dem Standort dieser Pflanze variiren, dass diese Variation aber nur die Lichesterinsäure betrifft, die in verschiedenen, aber im Ganzen meist recht ähnlichen Formen in dieser Flechte auftritt.

Zum Schlusse mag noch das Vorkommen der „Lichesterinsäure“ in der *Cetraria cucullata* erwähnt werden, über welches Zopf¹⁾ berichtet. Diese „Lichesterinsäure“ schmolz bei 104°—105° gerade so, wie die aus *Cetraria islandica*. Vorländer, welcher einige Versuche darüber ausführte, berichtete an Zopf: „Die Säure verwandelt sich beim Erhitzen auf 70°—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse, welche sich im Gegensatze zur ursprünglichen Substanz in warmem Alkohol und in Natronlauge nur schwer löst.“ Aus diesem Bericht schliesse ich, dass Zopf's „Lichesterinsäure“ erhebliche Mengen Dilichesterinsäure enthielt. Aus was der Rest dieser Säure bestand, ist aus Zopf's bezüglichen Mittheilungen nicht ersichtlich.

Feuerbach bei Stuttgart, 12. October 1900.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

82. Ueber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihre Acetylverbindung;

von

Alexander Kasansky.

Um die Umwandlungsprodukte der Ricinoleinsäure näher zu studiren, unternahm ich, unter Anleitung von Hrn. Privatdocent A. Albitzky, das Verhalten genannter Säure zu Bromwasserstoff zu untersuchen.

In dieser Richtung wurden von mir drei Versuche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben.

¹⁾ Ann. Chem. 306, 292.

Die Ricinölsäure, welche durch Verseifen von Ricinusöl erhalten worden war, wurde von gesättigten Säuren anfangs durch Auskrystallisiren der letzteren aus alkoholischer Lösung in der Kälte befreit; darauf wurde die in der Lösung verbliebene Ricinoleinsäure in ihr Bleisalz verwandelt und letzteres durch Aether extrahirt. Die aus dem in Aether gelösten Bleisalze gewonnene Säure wurde, nachdem der Aether abdestillirt war, in Arbeit genommen.

Erster Versuch. Zu diesem Vorversuche wurde die Ricinoleinsäure in der Kälte mit gasförmigem Bromwasserstoff, welcher aus Bromkalium und verdünnter Schwefelsäure gewonnen worden war, behandelt. Die Bromwasserstoffsäure wurde durch Hindurchleiten der Dämpfe durch eine Röhre, die mit rothem Phosphor gefüllt war, von Brom befreit.

Die Sättigung mit Bromwasserstoff wurde einige Stunden hindurch ausgeführt, alsdann wurde das Reactionsprodukt, nach Aufbewahren bis zum folgenden Tage, einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erwärmen wurde das Bromür in Aether gelöst und gehörig mit Wasser gewaschen. Die vom Wasser getrennte ätherische Lösung des Bromürs wurde durch ein trocknes Filter filtrirt und von Aether durch Destillation befreit. Dieses Bromür gab nach dem Trocknen im Exsiccator bei der Analyse folgendes Resultat:

0,386 Grm. der Substanz gaben 0,2025 Grm. AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	$C_{18}H_{33}BrO_2$:	Gefunden:
Br 36,16	22,13	22,32 %.

In der Voraussetzung, dass das Bromür noch Wasser enthalten konnte, wurde es auf dem Wasserbade in Verlauf von einigen Stunden getrocknet und aufs Neue analysirt.

0,2410 Grm. der Substanz gaben 0,1275 Grm. AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$:	$C_{18}H_{33}BrO_2$:	Gefunden:
Br 36,16	22,13	22,51 %.

Aus diesen Werthen geht hervor, dass sich hier ein Monobromprodukt bildet durch Ersatz der Hydroxylgruppe in der Ricinoleinsäure durch Brom. Um die Natur dieses Produktes zu bestimmen, wurde es der Reduktion unterworfen. Eine alkoholische Lösung des Bromürs wurde auf dem Wasserbade mit Zink bei Gegenwart von Salzsäure einige Stunden hindurch erwärmt; nachdem die alkoholische Lösung vom überschüssigen

Zink abgegossen war, wurde der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde dann mit Wasser gekocht und die nach dem Erkalten erstarrte ölige Schicht der Verseifung zwecks Gewinnung etwa bei der Reaction gebildeter Fettsäuren unterworfen.

Die nach der Verseifung abgeschiedenen Fettsäuren wurden einige Mal aus Petroläther, Alkohol und Aether umkrystallisirt. Hierbei wurden schliesslich zwei Produkte erhalten. Das eine derselben schmolz bei 68° – 70° und erstarrte bei 67° – 66° , das andere besass den Schmelzp. 50° – 53° und erstarrte bei 48° von dem ersteren Produkt wurde mehr als von letzteren erhalten. Bei der Analyse der Substanz vom Schmelzp. 68° – 70° wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,1440 Grm. der Subst. gaben 0,3980 Grm. CO_2 u. 0,1595 Grm. H_2O .

