

Auch hier gelang die Reduction zu Benzoësäure.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot COOAg$ .

Procente: Ag 47.14.

Gef. » » 46.75.

Quantitativer Oxydationsversuch: Angewandte Substanz 0.97 g, unverändert geblieben 0.47 g, also oxydirt worden 0.50 g. Gebildete *p*-Brombenzoësäure 0.225 g.

Würde das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol unter Bildung nur eines Moleküls *p*-Brombenzoësäure oxydirt, so hätten aus 0.5 g bei quantitativer Reaction nur 0.184 g Säure entstehen können. Die nicht gute Ausbeute ist begreiflich angesichts der Thatsache, dass das Bromderivat sich nur sehr wenig in Eisessig löst und von der Chromsäure nur sehr schwer angegriffen wird, sodass schon vorhandenes Oxydationsproduct jedenfalls stark der Gefahr ausgesetzt ist, durch überschüssige Chromsäure verbrannt zu werden. Es geht demnach aus dem Versuche hervor, dass das Tetrabrom-*p*-diphenylbenzol durch Oxydation 2 Moleküle *p*-Brombenzoësäure liefert. Die zwei zuletzt eintretenden Bromatome gehen an den mittleren Kern.

Zürich, Universitätslaboratorium, Abtheilung des Hrn. Prof. Abeljanz.

## 625. Max Bodenstein: Kalischmelze der Stearol- und Behenolsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Liebermann.)

Nachdem durch die Arbeiten von Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> und von Holt und Baruch<sup>2)</sup> die dreifache Bindung im Molekül der Stearolsäure und durch Baruch<sup>3)</sup> der Ort derselben in der Mitte des Moleküls unzweifelhaft nachgewiesen sind, war es von Interesse, neuen Einblick in eine Beobachtung von Marasse<sup>4)</sup> zu gewinnen, welcher aus Stearolsäure durch die Kalischmelze bei mässiger Reaction unter Abspaltung eines Moleküls Essigsäure Hypogäasäure  $C_{16}H_{30}O_2$  und bei stärkerer Einwirkung des schmelzenden Kalis durch nochmalige Essigsäureabspaltung Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  erhalten hatte. Lässt sich auch der Schluss, den Marasse aus dieser Thatsache zog und ziehen durfte, dass im Molekül der Stearolsäure zwei Doppelbindungen vorhanden seien, schon deshalb nicht mehr aufrecht erhalten, weil heute die Unbrauchbarkeit der Kalischmelze zur Con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2589 und 4116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 838.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1867; 27, 172.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 2, 359.

stitutionsbestimmung in vielen Fällen nachgewiesen ist, so schien eine Wiederholung der Marasse'schen Versuche doch von mehreren Gesichtspunkten aus wünschenswerth: einmal nach der Seite des Thatsächlichen hin, da Marasse das erhaltene Glied der Oelsäurereihe nicht unzweifelhaft mit der Hypogäasäure hatte identificiren können, dann aber auch in theoretischer Hinsicht, da man hier einen Einblick erhoffen dürfte in das Verhalten der dreifachen Bindung bei der Kalischmelze, in ihre Zerlegung in zwei Doppelbindungen, und die Wanderung der letzteren, oder einer von ihnen innerhalb des Moleküls, ohne welche eine Entstehung der Hypogäasäure aus Stearolsäure nicht wohl denkbar wäre.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann unternahm ich daher von diesen Gesichtspunkten aus die in Nachstehendem beschriebene Arbeit, indem ich dieselbe gleichzeitig auf die Behenolsäure ausdehnte, für welche Vorhandensein und Stellung der dreifachen Bindung von denselben Autoren in gleicher Weise nachgewiesen war, wie für die Stearolsäure.

Dass durch kräftige Kalischmelze der Stearolsäure Myristinsäure entsteht, hatte bereits Marasse überzeugend dargethan und es gelang auch mir leicht, diese Säure durch Erhitzen der Stearolsäure mit Kali auf etwa 250—300° zu erhalten. Die so gebildete Säure krystallisirte gut aus Alkohol, schmolz bei 54°, addirte kein Brom und ergab bei der

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{28}O_2$ .

Procente: C 73.69, H 12.28.

