommen. Die Reaction trat erst bei 175° ein, weshalb auch das Erhitzen bei einer Temperatur zwischen 175° — 180° während 10 Stunden fortgesetzt wurde. Beim Abkühlen der Röhre krystallisirte die obere fette Schicht zu einer strahligen, ziemlich leicht schmelzenden Masse, und auf dem Boden der wässrigen Flüssigkeit schwamm ein Stückchen von zusammengeschmolzenem Schwefel, dessen Gewicht ca. 2 Grm. betrug. Beim Oeffnen der Röhre wurde kein Druck bemerkt und der Geruch nach Anhydrid der schwefligen Säure war sehr schwach; in der wässrigen Flüssigkeit wurde ein bedeutender Gehalt an Schwefelsäure nachgewiesen. Der Röhreninhalt wurde in eine Porzellanschale gebracht und zur Entfernung der noch vorhandenen schwefligen Säure gekocht. Nach dem Erkalten wurde die obere krystallinische Schicht von dem flüssigen Theile getrennt und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, welche Operation in folgender Weise ausgeführt wurde. Das bei der Reaction in einer Quantität von 50 Grm. erhaltene krystallinische Produkt wurde geschmolzen, mit einem gleichen Volumen von 90 proc. Alkohol übergossen und an einem kühlen Orte zum Krystallisiren hingestellt. Der auskrystallisirte Theil wurde von der Lösung abfiltrirt, gut zwischen Fliesspapier abgepresst und über Wasser umgeschmolzen. Die alkoholische Lösung wurde, nachdem sie mit Wasser verdünnt und gekocht war, an einen kühlen Ort gestellt, damit die fette Schicht erstarrte. Diese letztere wurde zwischen Papier abgepresst, wiederum aus Alkohol umkrystallisirt, und die jetzt erhaltene Krystallisation nach dem Umschmelzen über Wasser zu der oben erwähnten ersten Krystallisation hinzugefügt. Auf solche Weise wurden ca. 25 Grm. eines krystallinischen Produktes erhalten, das nach dem Schmelzen in einem Becherglase bei 41° erstarrte. Dieses Produkt wurde noch ein Mal aus Alkohol umkrystallisirt und vollständig gereinigt durch Umkrystallisiren aus Aether. Obgleich das erhaltene Produkt in Aether sehr leicht löslich ist, so kann man dennoch mit

dessen Hölfe gut ausgebildete Krystalle erhalten, wenn man die Auflösung des Produktes in einen Kolben abgiesst und den Aether langsam bei Zimmertemperatur verdunsten lässt. Die hierbei sich abscheidenden Krystalle stellen farblose, dünnblättrige Aggregate dar, welche aus grossen, tafelförmigen Krystallen, stellenweise von rhombischer Gestalt, bestehen. Solche Krystalle schmelzen im Capillarröhrchen bei 51° — 52° und erstarren bei 41° ; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzenen Krystalle erstarren sie bei 44° — 45° . Bei der Analyse dieser Krystalle wurde folgendes Resultat erhalten.

1. 0,1215 Grm. der Substanz gaben 0,3405 Grm. CO_2 und 0,1356 Grm. H_2O .

2. 0,1290 Grm. der Substanz gaben 0,3615 Grm. CO_2 und 0,1435 Grm. H_2O .

3. 0,1210 Grm. der Substanz gaben 0,3390 Grm. CO_2 und 0,1320 Grm. H_2O .

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$;
C	76,43	76,42	76,40	76,59 %
H	12,34	12,36	12,12	12,06 „.

Somit hat das erhaltene Produkt die nämliche Zusammensetzung wie die Oelsäure. Zur Ermittlung der Sättigungscapacität gegenüber Basen, wurde es mit einer alkoholischen Aetznatronlösung bei Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator titirt. Das Resultat war das folgende.

1. 0,2800 Grm. der Substanz verlangten zur Sättigung 18,5 Ccm. NaOH vom Titer 0,00215 Grm.

2. 0,3270 Grm. der Substanz verlangten zur Sättigung 21,2 Ccm. NaOH vom Titer 0,00220 Grm.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$:
NaOH	14,20	14,26	14,19 %
Molekulargewicht	281,69	280,50	282,00.

