

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

62. Umwandlung der Elaïdinsäure in Isoöl- und Oelsäure;

von

J. Lebedeff.

Die durch die Untersuchungen von M. C. und Alex. Saytzeff¹⁾ constatirte Isomerisation der Oelsäure, durch Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente, zu Isoölsäure, bewogen mich, auf den Vorschlag des Herrn Prof. A. Saytzeff eine analoge Untersuchung mit der Elaïdinsäure vorzunehmen.

Die Elaïdinsäure wurde von mir durch Einwirkung von salpetrigsaurem Salz und Salpetersäure auf Oelsäure dargestellt, und die Reaction der Anlagerung und Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente wurde nach der in der früher veröffentlichten Abhandlung von P. Alexandroff und N. Saytzeff²⁾ genau beschriebenen Methode ausgeführt.

Nach Zersetzung der aus Elaïdinsäure erhaltenen Jodstearinsäure mittelst alkoholischem Aetzkali, Abdestilliren des Alkohols und Abscheiden der fetten Säure aus dem Kaliumsalze, wurde diese letztere als eine krystallinische Masse erhalten, die beim Eintauchen des Thermometers in die geschmolzene Säure bei 30°—31° erstarrte. Eine so niedrige Erstarrungstemperatur der erhaltenen Säure, gegenüber der Elaïdinsäure, wies schon darauf hin, dass diese letztere eine Veränderung erlitten hatte. Von den zwei von mir angewandten Trennungsv Verfahren der in der krystallinischen Masse befindlichen Säuren, nämlich durch Umkrystallisiren des Zinksalzes aus heissem Alkohol und durch Auflösen des Bleisalzes in Aether, erwies sich das letztere Verfahren am praktischsten. Darum wurde die erhaltene Säure in ihr Bleisalz verwandelt, das so lange mit Aether behandelt wurde, bis etwa $\frac{1}{3}$ des ganzen Salzes in Lösung überging. Sodann wurde das aufgelöste und das im Rückstande erhaltene Salz mit Salzsäure zersetzt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 385.

²⁾ Das. 49, 58.

Die aus dem löslichen Bleisalze abgeschiedene Säure blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Um mich zu überzeugen, ob in derselben Oelsäure vorhanden sei, wurde sie mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Das Produkt dieser Oxydation krystallisirte aus der alkoholischen Auflösung in rhombischen sechsseitigen Täfelchen, schmolz bei 135° — 136° und liess überhaupt in den übrigen Eigenschaften keinen Zweifel über seine Identität mit der aus der Oelsäure entstehenden Dioxystearinsäure übrig.

Die aus dem in Aether unlöslichen Bleisalze abgeschiedene Säure stellt eine feste, krystallinische Masse dar, die nach dem Schmelzen bei 35° erstarrte. Diesem Erstarrungspunkt nach musste man vermuthen, dass in diesem Theil der Säure noch eine Beimengung von Oelsäure vorhanden sei. Das Entfernen der letzteren gelingt mit grosser Mühe nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus bedeutender Aethermenge bei der strengsten Winterkälte. Dieser Umstand deutete schon darauf hin, dass in diesem Theil der Säure keine Elaïdinsäure vorhanden ist, da letztere sich von der Oelsäure sehr leicht durch Umkrystallisiren aus Aether trennen lässt. Indem wir die strenge Kälte des letzten Winters benutzten, gelang es uns, ein ziemlich reines Präparat zu erhalten, welches im Haarröhrchen bei 43° — 45° schmolz und über 40° erstarrte. Die Analyse dieses Präparates gab folgendes Resultat.

1. 0,1260 Grm. der Substanz gaben 0,3555 Grm. CO_2 und 0,1400 Grm. H_2O .

2. 0,1895 Grm. der Substanz gaben 0,5340 Grm. CO_2 und 0,2070 Grm. H_2O .

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$:
C	76,94	76,85	76,59 %
H	12,34	12,14	12,05 „

Das Natronsalz, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Na_2CO_3 bereitet, wird erhalten in Form einer durchsichtigen, krystallinischen Masse und ist gänzlich verschieden von dem Natronsalz der Elaïdinsäure, welches bekanntlich in glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Natriumbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze gab folgendes Resultat:

0,6130 Grm. des Salzes gaben 0,1415 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$:
Na	7,47	7,56 %.