Gef. » » 73.52, » 12.33.

Grössere Schwierigkeiten machte es, die Reaction in ihrem ersten Stadium aufzuhalten und so zur Hypogäasäure zu gelangen, da immer ein Theil der Stearolsäure noch unverändert bleibt, während ein anderer schon in Myristinsäure übergegangen ist. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren: Ich liess die Temperatur allmählig auf 210—240° steigen, erhielt dieselbe etwa eine halbe Stunde lang auf der Höhe, bei welcher die ersten Wasserstoffblasen sich entwickelten, und nahm dann die tüchtig durchgeknetete schwammige Seifenmasse aus dem klar geschmolzenen Kaliüberschuss heraus. Dies Kalisalz wurde zur Entfernung unveränderter Stearolsäure und mitgebildeter Myristinsäure ins Bleisalz übergeführt, das letztere gründlich mit trockenem Aether extrahirt, und aus dem ätherlöslichen Theil desselben mit heisser verdünnter Salzsäure die Säure abgeschieden. Sie bildete so zuerst ein Oel, das, durch Vacuumdestillation von braunen Oxydationsproducten getrennt, bald Krystalle von Hypogäasäure abschied. Vom Oel gänzlich befreit zeigten die letzteren den Schmelzpunkt 33—34°, addirten glatt Brom in der Kälte unter Bildung eines halbfesten Dibromids und ergaben bei der

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{30}O_2$ .

Procente: C 75.59, H 11.81.

Gef. » » 75.29, 75.77, » 12.09, 11.55.

Das Baryumsalz der Säure, aus absolutem Alkohol krystallisirbar, lieferte:

Analyse: Ber. für  $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$ .

Procente: Ba 22.31.

Gef. » « 22.36.

Unter einem Druck von 10 mm siedete die Hypogäasäure bei  $230^{\circ}$  (i. D.) unter 15 mm bei  $236^{\circ}$  (i. D.).

Die bei der Kalischmelze entstandene Essigsäure liess sich leicht aus der sauren Flüssigkeit, mittels derer die Hypogäasäure aus ihrem Kalisalz in Freiheit gesetzt war, abscheiden und in Form ihres Aethyl-esters identificiren.

Um nun die bei dieser Reaction auftretende eigenartige Verschiebung der mehrfachen Bindungen näher verfolgen zu können, nahm ich mit der Hypogäasäure die gleichen Versuche vor, welche Holt und Baruch in so befriedigender Weise zur Constitutionsbestimmung der Stearol- und Behenolsäure hatten gelangen lassen. Die hierzu nöthige Hypogäasäure hoffte ich zunächst aus dem Erdnussöl zu gewinnen, in welchem sie zuerst von Gössmann und Scheven<sup>1)</sup> und von Schröder<sup>2)</sup> aufgefunden wurde. Allein in Uebereinstimmung mit neueren Versuchen von Schön<sup>3)</sup> konnte ich als einziges Glied der Oelsäurereihe in jenem Oele nur die Oelsäure selbst auffinden, welche durch Extraction der Bleisalze mit Aether gewonnen, bei  $12^{\circ}$  (statt  $14^{\circ}$ ) schmolz, bei  $227^{\circ}$  (i. D.) unter 10 mm siedete<sup>4)</sup> bei der

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{34}O_2$ .

Procente: C 76.60, H 12.06.

Gef. » » 76.33, » 11.93.

ergab, ins Baryumsalz verwandelt einen Baryumgehalt von 19.85; 19.41 pCt Ba statt 19.60 pCt Ba zeigte und endlich leicht in Stearolsäure, Schmelzpunkt  $48^{\circ}$ , übergeführt werden konnte.

Ich musste also zur Ausführung der erwähnten Versuche die Hypogäasäure wieder aus Stearolsäure darstellen, ein Verfahren, welches bei der Schwierigkeit, die richtige Temperatur und Dauer der Schmelze zu treffen, immer nur mässige Ausbeuten liefert. Die so gewonnene Hypogäasäure wurde nun zur Darstellung der Säure  $C_{16}H_{28}O_2$ , der schon von Schröder (l. c.) beschriebenen Palmitolsäure, in wässriger Suspension bromirt. Das entstehende halb feste Dibromid wurde mit einem reichlichen Ueberschuss 20procentigen alkoholischen Kalis zwei bis drei Tage im Autoclaven auf  $170$ — $180^{\circ}$

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 94, 230.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 143, 22.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 244, 253.