2. 0,1560 Grm. der Subst. gaben 0,4290 Grm. CO_2 u. 0,1805 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$: Gefunden:

		1.	2.
C	76,05	75,37	75,00 %
H	12,67	12,30	12,85 „.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass das erste Reduktionsprodukt Stearinsäure ist.

Bei der Analyse des zweiten Reduktionsproduktes vom Schmelzp. 50° – 53° wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,1695 Grm. der Subst. gaben 0,4560 Grm. CO_2 u. 0,1860 Grm. H_2O .

2. 0,1225 Grm. der Subst. gaben 0,3300 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O .

Gefunden:

	1.	2.
C	73,37	73,47 %
H	12,19	12,19 „.

Dieses Produkt stellt wahrscheinlich keine einheitliche Substanz vor; es war in sehr geringer Menge erhalten worden, welche keine weitere Reinigung zuliess; daher musste davon abgesehen werden, die Zusammensetzung genau zu bestimmen.

Demnach bewies der Reduktionsversuch mit dem Bromür, dass das letztere der Hauptmenge nach aus Bromstearinsäure bestand, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach Ricinoleinsäure, die nicht mit Bromwasserstoff in Reaction getreten war, beigemischt war.

Zweiter Versuch. Auf Grund der Resultate, welche beim ersten Versuche erhalten waren, wurde die Reaction des Bromwasserstoffs auf Ricinoleinsäure einer längeren Zeitdauer überlassen, wobei 54 Grm. der letzteren Säure in Arbeit ge-

nommen wurden. Das im vorliegenden Falle abgeschiedene Bromür (72 Grm.) gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,4430 Grm. der Substanz¹⁾ gaben 0,3355 Grm. AgBr.
2. 0,5245 Grm. der Substanz²⁾ gaben 0,4075 Grm. AgBr.

Berechnet für $C_{18}H_{34}Br_2O_2$: Gefunden:

		1.	2.
Br	36,16	32,23	33,06 %.

Wie ersichtlich, nähert sich das hier erhaltene Bromür in seiner Zusammensetzung der Formel einer Dibromstearinsäure.

Dasselbe wurde der Reduction unter denselben Bedingungen unterworfen, wie im vorher beschriebenen Versuche. Nach dem Umkrystallisiren des hier erhaltenen Produktes (58 Grm.) aus Petroläther, Alkohol und Aether wurde nur eine Substanz vom Schmelzp. 69° — 71° und Erstarrungsp. 70° bis 69° erhalten, welche sich bei der Analyse als Stearinsäure erwies:

1. 0,1175 Grm. der Subst. gaben 0,3260 Grm. CO_2 u. 0,1340 Grm. H_2O .
2. 0,1490 Grm. der Subst. gaben 0,4135 Grm. CO_2 u. 0,1680 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{36}O_2$: Gefunden:

		1.	2.
C	76,05	75,67	75,69 %
H	12,67	12,67	12,53 „.

Es kann demnach auf Grund des ermittelten Verhaltens der Ricinoleinsäure zu Bromwasserstoff geschlossen werden, dass ein Molekül der letzteren, Dank der doppelten Kohlenstoffbindung, sich an ein Molekül der ersteren anlagert und gleichzeitig eine Substitution des Hydroxyls der Ricinoleinsäure durch Brom erfolgt. So wird Dibromstearinsäure gebildet, welche bei der Reduction die Stearinsäure giebt.

Diese Umwandlung der Bromstearinsäure in Stearinsäure unter Einfluss von einem Reductionsmittel zeigt, dass sich in der aus Ricinoleinsäure erhaltenen Dibromstearinsäure die Bromatome im Molekül nicht an benachbarten Kohlenwasserstoffatomen befinden, da viele Fälle über die Dibromide der isomeren Olein- und isomeren Erucasäuren bekannt sind, welche darthun, dass solche Dibromide, falls die Bromatome im Molekül an benachbarte Kohlenstoffatome angelagert sind, nur beide Bromatome abgespalten, sie aber nicht durch Wasserstoff ersetzen lassen.

Gegenwärtig sind für die Ricinoleinsäure folgende zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen:

1. $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH=CH-(CH_2)_6-COOH$.³⁾
2. $CH_3-(CH_2)_5-CH.OH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.⁴⁾

Eine Säure von der ersten Constitution kann mit Bromwasserstoff Dibromsäure geben, welche die Bromatome sowohl

¹⁾ Im Exsiccator getrocknet.

²⁾ Bei 100° getrocknet.

³⁾ F. Krafft, Ber. 21, 2734.

⁴⁾ A. G. Goldsobel, Ber. 27, 3121.

an benachbarten Kohlenstoffatomen, als auch an Kohlenstoffatomen, die nicht benachbart sind, enthalten.

