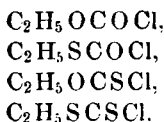


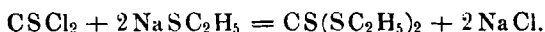
und zugleich lauchartigem Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur kann sie nicht unzersetzt überdestillirt werden. Im Vacuum siedet sie dagegen unzersetzt bei etwa 100° . Volumgewicht bei $16^{\circ} = 1.1408$. Die Verbindung wird allmählich dunkel und undurchscheinend.

Hiermit sind sämmtliche von der Theorie gebotenen schwefelhaltigen Derivate des Chlorkohlensäureesters bekannt, nämlich:



Thiophosgen und Natriumthioäthyl.

Versetzt man Aethylsulphydrat mit Aether und der berechneten Menge von metallischem Natrium und, nachdem dieses aufgelöst worden ist, mit Thiophosgen in berechneter Menge, so verläuft die Reaction nach der Formel



Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde nämlich mit Wasser ein gelbes Oel niedergeschlagen, welches bei 240° siedete und aus Perthiokohlensäureäthylester bestand.

Lund, den 25. Juli 1887.

501. C. L. Reimer und W. Will: Ueber die Bestandtheile des Rüböls.

[Mittheilung aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni von W. Will.)

Das Rüböl gehört trotz seiner massenhaften Verwendung noch zu den in chemischer Hinsicht am wenigsten studirten fetten Oelen. Es liegt über die Natur seiner Bestandtheile nur eine grössere Arbeit vor, die von Websky im Jahre 1853 publicirt wurde.¹⁾ Websky fand, dass das Rüböl die Glyceride zweier Säuren enthält, welche er durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether trennte. Die aus dem schwerlöslichen Bleisalz abgeschiedene Säure war fest, krystallisirbar, schmolz bei 34° und wurde später von Städeler²⁾ als identisch mit der Erucasäure erkannt, welche Darby³⁾ auf Veranlassung

¹⁾ Websky, Journ. f. pr. Chem. Bd. 58 pag. 449.

²⁾ Städeler, Ann. Chem. Pharm. Bd. 87 pag. 133.

³⁾ Darby, daselbst Bd. 69 pag. 1.

von H. Will in Giessen aus dem fetten Senföl dargestellt und näher untersucht hat. Die zweite Säure des Rüböls war flüssig und wurde nicht analysirt. Websky stellte nun fest, dass dieselbe von der gewöhnlichen Oelsäure verschieden war, insofern sie bei der trocknen Destillation keine Sebacylsäure lieferte. Seit dieser Zeit ist die flüssige Rübölsäure anscheinend nicht wieder untersucht worden. In vielen Lehrbüchern (z. B. R. Benedikt, »Analyse der Fette«) findet man angegeben, dass das Rüböl aus den Glyceriden der Stearinsäure, Erucasäure und Oelsäure bestehe, obwohl die Abwesenheit der letzteren schon von Websky constatirt ist.

Bei Gelegenheit unserer Versuche über Erucasäure und Brassidinsäure ¹⁾ haben wir beträchtliche Mengen von Rüböl verarbeitet und dabei auch die neben der Erucasäure vorkommenden Bestandtheile in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es hat sich dabei gezeigt, dass das Rüböl drei verschiedene Säuren enthält, von denen die eine, bei 75° schmelzende, nur in höchst geringer Menge vertreten ist, während Erucasäure und die flüssige Säure in annähernd gleichen Mengen sich finden.

Trierucin $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$.

Die Glyceride dieser Säuren aus dem Rüböl zu isoliren, ist uns bisher nicht gelungen. In unserer oben citirten Mittheilung wurde bereits angeführt, dass das Trierucin sich nicht, wie das Tribrassidin, durch Krystallisation aus dem in Aether, Lignoïn u. s. w. gelösten Rüböl abscheiden lässt, weil es in den meisten Lösungsmitteln für Fette selbst unter 0° ungemein leicht löslich ist. Es gelingt aber, diese Verbindung auf synthetischem Wege zu erhalten, indem man das früher von uns beschriebene Dierucin mit der berechneten Menge von Erucasäure erhitzt. Bei etwa 300° findet dann eine lebhaft Reaction statt unter Entwicklung von Wasserdampf; aus der erkalteten Schmelze lässt sich das Trierucin durch Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol rein darstellen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 31°. Es ist eine weisse, krystallinische Masse, die in Aether, Benzol, Lignoïn äusserst leicht löslich, in Alkohol sehr wenig löslich ist. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird die Verbindung wieder in Glycerin und erucasaures Kali gespalten. Beim Behandeln mit erwärmter Salpetersäure und Natriumnitrit geht es in das isomere Tribrassidin über, das von uns schon früher beschrieben ist.

Die Analyse des Trierucins ergab:

	Gefunden	Ber. auf $C_{69}H_{128}O_6$
C	78.59	78.71 pCt.
H	12.68	12.17 »

¹⁾ Reimer und Will, Diese Berichte XIX, 3320.