<sup>4)</sup> cf. Krafft und Nördlinger, diese Berichte 22, 816.

erhitzt, da sich herausgestellt hatte, dass selbst sehr langes Kochen der Lösung im offenen Gefäß den Bromwasserstoff nur theilweise abspaltet. Aus Alkohol krystallisirt zeigte diese Palmitolsäure den Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  (Schroder l. c.  $42^{\circ}$ ), sie siedete unter 15 mm Druck bei  $240^{\circ}$  (i. D.) und gab bei der

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{28}O_2$ .

Procente: C 76.19, H 11.11.

Gef. » » 76.25, » 11.33.

Das Vorhandensein der dreifachen Bindung wurde durch Addition von Jod in Schwefelkohlenstofflösung, unter Mitwirkung von Eisenjodür und Sonnenlicht nachgewiesen; eine nach Liebermann und Sachse <sup>1)</sup> für dreifache Kohlenstoffbindung charakteristische Reaction. Die jodirte Säure schmolz, aus Alkohol krystallisirt, bei  $51^{\circ}$  und ergab einen Gehalt von 48.53 pCt Jod statt 50.20 pCt Jod, war also eine, freilich noch nicht ganz reine Säure  $C_{16}H_{28}J_2O_2$ .

Zur Constitutionsbestimmung wurde die Palmitolsäure ganz analog behandelt, wie Stearol- und Behenolsäure in Baruch's Arbeiten. Durch Eintragen in concentrirte Schwefelsäure wurde Ketopalmitinsäure erhalten, vom Schmelzpunkt  $74^{\circ}$  und denen der Ketostearin- und Ketobehensäure vollkommen analogen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{30}O_3$ .

Procente: C 71.11, H 11.11.

Gef. » » 71.04, » 11.10.

Dieselbe wurde durch zweistündiges Kochen mit 3 Molekülen Aetznatron und 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung oximirt, das entstandene Oxim, ein hellgelbes Oel, durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure umgelagert, und das gebildete Umlagerungsproduct — welches, aus Eisessig krystallisirt, einen Schmelzpunkt von  $57.5-58^{\circ}$  zeigte — mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure im Rohr auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt.

Die Trennung der dabei entstandenen Spaltungsproducte wurde ebenfalls ganz in derselben Weise ausgeführt, wie bei der Stearolsäure. Das aus saurer Lösung im Dampfstrom übergehende Oel erwies sich als Pelargonsäure, und zwar durch den Schmelzpunkt  $11.5^{\circ}$  (statt  $12.5^{\circ}$ ), den Siedepunkt  $154^{\circ}$  und durch die

Analyse: Ber. für  $C_9H_{18}O_2$ .

Procente: C 68.36, H 11.39.

Gef. » » 68.43, » 11.50.

Aus der nunmehr mit Natronlauge versetzten Lösung destillirte im Dampfstrom ein stark alkalisch reagirendes und höchst charakteristisch riechendes Oel, welches aus Oktylamin bestand; dasselbe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2589 und 4116.

siedete bei etwa 185°, gab in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid ein schön gelbes Doppelsalz, und dieses lieferte bei der

Analyse: Ber. für  $(C_8H_{17} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 29.14, C 28.76, H 6.00, N 4.19.

Gef. » 28.85, » 30.70,<sup>1)</sup> » 6.33, » 4.23.

Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisirte nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Erkalten eine zweibasische Säure, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 140° zeigte und sich hierdurch wie durch die

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}O_4$ .

Procente: C 55.17, H 8.16.

Gef. » » 55.05, » 8.03.

als Korksäure erwies.

Die Mutterlauge hiervon wurde zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Aceton extrahirt. Aus demselben krystallisirt das salzsaure Salz der Aminoheptylsäure, Schmelzpunkt 96—99°, das in wässriger Lösung mit Platinchlorid ein gelbes, nur mässig schwer lösliches Doppelsalz liefert. Das letztere zeigte — von Spuren beigemengter Korksäure mit Aether befreit — einen Platingehalt von 27.43 und 27.59 statt 27.81 pCt. Pt.