Der Grad des Ungesättigtseins der Säure wurde durch Titiren mit einer alkoholischen Jodlösung bei Gegenwart von HgBr_2 bestimmt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

0,2750 Grm. der Säure nahmen 0,2490 Grm. Jod auf, entsprechend 90,54 % J; die Theorie verlangt 90,07 % J falls zu $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 2 Atome Jod hinzutreten.

Zur ferneren Charakteristik der erhaltenen krystallinischen Säure wurden folgende Salze derselben bereitet und untersucht.

Das Natronsalz wurde durch Sättigen der erwärmten alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 dargestellt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich das Salz in Gestalt von glänzenden Blättchen mit Silberglanz ab.

0,8375 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1945 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$:
Na	7,52	7,56 %.

Das Kalisalz wurde ähnlich dem Natronsalz dargestellt. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung gleichfalls in glänzenden Blättchen, wie das Natronsalz.

0,2695 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0745 Grm. K_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $\text{KC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$:
K	12,39	12,19 %.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser Niederschlag beim Fällen der alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit AgNO_3 ab.

1. 0,5805 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1600 Grm. Ag.

2. 0,5270 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1450 Grm. Ag.

Gefunden:		Berechnet für
	1. 2.	$\text{AgC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$:
Ag	27,56 27,51	27,76 %.

Die Oxydation der erhaltenen Säure wurde mittelst Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung ausgeführt. Zur Reaction wurden 30 Grm. der Säure, 30 Grm. Kaliumpermanganat, 12 Grm. KHO und 3000 Grm. Wasser genommen. Die nach der Oxydation aus ihrem Kaliumsalze abgeschiedene Säure wurde aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Die Analyse der gereinigten Säure, die im Capillarröhrchen bei 99° — 100° schmolz und bei 86° — 85° erstarrte, gab ein der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entsprechendes Resultat.

1. 0,1170 Grm. der Säure gaben 0,2930 Grm. CO_2 u. 0,1215 Grm. H_2O .
2. 0,1490 Grm. der Säure gaben 0,3730 Grm. CO_2 u. 0,1545 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für
	1. 2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$:
C	68,29 68,27	68,35 %
H	11,53 11,52	11,39 „

Somit sehen wir, dass die analytischen Daten, welche sowohl für die bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Oelsäure entstehende Säure als auch für ihre Salze und Oxydationsprodukte gefunden wurden, das äussere Ansehen der

Säure selbst und ihres Natronsalzes und endlich alle Eigenschaften der Dioxystearinsäure in vollkommener Uebereinstimmung mit den in den Arbeiten von H. Meyer¹⁾ und eines von uns²⁾ befindlichen Angaben für Elaïdinsäure stehen. Als einziger Widerspruch erscheint die Schmelztemperatur. Von uns wurde für das erhaltene Produkt der Schmelzpunkt 51° – 52° bestimmt, während in allen Handbüchern, auf Grund der Meyer'schen Angaben³⁾, für Elaïdinsäure der Schmelzpunkt 44° – 45° gegeben wird. Jedoch dieser Widerspruch rührt wahrscheinlich davon her, dass H. Meyer für die Schmelztemperatur der Elaïdinsäure (wie dies früher üblich war) diejenige Temperatur annahm, bei welcher die geschmolzene Säure erstarrt, was auch vollkommen mit unseren oben erwähnten Angaben übereinstimmt. Zur Controle dieser Vermuthung bereiteten wir Elaïdinsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Oelsäure. Ein Vergleich der hierbei erhaltenen Säure mit unserem Produkte überzeugte uns, dass beide bis auf die kleinsten Details mit einander übereinstimmten.

Somit kann kein Zweifel mehr aufkommen, dass die Oelsäure durch die Einwirkung von Natriumbisulfit bei hoher Temperatur in Elaïdinsäure übergeführt wird.