Das Silbersalz, durch Fälln der Natronsalzauflösung mit AgNO_3 erhalten und im Exsiccator getrocknet, wurde geglüht:

1. 0,5540 Grm. des Salzes gaben 0,1520 Grm. Ag.

2. 0,5968 Grm. des Salzes gaben 0,1645 Grm. Ag.

Gefunden:		Berechnet für
1.	2.	$\text{AgC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$:
Ag	27,43 27,58	27,76 %.

Das Zinksalz, durch Fälln der Natronsalzauflösung mit ZnSO_4 bereitet und bei 100° getrocknet, gab folgendes Resultat:

0,6440 Grm. des Salzes gaben 0,0825 Grm. ZnO .

Gefunden:		Berechnet für $\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$:
Zn	10,24	10,36 %.

Um endgültig zu beweisen, dass die untersuchte Säure wirklich mit der Isoölsäure identisch ist, bereitete ich aus meiner Säure die Dioxystearinsäure sowohl durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, als auch mittelst der Bromverbindung der Säure.

Die Oxydation von 25 Grm. Säure (Schmelzp. 43° — 45°), unter denselben Bedingungen wie die Oxydation der Isoölsäure ausgeführt, gab eine Säure, die nach Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether im Haarröhrchen bei 78° — 80° schmilzt und bei 65° — 64° erstarrt. Diese Säure scheidet sich aus der Aetherauflösung als ein krystallinisches Pulver ab, das sich schwerer in Aether, als in Alkohol löst. Die Analyse der Säure und ihres Natron- und Silbersalzes gab ein der Zusammensetzung der Dioxystearinsäure entsprechendes Resultat:

0,1685 Grm. der Säure gaben 0,4205 Grm. CO_2 und 0,1735 Grm. H_2O .

Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$:
C	68,06	68,35 %
H	11,44	11,39 „.

Das Natronsalz.

0,4680 Grm. des Salzes gaben 0,0965 Grm. Na_2SO_4 .

Gefunden:		Berechnet für $\text{NaC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4$:
Na	6,68	6,80 %.

Das Silbersalz.

0,5480 Grm. des Salzes gaben 0,1390 Grm. Ag.

Gefunden:

Berechnet für $\text{AgC}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4$:

Ag 25,36

25,53 %.

Dibromisoölsäure und Silberoxyd. Zum vergleichenden Studium wurden Verbindungen mit Brom sowohl der von mir erhaltenen Säure, als auch der nach M. C. und A. Saytzeff¹⁾ durch Destillation der Oxystearinsäure bereiteten Isoölsäure dargestellt. In beiden Fällen wurde die Anlagerung von Brom in einer ätherischen Lösung ausgeführt, und der Aether darauf durch freies Verdunsten an der Luft entfernt.

In Uebereinstimmung mit den Angaben der Genannten reagirten beide Bromprodukte sehr schwierig mit feuchtem Silberoxyd selbst beim Erhitzen, so dass die Temperatur bis zum Schmelzen des Gemisches gesteigert werden musste. Nach der Reaction wurde die abgekühlte geschmolzene Masse zu Pulver zerrieben, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, der Niederschlag abfiltrirt und einer Extraction mit heissem Alkohol unterworfen. Die alkoholischen Auflösungen wurden mit Aetzkali gekocht, darauf die Dioxysäuren mit Schwefelsäure abgeschieden und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Auf solche Weise wurden in beiden Fällen Säuren erhalten, die in allen Eigenschaften sowohl mit einander, als auch mit der oben erwähnten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Dioxystearinsäure vollkommen identisch waren.

Somit lassen die beschriebenen Resultate keinen Zweifel übrig, dass die Anlagerung und Ausscheidung von Jodwasserstoff bei der Elaïdinsäure ganz ebenso vor sich geht, wie bei der Oelsäure, d. h. dass hier eine Isomerisation der Elaïdinsäure in Oel- und Isoölsäure geschieht. Diese Facta sind meiner Meinung nach vom Standpunkt der Theorie interessant. Die Bildung der Elaïdinsäure aus Oelsäure, die von mir ausgeführte umgekehrte Verwandlung der Elaïdinsäure in Oelsäure und endlich die Bildung der nämlichen Produkte aus Oel- und Elaïdinsäure, alles dies sind ohne Zweifel triftige Gründe zur Annahme der geometrischen Isomerie von Oel- und Elaïdinsäure.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 37, 275.