Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

erklärt werden können, so wird andererseits, wie gesagt, jede Missbildung ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner ganzen Darstellung werden. Ich habe in der 123. Figur eine Frontansicht eines Kopfskeletes vom *Hemicephalus* gegeben. Man sieht hier den Augenbraunenbogen und den Nasenfortsatz des Stirnbeines entwickelt, während der Stirntheil des Stirnbeines fehlt, und man wird sich auch meiner Darstellung erinnern, dass eben die genannten Theile zwar erst nach der Blastembildung der Stirnbeine entstehen, aber sich unabhängig von den letzteren entwickeln. So findet man auch bei derselben Missbildung das Schläfebein entwickelt sammt den grossen und kleinen Keilbeinflügeln, nicht aber die Seitenwandbeine; aus der von mir aufgestellten Entwickelungsgeschichte der Schädelknochen geht hervor, dass die genannten Theile zwar so lange als sie auf der Stufe der Blastembildung stehen in einem bestimmten Zusammenhange zu einander sich befinden, dass sie aber in ihrer weiteren Entwickelung eine grosse Unabhängigkeit von einander zeigen. — Es wäre ein Leichtes, diesen sehr interessanten Gegenstand weiter zu verfolgen, doch glaube ich hier abbrechen zu müssen, um die normale Entwickelungsgeschichte in ihren Haupt-Umrissen darstellen und zu einem vorläufigen Abschlusse bringen zu können.

Beiträge zur Kenntniss des Ricinus-Öles.

Von **J. Stanèk.**

Das Ricinusöl ist schon oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen; besonders widmeten die Chemiker ihre Aufmerksamkeit den flüchtigen Producten der trocknen Destillation desselben. Die ersten Versuche über das Verhalten des Ricinusöles bei hoher Temperatur wurden von Bussy und Lecanu angestellt. Sie gaben an, dass das in Rede stehende Öl bei der Destillation ohne merkliche Gas-Entwickelung ein, anfangs vorzüglich aus flüchtigem, später aus fixerem Öle bestehendes Product liefere, dass aber, nachdem beiläufig der dritte Theil des Öles übergegangen sei, sich plötzlich eine reichliche Entwickelung brennbarer, kohlensäure-freier Gase einstelle, während der Rückstand, ohne sich zu färben, gleichzeitig sich in eine blasige, schwammige, elastische Masse umwandle, der das ganze Destillationsgefäss erfülle. Sie geben ferner an, dass das Destillat aus

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Wasser, brenzlichem Öle, Essigsäure, Ricinsäure und Elaiodinsäure bestehe. Der Rückstand, durch Weingeist von etwas anhängendem Öle befreit, ist nach den Angaben von Bussy und Lecanu blassgelb, geruch- und geschmacklos, in der Hitze, ohne zu schmelzen zersetzbar, wenig veränderlich durch Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Wasser, Weingeist und Äther, in flüchtigem und fettem Öle, so wie in verdünnter Kalilauge, aber leicht verseifbar durch eine Lösung von ¼ Kalihydrat in einem Theile Wasser. Aus der Seife lässt sich eine eigenthümliche, dickflüssige Säure abscheiden, die mit Bittererde eine in Alkohol und Wasser unlösliche Verbindung bildet.

Das unveränderte Ricinusöl gibt nach Bussy und Lecanu durch Verseifen und Zersetzen der ausgesalzenen Seife mittelst Salzsäure ein Gemenge von Margaritin-, Elaiodin- und Ricinsäure.

Saalmüller hat in Will's Laboratorium das Ricinusöl einer Untersuchung unterworfen. Er fand, dass es bei der Verseifung Glycerin, eine feste fette Säure und eine flüssige fette Säure liefere, welche letztere Saalmüller Ricinölsäure nannte. Glycerin war schon früher von Prof. Rochleder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Ricinusöles mit Salzsäuregas dargestellt worden. Bei der Analyse der festen, fetten Säure des Ricinusöles erhielt Saalmüller keine constanten Resultate, einmal bekam er Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Stearinsäure, ein andermal Zahlen, die mit der Formel der Palmitinsäuse übereinstimmten. Entgegen den Angaben von Bussy und Lecanu erklärt Saalmüller, dass in dem Ricinusöl nur eine flüssige, fette Säure enthalten sei, für welche er die Formel $C_{38} H_{36} O_6 = C_{38} H_{35} O_5 + HO$ aufstellt.