Zur Ergänzung der angeführten Untersuchung machten wir noch eine Reihe Proben in der Absicht die Frage zu lösen, ob die Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure durch die Einwirkung des Natriumsulfits bewirkt wird oder ob dieselbe ausschliesslich unter Einfluss der bei der hohen Temperatur während des Versuches aus Natriumbisulfit dissociirten schwefeligen Säure vor sich geht. Zu diesem Zwecke wurde bei einem Versuche Oelsäure mit neutralem Natriumsulfit, bei einem anderen nur mit der Lösung von SO_2 erwärmt.

Im ersten Fall erhitzen wir die Oelsäure einige Mal mit einer concentrirten Lösung von Na_2SO_3 . Die Erhitzungstemperatur war verschieden und wurde sogar bis 200° und etwas darüber gehalten, doch wurde in keinem Falle das Entstehen einer merklichen Menge Elaïdinsäure beobachtet. Was

¹⁾ Ann. Chem. **35**, 174.

²⁾ Dies. Journ. [2] **33**, 315 u. 316.

³⁾ Ann. Chem. **35**, 182.

die zweite Reihe Versuche anbetrifft, so erhielten wir in diesem Falle ein positives Resultat.

Einwirkung der schwefligen Säure auf Oelsäure. Zum Versuche wurden 25 Grm. der Oelsäure und ein gleiches Volumen einer in der Kälte gesättigten wässrigen Lösung von SO_2 genommen, und dieses Gemisch während 24 Stunden auf 200° erhitzt. Beim Erkalten der Röhre krystallisirte die fette Schicht und in der wässrigen Flüssigkeit schwamm ein Stückchen zusammengeschmolzenen Schwefels. Auch in diesem Falle wurde in der Röhre kein Druck wahrgenommen und in der wässrigen Lösung wurde eine bedeutende Menge H_2SO_4 gefunden. Von dem über Wasser umgeschmolzenen krystallinischen Produkte wurde dieselbe Menge erhalten, als Oelsäure zur Reaction genommen wurde. Das Reinigen des Produktes der Reaction wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether auf die nämliche Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt. Die aus der alkoholischen Lösung in der Quantität von 7 Grm. erhaltene Säure besass nach weiterem Umkrystallisiren alle oben beschriebenen Eigenschaften der Elaïdinsäure.

Bei einem anderen Versuche nahmen wir auf 25 Grm. Oelsäure 1,5 Volume (statt gleichem Volum) in der Kälte gesättigter wässriger Lösung von SO_2 . Die Temperatur und Dauer des Erhitzens waren die gleichen wie im ersten Versuche. In diesem Falle erhielten wir aus der alkoholischen Lösung schon ca. 12 Grm. Elaïdinsäure.

Somit hängt die Ausbeute der Elaïdinsäure von der Quantität der zur Reaction genommenen Auflösung von SO_2 ab.

Reaction der Erucasäure mit schwefliger Säure. Unter denselben Bedingungen, wie bei der Oelsäure, giebt die Erucasäure mit Natriumbisulfit und mit schwefliger Säure die Brassidinsäure. Näher untersuchten wir nur das Verhalten der Erucasäure gegen schweflige Säure, weshalb wir uns auf Beschreibung dieser Versuche beschränken wollen.

In einer zugeschmolzenen Röhre wurden im Verlaufe von 24 Stunden 20 Grm. Erucasäure mit dem gleichen Volumen einer in der Kälte gesättigten Lösung von SO_2 auf 200° erhitzt. Die die Reaction begleitenden Erscheinungen waren die nämlichen wie bei der Oelsäure: in der Röhre wurde kein Druck wahrgenommen, in der wässrigen Flüssigkeit befand sich

ein Klumpen Schwefel, ausserdem wurde in derselben H_2SO_4 constatirt, endlich war der Schmelzpunkt der fetten Säure bedeutend höher als zuvor. Nach einer Krystallisation aus Alkohol wurden 8 Grm. der fetten Säure erhalten, die beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure bei 50° — 49° erstarrte. Die weitere Reinigung der Säure wurde durch das Natronsalz, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde, bewerkstelligt. Die aus dem Natronsalze abgeschiedene Säure krystallirt in glänzenden, schuppigen Aggregaten, schmilzt im Haarröhrchen bei 65° — 66° und erstarrt bei 57° bis 56° ; beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure erstarrte sie bei 60° — 59° .