Die Ausbeuten bei der Spaltung waren fast quantitativ zu nennen, so dass die angenommenen Reactionen als glatt und ausschliesslich verlaufende betrachtet werden können. Aus den vier Spaltungsproducten lässt sich nun die Constitution der Hypogäasäure und der aus derselben dargestellten Körper in folgender Weise ableiten:

I.	II.
$C_8H_{17} \cdot NH_2$ , Oktylamin	$C_8H_{17}COOH$ , Pelargonsäure
und	und
$C_6H_{12} \cdot (COOH)_2$ , Korksäure	$NH_2C_6H_{12} \cdot COOH$ , Aminoheptylsäure

sind die Spaltungsproducte der nach Beckmann umgelagerten stereoisomeren Ketoximpalmitinsäuren. Für die Umlagerungsproducte ergeben sich daraus die Schemata:

I.	II.
$C_8H_{17} \cdot NH \cdot CO(CH_2)_6COOH$	$C_8H_{17}CO \cdot NH(CH_2)_6COOH$

für die Ketoximpalmitinsäuren selbst also:

I.	II.
$C_8H_{17}C \cdot (CH_2)_6COOH$	$C_8H_{17}C(CH_2)_6COOH$
N · OH	HO · N

Demnach ist die Formel der Ketopalmitinsäure:



<sup>1)</sup> Wohl infolge des hohen Chlorgehalts, der im Rohr nicht völlig absorbiert wurde.

Aus dieser lassen sich für die Palmitolsäure zwei Formeln ableiten, einmal

1.  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \text{C} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$ , welche durch Addition von  $\text{H}_2 - \text{O}$ , und zweitens

2.  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \text{C} \equiv \text{C} (\text{CH}_2)_5 \text{COOH}$ , welche durch Addition von  $\text{O} - \text{H}_2$  in obige Ketosäure übergegangen sein

würde.

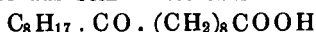
Hypogäasäure ist danach entweder

1.  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_6 \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_6 \text{COOH}$  oder

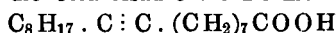
2.  $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_5 \text{COOH}$ .

Aus Formel 1 würde sich für den Vorgang der Entstehung von Hypogäasäure durch die Kalischmelze der Stearolsäure die Thatsache ergeben, dass dabei die dreifache Bindung der letzteren sich in zwei doppelte zerlegt hätte, von denen die eine nach dem Carboxylende des Moleküls hinwandernd, die Abspaltung von Essigsäure ermöglichte, während die andere um ein Kohlenstoffatom vom ursprünglichen Ort der dreifachen Bindung nach dem Methylende des Moleküls hin sich verschob. Diese zweite Doppelbindung würde bei Annahme der Formel 2 einfach an Stelle der dreifachen Bindung getreten sein, ein Gedanke der viel plausibler ist als der obige, und mit ähnlichen Beobachtungen weit besser im Einklang steht, weshalb er die Formel 2 wesentlich wahrscheinlicher erscheinen lässt als die andere.

Für die Formel 2 spricht auch die vollkommene Analogie meiner Versuche mit denen von Baruch über die Constitution der Stearolsäure. Dieser konnte aus seiner Ketosäure:



ohne Bedenken für die Stearolsäure die Formel



ableiten — die meiner Formel 2 für Palmitolsäure entspricht — weil nur diese Formel mit den von Overbeck <sup>1)</sup> und Limpach <sup>2)</sup> bei der Oxydation der Stearolsäure gemachten Erfahrungen übereinstimmt, und ich glaube daher der Hypogäasäure mit grosser Sicherheit die Formel



zuschreiben zu dürfen. Danach verschiebt sich also von den aus der dreifachen Bindung der Stearolsäure bei der Kalischmelze entstehenden Doppelbindungen lediglich die eine nach dem carboxylierten Ende der Kohlenstoffkette zu, während an der Stelle der früher dreifachen eine doppelte Bindung bestehen bleibt.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche habe ich später auch die Behenolsäure der Kalischmelze unterworfen und bin, soweit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 140, 49.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 294.

