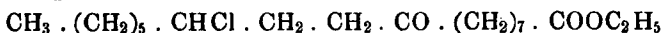


447. Otto Behrend: Constitutionsbeziehungen zwischen Ricinölsäure- und Oelsäurederivaten.

(Eingeg. am 29. Juli.)

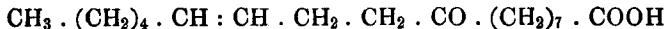
Bei Versuchen, welche ich im Anschluss an die Arbeit von Goldsobel¹⁾ auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann anstellte, um das Hydroxyl der Ricinölsäurederivate zu eliminiren und so zu Verbindungen zu gelangen, welche mit entsprechenden Derivaten der Oelsäurereihe vergleichbar wären, bin ich auf folgende Weise zum Ziele gelangt. Ich ging zuerst von dem schon von Goldsobel²⁾ aus der Ricinölsäure, durch Ketooxystearinsäure hindurch dargestellten Chlorketostearinsäureäthylester:



aus. Von der directen Resubstitution von Chlor in letzterer Verbindung mittelst Natriumamalgams musste aber abgesehen werden, da bei der Einwirkung von Alkali sich sofort Salzsäure abspaltete, wodurch man zu einer ungesättigten Säure gelangte, welche entweder 9 Keto 11.12 Oelsäure:



oder 9 Keto 12.13 Oelsäure:



ist. Dieselbe wurde aus Alkohol krystallisirt und schmilzt bei 58°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$.

Procente: C 72.97, H 10.81.

Gef. » » 72.52, » 10.83.

Um ein brauchbareres Ausgangsmaterial zu erlangen, versuchte ich statt des Chlorketostearinsäureäthylesters die freie Chlorketostearinsäure darzustellen.

Dies gelingt leicht in folgender Weise: Trocknes Salzsäuregas wird bis zur Sättigung in die Lösung der Ketooxystearinsäure in Eisessig eingeleitet, und das Reaktionsprodukt durch Eingiessen in viel Wasser als weisse Flocken gefällt, die man nach sorgsamem Auswaschen aus 96procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Chlorketostearinsäure (9 Keto 12 Chlorstearinsäure) schmilzt bei 64° und hat die Formel:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Cl}$.

Procente: C 64.96, H 9.92, Cl 10.68.

Gef. » » 64.30, » 10.23, » 10.51.

Bei den Versuchen zur Resubstitution des Chlors in dieser Säure mittels Natriumamalgams wurde aber kein besserer Erfolg

¹⁾ Diese Berichte 27, 3121.

²⁾ Dissertation. Berlin 1895.

erzielt als bei dem Chlorketostearinsäureäthylester, und auch hier die ungesättigte Säure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ mit dem Schmelzpunkt 58° erhalten.

Die ungesättigte Natur dieser Säure wurde durch das Verhalten derselben gegen Brom in Schwefelkohlenstoff bestätigt. Sie entfärbt ein Molekül Brom und geht dabei in die Dibromketostearinsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ über. Dieselbe bleibt in der Kälte ölig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Br}_2$.

Procente: Br 35.08.

Gef. » » 35.36.

Einen besseren Erfolg als durch Natriumamalgam ergab die Behandlung einer eisessigsäuren Lösung der Chlorketostearinsäure mit Zinkstaub und wenig Salzsäure. Zwar fand in der Kälte auch in 24 Stunden keine Einwirkung statt. Als aber dieselbe Mischung 2 Stunden bis nahe zum Sieden erhitzt wurde, ergab sich auf Zusatz von Wasser ein chlorfreies Oel, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol stellte die Substanz kleine Blättchen dar, welche den constanten Schmelzpunkt von 48° zeigten und sich wie Stearolsäure verhielten.

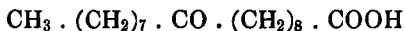
Dass in der That diese Verbindung vorlag, ergab die Analyse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

Procente: C 77.14, H 11.46.

Gef. » » 76.85, » 11.69.

Um noch einen weiteren Nachweis, dass es sich hier um Stearolsäure und nicht um eine gleich zusammengesetzte Verbindung handelt, zu erbringen, wurde die obige Substanz nach der von Baruch und Holt¹⁾ angegebenen Methode in die Ketostearinsäure überzuführen versucht. Die hierbei erhaltene Substanz zeigte dieselbe Löslichkeit und den richtigen Schmelzpunkt der Ketostearinsäure 76° , sowie deren Zusammensetzung:

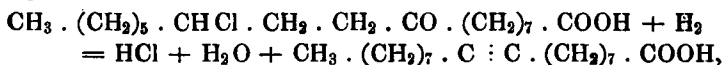


Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$.

Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.20 u. 72.23; » 11.14 u. 11.61.

Die Ausbeute von Stearolsäure aus Chlorketostearinsäure liess übrigens zu wünschen übrig. Die Entstehung der Stearolsäure bei der Reduction der Chlorketostearinsäure ist sehr auffallend. Es wird dabei nämlich nicht allein das Chlor resubstituiert, sondern auch aus der Ketogruppe und einer Nachbarmethylengruppe ein Molekül Wasser abgespalten,



¹⁾ Diese Berichte 26, 838.

so, dass gerade die umgekehrte Reaction vor sich geht, wie bei der Bildung der Ketostearinsäure von Baruch und Holt. Es wurde daher der Versuch angestellt, ob auch Ketostearinsäure selbst bei dem gleichen Verfahren in Stearolsäure zurückverwandelt wird, aber mit durchaus negativem Resultat, indem die Ketostearinsäure aus der Reaction unverändert zurückerhalten wurde, wie dies Eigenschaften und Analyse bestätigen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{34}O_3$.

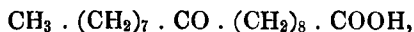
Procente: C 72.48, H 11.41.

Gef. » » 72.01, » 11.68.

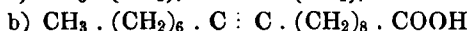
Da, wie gleich gezeigt werden wird, die Stelle der Ketogruppe in der Chlorketostearinsäure von derjenigen in der Ketostearinsäure verschieden ist, so ergibt sich hieraus, dass der Sauerstoff der Keto-Gruppe in der einen Stellung zum Austritt als Wasser geeigneter ist, als in der anderen.

Die vorstehenden Resultate stimmen sehr gut für die von Baruch für Ketostearinsäure und Stearolsäure, sowie für die von Goldsobel für Ketooxystearinsäure (aus Ricinölsäure) entwickelten Formeln und zeigen folgenden interessanten Zusammenhang zwischen den Gliedern der Oelsäure- und der Ricinölsäurereihe.

Ketostearinsäure ist nach Baruch:

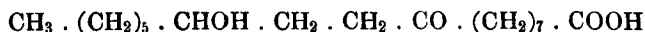


woraus sich für die Stearolsäure zwei Formeln ableiten:



von welchen die symmetrische Formel a) aber schon von Baruch als die wahrscheinlichere angenommen ist.

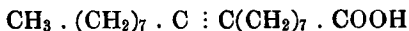
Ketooxystearinsäure ist nach Goldsobel:



daher Chlorketostearinsäure:



durch Resubstitution von Chlor und Austritt von Wasser entsteht daraus Stearolsäure von obiger Formel a)



welche durch Wasseranlagerung in die Ketostearinsäure:



übergeht.

Hieraus ergibt sich noch, dass der Stearolsäure nur die Formel a) und nicht mehr die Formel b) zukommen kann.

Org. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.