Beim Titiren der Säure mit einer alkoholischen Auflö-
 lung von NaOH wurde folgendes Resultat erhalten.

0,7210 Grm. der Säure verlangten zur Neutralisation 38 Ccm. NaOH
 von Titer 0,00226 Grm.

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$:
NaOH	11,91	11,83 %
Molekulargewicht	335,90	338,00.

Die Bestimmung des Sättigungsgrades vermittelt einer
 alkoholischen Auflösung von Jod und HgBr_2 gab folgendes
 Resultat.

0,2490 Grm. der Säure nahmen 0,1876 Grm. Jod auf, was 75,34 % J
 entspricht; der Theorie nach müssen es 75,15 % J sein, falls zu der Säure
 $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ 2 At. Jod hinzutreten.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Säure wurde durch
 die Analyse einiger Salze festgestellt.

Das Natronsalz, durch Sättigen der alkoholischen Lö-
 sung der Säure mit Na_2CO_3 bereitet, krystallisirt in glänzenden
 Blättchen.

1. 0,6985 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1370 Grm.
 Na_2SO_4 .

2. 0,6235 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1240 Grm.
 Na_2SO_4 .

Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	$\text{NaC}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2$:
Na	6,35	6,44	6,39 %.

Das Barytsalz wurde durch Fällen des Natronsalzes
 mit BaCl_2 dargestellt.

0,3375 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0955 Grm. BaSO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2)_2$:
Ba	16,68	16,89 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen des Natronsalzes mit AgNO_3 bereitet.

0,5865 Grm. des im Exsiccator getrockn. Salzes gaben 0,1415 Grm. Silber.

Gefunden: Berechnet für $\text{AgC}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$:

Ag 24,12 24,27 %.

Haussknecht¹⁾ giebt für den Schmelzpunkt der Brassidinsäure 60° und für den Erstarrungspunkt 54° an, nach Fitz²⁾ aber schmilzt sie bei 54° und von uns endlich wurde der Schmelzpunkt 65° — 67° und der Erstarrungspunkt 57° — 56° gefunden. Dieser Umstand bewog uns, Brassidinsäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure zu bereiten und diese Brassidinsäure mit unserem Präparate zu vergleichen. Die nach letzterer Methode bereitete Brassidinsäure erwies sich vollkommen identisch mit der von uns erhaltenen Säure. Zur weiteren Identificirung unserer Säure mit Brassidinsäure wurde die erstere mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Auflösung oxydirt.

Zur Oxydation wurden 18 Grm. der Säure, 9 Grm. KHO, 18 Grm. Kaliumpermanganat und 6000 Grm. Wasser genommen. Die hierbei erhaltene Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 99° — 100° und erstarrte bei 86° . Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat.

1. 0,1425 Grm. der Säure gaben 0,3705 Grm. CO_2 und 0,1550 Grm. H_2O .

2. 0,1400 Grm. der Säure gaben 0,3635 Grm. CO_2 und 0,1495 Grm. H_2O .

Gefunden:

Berechnet für

	1.	2.	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$:
C	70,90	70,81	70,97 %
H	12,08	11,86	11,83 „

Diese Dioxybehensäure war vollkommen identisch mit der Säure, die M. Joukowsky bei der Oxydation der Brassidinsäure erhielt.³⁾

Die von uns beschriebene Umwandlung der Oelsäure in Elaïdinsäure bewog uns, noch einen ähnlichen Versuch mit Mandelöl zu unternehmen. Bei dem Erwärmen dieses Oels mit Lösung des Natriumbisulfits oder mit Lösung von SO_2 geschah gleichfalls eine Umwandlung von Oelsäure in Elaïdinsäure, und ausserdem erlitt das Oel eine Verseifung unter Bildung von fetten Säuren und Glycerin.

¹⁾ Ann. Chem. **143**, 55.

²⁾ Ber. **4**, 444.

³⁾ Dies. Journ. [2] **50**, 69.