ich die Arbeit fortführen konnte, zu vollständig analogen Ergebnissen gelangt, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Schwierigkeit, die Reaction in ihrem ersten Stadium festzuhalten und das betreffende Glied der Oelsäurereihe zu isoliren hier ungleich grösser war als bei der Stearolsäure, wohl weil die Temperaturen, bei welchen die Abspaltung der einzelnen Essigsäuremoleküle aus der Behenolsäure glatt erfolgt, zu nahe aneinander liegen. Es wurde daher immer überwiegend unveränderte Behenolsäure, neben dem Endproducte der Reaction, der Stearinsäure erhalten.

Die letztere entsteht so gut wie ausschliesslich, wenn man Behenolsäure bei etwa 280—300° mit Kali schmilzt; sie wurde nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch den Schmelzpunkt 69°, den Siedepunkt 232° unter 15 mm und durch die

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{36}O_2$ .

Procente: C 76.06, H 12.68.

Gef. » » 75.77, » 13.01.

charakterisirt.

Bei gemässiger Reaction, bei einer Temperatur der Schmelze von etwa 250—270°, gelang es jedoch, auch die gewünschte Säure  $C_{20}H_{38}O_2$ , die als Eikosensäure zu bezeichnen ist, zu erhalten, allerdings wie erwähnt nur in recht mässiger Ausbeute. Zu ihrer Reinigung wurde wieder die Aetherlöslichkeit ihres Bleisalzes benutzt, nachdem fractionirte Vacuumdestillation oder Krystallisation aus Alkohol nicht zum Ziele geführt hatten. Die so erhaltene Säure konnte schliesslich aus Alkohol bei 0° leidlich umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 50° und ihr Siedepunkt bei 267° (i. D.) unter 15 mm. Ihre Analyse bereitete unerwartete Schwierigkeiten, da die Verbrennung mit Kupferoxyd selbst bei mehrstündigem starken Glühen im Sauerstoffstrom nicht vollständig war. Von derselben Substanzprobe erhielt ich mit Kupferoxyd:

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{38}O_2$ .

Procente: C 77.42, H 12.26.

Gef. » » 69.49, 71.48, 75.48, » 12.01, 12.01, 12.34,

und erst mit Bleichromat

Gef. Procente: C 77.54, H 12.34.

Die Salze der Eikosensäure sind denen der Oelsäure in hohem Maasse ähnlich.

Das Natronsalz, aus Alkohol krystallisirbar:

Analyse: Ber. für  $Na(C_{20}H_{37}O_2)$ .

Procente: Na 6.93.

Gef. » » 6.46.

Das Baryumsalz, aus viel heissem absolutem Alkohol krystallisirbar:

Analyse: Ber. für  $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2)_2$ .

Procente: Ba 18.15.

Gef. » » 18.02.

Das Silbersalz, als voluminöser weisser Niederschlag abgeschieden, der im Licht bald schwarz wird.

Analyse: Ber. für  $\text{Ag}(\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_2)$ .

Procente: Ag 25.90.

Gef. » » 26.03.

Das Bleisalz endlich bildet ein weisses Pulver, das unter heissem Wasser zum Oele schmilzt und bei Zimmertemperatur in etwa 6 Th. trocknen Aethers sich löst.

Mit Brom verbindet sich die Eikosensäure wie Oelsäure glatt zu einem halbfesten Dibromid, welches mit überschüssigem alkoholischen Kali bei  $170\text{--}180^\circ$  im Autoclaven, nicht vollständig bei mehrtägigem Kochen am Rückfluss, den Bromwasserstoff abspaltet und in die entsprechende Stearoleäure, die Eikosinsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$  übergeht. Von dieser erhielt ich eine geringe Menge, welche bei  $69^\circ$  schmolz, bei etwa  $270^\circ$  unter 15 mm siedete und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2$ .

Procente: C 77.92, H 11.69.

Gef. » » 77.43, » 12.04.

Die geringe Menge der Substanz und Mangel an Zeit hinderten mich, mit dieser Säure den obigen analoge Versuche zur Constitutionsbestimmung durchzuführen.