Das eigenthümliche Verhalten, welches wir bei den Triglyceriden der Brassidinsäure und Myristinsäure gefunden haben, wonach dieselben je nach der Art des Erstarrens zwei verschiedene Schmelzpunkte besitzen, konnten wir bei dem Trierucin bis jetzt nicht wahrnehmen.

Flüssige Säure des Rüböls.

Die mangelhafte Kenntniss der flüssigen Rübölsäure beruht wohl hauptsächlich auf der Schwierigkeit ihrer Isolirung, namentlich ihrer völligen Trennung von Erucasäure. Zur Reindarstellung der bisher bekannten flüssigen Oelsäure hat man fast stets die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether benutzt, in welchem die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren unlöslich sind.

Diese Methode führt beim Rüböl nicht zum Ziel, weil auch das erucasaure Blei, wie schon Fitz¹⁾ angegeben hat, in Aether keineswegs unlöslich, in warmem Aether sogar leicht löslich ist. Es musste daher eine andere Trennungsmethode gefunden werden. Nach vielen Versuchen haben wir es am zweckmässigsten gefunden, die aus dem Rüböl abgeschiedenen Säuren in ihre Zinksalze zu verwandeln und das Gemisch der letzteren mit Aether zu extrahiren.²⁾ Das erucasaure Zink ist selbst in kochendem Aether nur wenig löslich, in kaltem Aether fast unlöslich, während das Zinksalz der flüssigen Rübölsäure, welche wir Rapinsäure³⁾ nennen wollen, auch von kaltem Aether ziemlich leicht gelöst wird. Da das letztere Salz sich aus Alkohol gut umkrystallisiren lässt, so kann es leicht von beigemengten Spuren von erucasaurem Zink befreit werden.

Behufs Darstellung der Zinksalze ist es zweckmässig, das Rüböl mit alkoholischem Kali zu verseifen, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abzuscheiden, in Alkohol zu lösen und mit einer alkoholischen Lösung von Zinkacetat zu fällen. Die Zinksalze befreit man durch Umschmelzen auf Wasser von darin löslichen Beimengungen und behandelt sie dann mit kaltem Aether, so lange, als noch erhebliche Mengen in Lösung gehen. Die Aetherauszüge werden filtrirt, verdampft, der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich rapinsaures Zink als weisse, krystallinische, leicht auszuwaschende Masse ab. Durch nochmalige Krystallisation erhält man dasselbe rein, es schmilzt bei 78°. Aus dem Zinksalz erhält man die reine Säure durch Erhitzen mit Weinsäurelösung. Man wäscht dieselbe wiederholt mit Wasser und filtrirt sie zur Entfernung des anhaftenden Wassers durch Papier.

¹⁾ Fitz, diese Berichte IV, 912.

²⁾ Brassica rapa = Rübsen.

³⁾ Zur Extraction wurde stets gewöhnlicher Aether verwendet; in absolutem Aether ist auch das Zinksalz der flüssigen Säure sehr wenig löslich.

Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$
	I.	II.	III.	
C	72.40	72.80	72.28	72.48 pCt.
H	11.75	11.93	11.72	11.41 »

Auch von dem Zinksalz wurden Proben aus verschiedenen Darstellungen analysirt, und dabei folgende Zahlen erhalten:

	I.	II.	Gefunden		V.	VI.	Berechnet für $Zn(C_{18}H_{33}O_3)_2$
			III.	IV.			
C	65.84	65.59	65.10	65.81	65.37	65.74	65.55 pCt.
H	10.13	10.55	9.83	10.41	10.52	9.85	10.02 »
Zn	9.79	9.48	10.00	9.77	9.73	—	9.86 »

Die Zinkbestimmung geschah durch Auflösen des Salzes in mit Essigsäure versetztem Alkohol und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff.

Die Rapinsäure besitzt demnach die Zusammensetzung einer Oxyölsäure, sie ist isomer mit der Ricinusölsäure, von der sie aber in ihren Eigenschaften wesentlich abweicht. Während Ricinusölsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure in die feste Ricinelaidsäure übergeführt wird, lässt sich die Rapinsäure auf diesem Wege nicht zum Erstarren bringen. Man kann daher die Anwesenheit geringer Mengen von Erucasäure in der Rapinsäure leicht erkennen, indem man sie mit Salpetersäure und etwas Natriumnitrit gelinde erwärmt, mit Wasser wäscht, in wenig Alkohol löst und die Lösung stark abkühlt. War Erucasäure zugegen, so scheidet sich Brassidinsäure aus, welche in kaltem Alkohol äusserst wenig löslich ist.

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Rapinsäure durch Kälte fest zu erhalten.

Das Natriumsalz der Säure erhält man durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit wasserfreiem Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction. Beim Erkalten scheidet sich das rapinsaure Natrium als zusammenhängende, gallertartige Masse aus. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol. Die Analyse desselben ergab 7.10 pCt. Natrium, die Formel $NaC_{18}H_{33}O_3$ verlangt 7.19 pCt.