Jules Bouis gibt dagegen die Formel $C_{36} H_{34} O_6$ als Ausdruck der Zusammensetzung dieser Säure, die er Ricinölsäure nennt und beschreibt ein Amid dieser Säure von der Zusammensetzung: $C_{36} H_{35} NO_4$. Dieses Amid, so wie die Säure zerfallen beim Schmelzen mit Kalihydrat in Caprylalkohol und Fettsäure, nach folgendem Schema:

$$\underbrace{C_{36} H_{34} O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C_{20} H_{16} O_6, 2KO}_{\text{Fettsaures Kali.}} + \underbrace{C_{16} H_{18} O_2}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2\,H$$

Diese Angaben von J. Bouis wurden von Moschnin in Will's Laboratorium bestätigt.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Bussy hat in einer zweiten Arbeit über Ricinusöl (1846) gezeigt, dass das Product der trockenen Destillation des Ricinusöles ein Gemenge mehrerer Producte sei. Er destillirte die ölige, auf einer wässerigen schwimmenden Schichte des Destillates mit Wasser. Es blieben Ricin- und Elaiodinsäure zurück, während Acrolein und Oenanthol überdestillirten, verunreinigt durch kleine Mengen mitgerissener fetter Säuren. Für das Oenanthol fand Bussy die Formel $C_{14} H_{14} O_2$ und entdeckte ein krystallisirtes Hydrat dieses Körpers $= C_{14} H_{14} O_2 + HO$. Er fand, dass das Oenanthol durch Salpetersäure bei 0° in das krystallisirte, dem Oenanthol isomere Metönanthol übergehe. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oenanthol bei höherer Temperatur erhielt Bussy ein dem Cinnamylwasserstoff sehr ähnliches (vielleicht damit identisches) Öl unter gleichzeitiger Bildung von drei fetten Säuren, wovon die eine sich als Oenanthylsäure erwies, die früher von Tilley durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ricinusöl in der Wärme und von Arzbaecher durch Behandlung dieses Öles mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali dargestellt worden war.

Bussy stellte das Oenanthol in die Reihe der Aldehyde und bezeichnet es als den Aldehyd der Oenanthylsäure.

$$\underbrace{C_{14} H_{14} O_2}_{\text{Oenanthol.}} - \underbrace{C_{14} H_{14} O_4}_{\text{Oenanthylsäure.}}$$

Williamson bestätigte (1847) die von Bussy gegebene Formel des Oenanthols. Er fand, dass Oenanthol mit Kali unter Erwärmung in Oenanthylsäure, die sich mit Kali vereinigt und ein flüchtiges Product zerfällt, das nach Williamson's Vermuthung sich zur Oenanthylsäure verhalten musste, wie Äther zu Essigsäure. Tilley hat (1848) das Oenanthol, dem er überflüssiger Weise den Namen Oenanthol gab, näher untersucht und gefunden, dass es durch schmelzendes Kalihydrat in Oenanthylsäure, bei Einwirkung von Kali in der Kälte aber in Oenanthylsäure und Oenanthylhydruret umgewandelt werde.

$$3\,\underbrace{(C_{14} H_{14} O_2)}_{\text{Oenanthol.}} = \underbrace{C_{14} H_{14} O_4}_{\text{Oenanthylsäure.}} + 2\,\underbrace{(C_{14} H_{14} O)}_{\text{Oenanthylhydruret.}}$$

Tilley fand, dass das Oenanthol sich mit zweifach schwefligsaurem Ammoniak zu einer krystallisirten Verbindung vereiniget. Es verhält sich demnach wie alle Aldehyde nach den neuen Untersuchungen von Bertagnini.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Da der schwammige, elastische Rückstand der trocknen Destillation des Ricinus-Öles bis jetzt von Niemanden genauer untersucht ist, unternahm ich die Untersuchung desselben auf Veranlassung des Prof. Rochleder in dessen Laboratorium.

Um diesen Körper darzustellen, wurde Ricinus-Öl in einer Glasretorte auf freiem Feuer der Destillation unterworfen. Als der Rückstand sich unter Gasentwickelung aufblähte, wurde das Destillationsgefäss vom Feuer genommen und verschlossen. Nach dem Erkalten wurde Alkohol auf die Substanz gegossen und diese aus der Retorte genommen. Durch Auspressen zwischen feiner Leinwand, öfteres Aufquellenlassen in Alkohol und Abpressen wurde alles in Alkohol Lösliche entfernt. Es wurde hierauf dieses Verfahren mehrmals mit Äther und zuletzt wieder mit Alkohol in Anwendung gebracht. Bei 100° C. getrocknet gab dieser caoutchouc-artige Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2566 Substanz gaben 0,7255 Kohlensäure und 0,2487 Wasser.
II. 0,2607 Substanz gaben 0,7380 Kohlensäure und 0,2531 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
42 Äquivalente	Kohlenstoff =	252 — 77,30 —	77,11 —	77,20
34 „	Wasserstoff =	34 — 10,42 —	10,77 —	10,77
5 „	Sauerstoff =	40 — 12,28 —	12,12 —	12,02
		326 — 100,00 —	100,00 —	100,00