Allerdings macht schon die höchst weitgehende Analogie der ausgeführten Kalischmelzen für die Eikosensäure eine der Hypogäasäure entsprechende Formel



wahrscheinlich, doch kann dieser Schluss eben nur den Werth eines Analogieschlusses beanspruchen und würde zur Sicherstellung weitere Arbeiten nöthig machen.

Was diese Analogie der Glieder  $\text{C}_{16}$ ,  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{20}$  und  $\text{C}_{22}$  in der Oelsäurereihe, und ebenfalls in der Stearolsäurereihe anlangt, so habe ich beobachtet, dass die Paare  $\text{C}_{16}$  und  $\text{C}_{20}$  und andererseits  $\text{C}_{18}$  und  $\text{C}_{22}$  unter sich im höchsten Grade übereinstimmend, von einander merklich abweichen. Das tritt bei den Gliedern der Oelsäurereihe hervor:

1. In der Fähigkeit, nach Addition von Brom zwei Mol. Bromwasserstoff abzuspalten, um in Stearolsäuren überzugehen:  $\text{C}_{16}$  und  $\text{C}_{20}$  geben den Bromwasserstoff nur schwierig vollständig (erst bei  $170\text{--}180^\circ$  in mehreren Tagen),  $\text{C}_{18}$  und  $\text{C}_{22}$  leicht ab, schon beim Kochen der alkoholischen Kalilösung.

2. In der Fähigkeit, durch salpetrige Säure in die isomeren Säuren überzugehen, was bekanntlich bei  $\text{C}_{18}$  und  $\text{C}_{22}$  sehr leicht und



glatt eintritt;  $C_{16}$  geht schwierig und mit schlechter Ausbente in eine bei  $39^{\circ}$  schmelzende Isomere über<sup>1)</sup>, von  $C_{20}$  konnte ich trotz Anwendung der verschiedensten Einwirkungsformen der salpetrigen Säure keine höher schmelzendes Isomeres erhalten.

3. In einigen physikalischen Eigenschaften, welche auch in der Reihe der Stearolsäuren die gleiche doppelte Periodicität zeigen; ich habe dieselben in einer kleinen Tabelle zusammengestellt und bemerke in Betreff der Siedepunkte, dass sich alle verwendeten Säuren vollkommen glatt und ohne Zersetzung unter vermindertem Druck destillieren liessen.

	Schmelzpunkt		Siedepunkt 15 mm	
	Oel-	Stearol-	Oel-	Stearolsäuren
$C_{16}$ . . . .	$33^{\circ}$	$47^{\circ}$	$236^{\circ}$	$240^{\circ}$
$C_{18}$ . . . .	$(45^{\circ})^2)14^{\circ}$	$48^{\circ}$	$232.5^{\circ}^3)$	$237.5^{\circ}$
$C_{20}$ . . . .	$50^{\circ}$	$69^{\circ}$	$267^{\circ}$	ca. $270^{\circ}$
$C_{22}$ . . . .	$(60^{\circ})^2)33^{\circ}$	$57.5^{\circ}$	$264^{\circ}^3)$	$273^{\circ}$

Die hohen Schmelzpunkte der durch Kalischmelze erhaltenen Glieder der Oelsäurereihe, die Schwierigkeit aus ihren Dibromiden auch das zweite Molekül Bromwasserstoff ganz abzuspalten, endlich die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit, diese Säuren mit salpetriger Säure umzulagern, lassen es denkbar erscheinen, dass in den dargestellten Säuren die Homologen der Brassidin- und Elaïdinsäure vorlägen. Gegen diese Annahme spricht allerdings die Thatsache, dass es Schröder (loc. cit.) gelungen ist, aus der Hypogäasäure mit salpetriger Säure die Isomere zu gewinnen, und ferner der Umstand, dass die Siedepunkte der erhaltenen Säuren das sprungweise Ansteigen der Schmelzpunkte mitmachen, während Elaïdin- und Brassidinsäure fast genau die gleichen Siedepunkte zeigen wie Oel- und Erucasäure. Auf eine Entscheidung der Frage muss also zur Zeit verzichtet werden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Schröder, loc. cit.

<sup>2)</sup> Elaïdin- bzw. Brassidensäure.

<sup>3)</sup> Krafft und Nördlinger, diese Berichte 22, 816.