Aus dem Natriumsalz kann man durch doppelte Zersetzung das Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Silbersalz u. s. w. darstellen. Diese Salze sind sämmtlich flockige, weisse Niederschläge und in Wasser und Alkohol unlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{33}O_3Ag$
Silbersalz	26.09	26.66 pCt.

Von besonderem Interesse erschien das Verhalten der Rapinsäure gegen schmelzendes Kali. Die Oelsäure und ihre Homologen werden hierdurch bekanntlich in um 2 Kohlenstoffatome ärmere gesättigte

Säuren und in Essigsäure gespalten. Auch die Rapinsäure wird durch Kalihydrat leicht unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Aus der in Wasser gelösten Schmelze fällt durch Salzsäure eine feste Substanz aus, die indess ein Gemenge zweier krystallisirbarer Säuren ist. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol lassen sich diese Säuren trennen, es bedarf indessen sehr vieler Krystallisationen, um zu Producten von constantem Schmelzpunkt zu gelangen. Die in Alkohol schwerer lösliche Säure schmilzt bei 69° und hat bei der Analyse Zahlen gegeben, welche ungefähr mit den für Stearinsäure berechneten stimmen.

Mit der näheren Untersuchung der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Rapinsäure sind wir noch beschäftigt. Die vorliegenden Resultate beweisen jedenfalls die Verschiedenheit der Rapinsäure von der Ricinusölsäure, welche bei Behandlung mit Aetzalkalien bekanntlich Sebacylsäure liefert.

Neben der Rapinsäure scheint im Rüböl noch eine zweite flüssige Säure vorhanden zu sein, deren Zinksalz von schmieriger Beschaffenheit und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Hochschmelzende Säure aus Rüböl.

Wie bereits erwähnt, enthält das Rüböl ausser Erucasäure und Rapinsäure geringe Mengen einer bei 75° schmelzenden Säure. Obwohl diese Säure in Alkohol schwer löslich ist, kann man sie doch nicht durch fractionirte Krystallisation von der Erucasäure trennen, weil sie in zu geringer Menge vorkommt. Dagegen gelingt die Trennung durch fractionirte Fällung des verseiften Rüböls resp. der daraus abgeschiedenen Säuren mit Metallsalzen, z. B. Zinkacetat. Man verseift zu diesem Zweck 1 kg Rüböl und fällt die Lösung mit ca. 4 g Zinkacetat. Der ausgewaschene Niederschlag liefert beim Zersetzen mit Salzsäure ein Gemenge der hochschmelzenden Säure mit wenig Erucasäure, woraus sich erstere durch Krystallisation aus Alkohol leicht rein darstellen lässt. Die Säure krystallisirt in silberglänzenden Blättchen und ist im reinen Zustand sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Ihre Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser und Alkohol und werden durch Mineralsäuren schwierig zersetzt. Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für Behensäure ($C_{22}H_{44}O_2$)
C	77.52	77.43	77.21	77.63 pCt.
H	13.09	13.61	13.24	12.94 »

Darnach ist die hochschmelzende Säure aus dem Rüböl Behensäure.

Vergleicht man die Resultate unserer Arbeit über das Rüböl mit denjenigen, welche Goldschmiedt¹⁾ bei seiner Untersuchung des fetten Oeles aus dem schwarzen Senf erhalten hat, so wird es sehr wahrscheinlich, dass beide Oele dieselben Bestandtheile enthalten. Goldschmiedt hat im fetten Oel des Senfs neben Erucasäure und einer flüssigen Säure, die er allerdings noch nicht näher studirt hat, auch in kleinen Mengen Behensäure nachgewiesen. Es soll untersucht werden, ob die flüssige Säure mit der Rapinsäure identisch ist, um so die in einigen Werken, z. B. Beilstein²⁾ u. s. w., sich findende Behauptung der Identität beider Oele zu begründen.

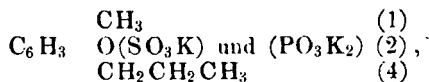
Wir veröffentlichen diese Resultate schon jetzt, weil der eine von uns (R.) an der Fortsetzung dieser Arbeit durch äussere Umstände verhindert ist. Die Untersuchung der Rapinsäure wird aber weiter geführt.

502. Bernhard Heymann und Wilhelm Koenigs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. III.

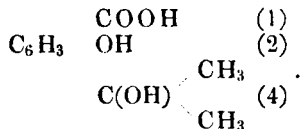
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Zunächst möchten wir uns erlauben, zur Vervollständigung unserer Mittheilungen³⁾ über die Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums,



noch einige Bemerkungen nachzutragen. Bei der Oxydation dieser Salze mittelst alkalischer Permanganatlösung in der Kälte erhielten wir eine neue Säure, die *p*-Oxyisopropylsalicylsäure,



Diese Constitution schrieben wir dem Körper hauptsächlich deshalb

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 1874, Bd. 70, II. Abth., pag. 451.

²⁾ 1883, pag. 543.

³⁾ Diese Berichte XIX, 3310.