Wird diese caoutchouc-artige Masse, die alle von Bussy und Lecanu angegebenen Eigenschaften besitzt, mit Kalilauge verseift, so entsteht ein brauner, klarer Seifenleim unter Verbreitung eines unangenehmen, etwas zimmtähnlichen Geruches. Die Seife wurde durch Kochsalz ausgeschieden. In der gelben, kochsalzhaltigen Mutterlauge konnte kein Glycerin aufgefunden werden, statt dessen fand sich eine geringe Menge eines schmierigen, braunen Harzes.

Die in Wasser gelöste Seife wurde mit Chlorcalcium-Lösung versetzt, die Kalkseife getrocknet und mit Äther behandelt, der Spuren einer ölartigen Materie auszog. Die durch Salzsäure aus der Kalkseife abgeschiedene Säure wurde in kalihaltigem Wasser gelöst und mit Bleizuckerlösung gefällt. Das Bleisalz, welches hiebei entsteht, ist in Alkohol und Äther ganz unlöslich. Es wurde unter Alkohol durch

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Schwefelwasserstoffgas zersetzt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Säure mit Wasser vermischt und der Alkohol verjagt.

Mehrere Stunden bei 100° C. getrocknet stellt die Säure eine dickflüssige, bernsteingelbe, schwach bräunliche Masse von eigenthümlichem, jedoch sehr schwachem Geruche dar.

0,4296 Säure geben 1,109 Kohlensäure und 0,4254 Wasser.

Dies gibt, auf 100 Theile berechnet, folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
36 Äquivalente	Kohlenstoff	= 216 —	70,59 —	70,40
34 „	Wasserstoff	= 34 —	11,11 —	11,00
7 „	Sauerstoff	= 56 —	18,30 —	18,60
		306 —	100,00	100,00

Bei fortgesetztem Trocknen bei 100° C. geht noch Wasser weg, es gelang aber nicht, den Punkt zu treffen, wo die Substanz, der Formel $C_{36} H_{31} O_4$ entsprechend, zusammengesetzt war, da diese Säure beim Trocknen Sauerstoff und Wasserstoff in der Form von Wasser verliert, die nicht als Wasser darin enthalten sein konnten. Ein solches Product gab nach drei Tage langem Trocknen bei 100° C. 82,5 pCt. Kohlenstoff entsprechend der Formel $C_{36} H_{29} O_2$.

Das Bleisalz der Säure bei 100° C. getrocknet, besitzt folgende Zusammensetzung.

0,2737 Salz gaben 0.5498 Kohlensäure und 0,1881 Wasser.

0,220 „ „ 0,063 Bleioxyd.

			Berechnet.	Gefunden.
36 Äquivalente	Kohlenstoff	= 216,000 —	56,58 —	56,65
30 „	Wasserstoff	= 30,000 —	7,86 —	7,66
3 „	Sauerstoff	= 24,000 —	6,29 —	7,05
1 „	Bleioxyd	= 111,738 —	29,27 —	28,64
		381,738 —	100,00 —	100,00

Sowohl die freie Säure, als die an Bleioxyd gebundene gaben etwas weniger Wasserstoff als die Rechnung verlangt, offenbar in Folge einer nicht weitgreifenden Veränderung beim Trocknen. Wird eine frisch bereitete Kaliseife dieser Säure, mit überschüssigem Natronkalk vermischt, einer Temperatur von 260° C. ausgesetzt, der Rückstand, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der Destillation unterworfen, so erhält man ein milchiges Destillat von penetrantem

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Geruch, das mit Barythydrat gesättigt zur Darstellung eines Silbersalzes benützt wurde. 0,262 Salz hinterliessen geglüht 0,114 Silber oder 46.73 pCt. Silberoxyd. Die flüchtige, fette Säure ist dem zufolge Caprylsäure. In dem Rückstande von der Destillation der Caprylsäure war keine Fettsäure nachzuweisen. Es waren nur kleine Mengen einer amorphen, harzartigen Masse darin vorhanden.