Die Säure der Constitution 2) muss aber nur Dibromsäuren geben, deren Bromatome an Kohlenstoffatome angelagert sind, die sich nicht in benachbarter Stellung befinden:

Vorausgesetzt, dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure beide der Theorie nach möglichen Dibromstearinsäuren bilden, wie es in analogen Fällen nicht selten ist, so musste nach der ersten Constitutionsformel der Ricinoleinsäure erwartet werden, dass sich bei der Reduction der Dibromsäuren zwei Produkte bilden, und zwar eine Stearinsäure und eine Säure von der Zusammensetzung der Oleinsäure; nach der zweiten Constitutionsformel der Ricinoleinsäure konnte nur eine: die Stearinsäure erwartet werden.

Weil nun der obige zweite Versuch darthut, dass bei der Reduction der erhaltenen Dibromstearinsäure nur eine Stearinsäure erhalten wird, so erlaubt dieser Umstand in Verbindung mit anderen Thatsachen, welche von Goldsobel ermittelt sind, den Schluss, dass die von diesem vorgeschlagene Constitutionsformel an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Dritter Versuch. Wie hervorgehoben, erfolgt die Anlagerung von Bromwasserstoff an Ricinoleinsäure bei den ersten beiden Versuchen in der Weise, dass ausser einer Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoff gleichzeitig eine Substitution des Hydroxyls durch Brom erfolgt. Es war demnach interessant, den Versuch unter solchen Bedingungen anzustellen, dass nur eine Anlagerung von einem Molekül Bromwasserstoff erfolgt, das Hydroxyl aber intact bleibt. Bei einem derartigen Reactionsverlaufe müsste sich Bromoxystearinsäure bilden, welche bei der Reduction Oxystearinsäure giebt. Das Interesse dieser Untersuchung bestand auch darin, diese Oxysäure mit Säuren anderer Provenienz zu vergleichen.

Die Hydroxylgruppe vor der Substitution durch Brom zu sichern, gelang mir durch vorherigen Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch die Acetylgruppe. Zu diesem Zwecke wurden 65 Grm. Ricinoleinsäure mit 33 Grm. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre 8 Stunden lang auf 130° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in eine Schale gegossen und der Ueberschuss von Anhydrid, sowie die freie Essigsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade beseitigt. Das erhaltene Acetylprodukt wurde in einen Kolben gebracht, mit Eisessig übergossen und darauf mit Bromwasserstoff vollständig ge-

sättigt. Das erhaltene Bromür wurde in Aether gelöst und mit Wasser sorgfältig von Essigsäure und Bromwasserstoffsäure befreit. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Trocknen gab das Produkt (90 Grm.) bei der Analyse folgendes Resultat:

0,3685 Grm. des Bromürs gaben 0,1595 Grm. AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{34}BrO_2 \cdot OC_2H_5O$:	Gefunden:
Br 19,00	18,42 %.

Die Reduction des Bromürs wurde in Alkohollösung durch Zinn und Salzsäure ausgeführt. Nach Verseifung des Reactionsproduktes durch Kalihydrat, zwecks Zerlegung etwa gebildeten Esters, und Zersetzung der Kalisalze durch Salzsäure wurden 51 Grm. fester Säure erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether den Schmelzp. 81° — 82° und den Erstarrungsp. von $78,5^{\circ}$ — 78° zeigte. Bei der Analyse dieser Verbindung wurde folgendes Resultat erhalten:

- 0,1120 Grm. der Subst. gaben 0,2350 Grm. CO_2 u. 0,1220 Grm. H_2O .
- 0,1425 Grm. der Subst. gaben 0,3770 Grm. CO_2 u. 0,1540 Grm. H_2O .

Berechnet für $C_{18}H_{35}(OH)O_2$:	Gefunden:
	1. 2.

C	72,00	71,88	72,15 %
H	12,00	12,10	12,01 „

Diese Analysen beweisen, dass sich im gegebenen Falle wirklich eine Säure von der Zusammensetzung der Oxystearinsäure bildet; diese war aber nach ihren Eigenschaften verschieden von den Oxystearinsäuren anderer Herkunft, was besonders deutlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether bewiesen wird.

2,3150 Grm. einer Lösung dieser Säure in Alkohol von $99,5^{\circ}$ (nach Tralles) enthielten bei $20,5^{\circ}$ 0,3065 Grm. Säure; folglich sind in 100 Thln. der Alkohollösung 13,24 Thle. Säure enthalten. 4,5500 Grm. einer Aetherlösung enthielten 0,2455 Grm. Säure bei $18,5^{\circ}$; folglich sind in 100 Thln. der Aetherlösung 5,39 Thle. Säure enthalten.

Somit ist die Oxystearinsäure aus Ricinoleinsäure leichter in Alkohol und Aether löslich, als diejenigen Oxystearinsäuren, welche aus Olein- und Elaidinsäure erhalten werden, und unterscheidet sich noch von den letzten Säuren durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt. Von der von Hell¹⁾ aus Bromstearinsäure erhaltenen Oxystearinsäure unterscheidet sie sich noch mehr durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Aether.

Die Untersuchung dieser neuen Oxystearinsäure wird fortgesetzt werden.

¹⁾ Ber. 24, 2390.