Fassen wir die Resultate zusammen, so scheint sich uns daraus Folgendes zu ergeben:

Der caoutchouc-artige Körper $C_{42} H_{34} O_5$ ist eine den Fetten analoge Verbindung, erhitzt gibt er, wie diese Acrolein. Bei seiner Verseifung liefert er aber statt Glycerin unter Verbreitung eines Geruches, ähnlich dem, welchen Aldehyd in Berührung mit Kali entwickelt, ein braunes Harz. Es ist daher anzunehmen, dass dieser Körper kein Glyceryloxyd, sondern eine Acryloxyd-Verbindung sei.

Seine Zusammensetzung $= C_{42} H_{34} O_5$ lässt sich zerlegen in

$$\underbrace{C_{36} H_{30} O_3}_{\text{Pyroricinsäure.}} + \underbrace{C_6 H_4 O_2}_{\text{Acrolein.}}$$

Die Pyroricinsäure $= C_{36} H_{34} O_7$, durch Verseifen der besprochenen Verbindung erhalten, verliert, längere Zeit bei 100° C. erhalten, 5 Äquivalente Wasser und geht in $C_{36} H_{29} O_2$ über.

Das Hydrat der Pyroricinsäure muss der Analyse des Bleisalzes und des caoutchouc-ähnlichen Körpers zufolge der Formel $C_{36} H_{30} O_3 + HO = C_{36} H_{31} O_4$ entsprechend zusammengesetzt sein. Sie enthält um 3 Äquivalente Wasserstoff weniger als die Ricinölsäure nach J. Bouis.

$$\underbrace{C_{36} H_{34} O_4}_{\text{Ricinölsäure.}} - H3 = \underbrace{C_{36} H_{31} O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}}$$

Wäre die Formel von Saalmüller für die Ricinölsäure die richtige, so müssten aus dieser ein Äquivalent Wasserstoff und ein Äquivalent Methyloxydhydrat austreten, um Pyroricinsäure zu geben.

Während die Ricinölsäure durch Kalihydrat in Fettsäure und Caprylalkohol zerfällt, unter Aufnahme von 2 Äquivalenten Sauerstoff, gibt die Pyroricinsäure unter ähnlichen Verhältnissen Caprinsäure.

$$\underbrace{C_{36} H_{31} O_4}_{\text{Pyroricinsäure.}} + 4\,HO = C_{36} H_{35} O_8 \text{ oder } 2\,\underbrace{(C_{16} H_{16} O_4)}_{\text{Caprinsäure.}} + C_4 H_3.$$

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Ob bei dieser Reaction Essigsäure gebildet werde, konnte ich nicht mit Sicherheit ermitteln.

Soviel geht aus meinen Versuchen mit Bestimmtheit hervor, dass die Entstehung der flüchtigen Producte, des Önanthols, Acrolein u. s. w. in keinem ursächlichen Zusammenhange mit der Bildung des caoutchouc-artigen Rückstandes steht. Es sind zwei Phasen der Zersetzung, die nach einander im Ricinus-Öle durch erhöhte Temperatur hervorgerufen werden.

In der ersten zerlegt sich das Ricinus-Öl in Acrolein und flüchtige Zersetzungsproducte der Ricinölsäure, die Bildung des Acrolein ist von Wasserbildung begleitet. In der zweiten Phase entsteht unter Gasentwickelung der caoutchouc-artige Körper und Wasser, dessen Bildung durch den Übergang des Glyceryloxydes in Acrolein erklärt wird, das in dem festen Rückstande chemisch gebunden enthalten ist. Zufolge der Zusammensetzung des festen Productes müssen aus einem Äquivalente Ricinölsaure drei Äquivalente Wasserstoff austreten.

Die Entstehung des Önanthols aus der Ricinölsäure findet vielleicht durch gleichzeitige Aldehyd-Bildung ihre Erklärung. Zwei Äquivalente Önanthol und zwei Äquivalente Aldehyd enthalten die Elemente von 2 Äquivalenten Wasser und einem Äquivalente Ricinölsäure.

$$\underbrace{C_{36}H_{34}O_6}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2\,HO = 2\,(C_{14}H_{14}O_2) + 2\,(C_4H_4O_2)$$

Schon Bussy hat angegeben, dass das Destillat des Ricinus-Öles Essigsäure enthält, die sehr leicht aus Aldehyd bei Luftzutritt entsteht. Die zur Zersetzung der Ricinölsäure nöthigen zwei Äquivalente Wasser müssen gebildet werden, wenn das Glyceryloxyd in Acrolein übergeht.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1854

Band/Volume: 12

Autor(en)/Author(s): Stanek Jan (Johann), Ps.Bohdan

Artikel/Article: Beiträge zur Kentniss des Ricinus-Öles. 588-594