

## 153. P. Walden: Ueber die Ester der Ricinolsäure.

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

In einer im Jahre 1894 erschienenen Arbeit habe ich<sup>1)</sup> zuerst den Nachweis geführt, dass die Ricinolsäure und ihr Stereoisomeres, die Ricinelaïdinsäure, optisch activ und zwar rechtsdrehend sind. Gleichzeitig ergab sich, dass die durch Erhitzen aus beiden Säuren gewonnenen Producte inactiv sind, z. B. Caprylalkohol, Ricinsäure, Oenanthol u. a. In Fortsetzung dieser Untersuchung, sowie im Zusammenhang mit meinen ausgedehnten Studien<sup>2)</sup> über optisch active Körper und deren Racemisirung sind von mir vor längerer Zeit 1. Beobachtungen über die Darstellung der Ester sowohl der freien Ricinolsäure, als auch ihrer in der Hydroxylgruppe acylirten Derivate gemacht, und 2. eingehende physikalische Messungen an diesen zahlreichen neuen Estern angestellt worden, — diese Ergebnisse hiermit kurz mitzuthellen, ist der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit. Daneben beabsichtige ich, im Hinblick auf die mannigfache und häufige medicinische Anwendung des Glycerinesters der Ricinolsäure (Ricinusoil), die competenten Forscher auf die relativ leicht darstellbaren neuen Ester der Ricinolsäure aufmerksam zu machen, damit diese einheitlichen neutralen Körper (namentlich die acylirten) einer physiologischen Untersuchung unterworfen und eventuell nutzbringend gemacht werden könnten. —

Darstellung der Ester der Ricinolsäure. Die erste Angabe über die Gewinnung von einem Ester der Ricinolsäure stammt (1848) von Saalmüller<sup>3)</sup> her: aus Ricinolsäure und absolutem Alkohol erhielt er durch Einleiten von Salzsäuregas den Aethylester, der — ohne jede weitere Angabe — als ein weingelbes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel gekennzeichnet wird. Als nächste und zugleich letzte Arbeit folgt (1897) die Untersuchung von H. Meyer<sup>4)</sup>, welcher den Aethylester der wahren Ricinolsäure aus dem Natriumsalz und Jodäthyl als eine hellbraune Flüssigkeit vom spec. Gew.  $d = 0.9176$  (bei 20—24°) isolirte, während er auf dem von Saalmüller eingeschlagenen Wege des Pseudoricinolsäureäthylester gewann, dessen spec. Gew. höher war:  $d = 0.9294$  (bei 20 - 24°). Dies sind — soweit mir bekannt — die einzigen Daten über Ester der Ricinolsäure. —

Zuerst versuchte ich, die einfachen Ester aus den Silbersalzen und Jodalkylen bei Gegenwart von Aether zu gewinnen. Da hierbei

<sup>1)</sup> Walden, diese Berichte 27, 3471 [1894].

<sup>2)</sup> Walden, diese Berichte 26-31 [1893-1899], Zeitschr. für physikal. Chem. 15, 17, 20 [1894-1896].

<sup>3)</sup> Saalmüller, Ann. d. Chem. 64, 123 [1848].

<sup>4)</sup> Meyer, Chem. Centralblatt 1897, I. 662.

nur geringe Ausbeuten zu verzeichnen waren und behufs Reindarstellung zur Destillation geschritten werden musste, so wurde der nachstehenden Methode der Vorzug eingeräumt. Die käufliche (Merck'sche) Ricinolsäure wurde mit dem gleichen Gewicht des entsprechenden reinen Alkohols versetzt, die durch Eis gekühlte Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, über Nacht stehen gelassen, alsdann mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt, mit Wasser gewaschen, mit calcinirter Pottasche getrocknet und im luftverdünnten Raum fractionirt. Um das Waschen und Trocknen zu eliminiren, habe ich einzelnen Fällen das mit Salzsäure gesättigte Product — nach dem Stehenlassen — mit einem trocknen Luftstrom behandelt; nach dem Verjagen des überschüssigen Salzsäuregases wurde im Wasserbade und Vacuum der Alkohol und das Wasser abdestillirt und dann über directer Flamme fractionirt. Es sei bemerkt, dass die nach allen drei Methoden gewonnenen fractionirten Ester in Bezug auf ihre Siedepunkte, ihre spec. Gew. und die optische Activität praktisch identisch waren, indem die beobachteten geringfügigen Unterschiede auf die Schwierigkeit der Destillation bei der hohen Temperatur zurückgeführt werden müssen.

Die Darstellung der säuresubstituirten Ester geschah nun mit Hilfe der destillirten freien Ricinolsäureester: Letztere wurden mit der doppelten Menge des theoretisch erforderlichen Säurechlorids versetzt und während ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade auf  $60-80^{\circ}$  am Rückflusskühler digerirt — bis zum Aufhören der Salzsäuregasausscheidung; nunmehr wurde das Reactionsproduct mit dem gleichen Volumen Chloroform verdünnt und — wie oben dargelegt — gewaschen, getrocknet und im luftverdünnten Raum über directem Feuer fractionirt.

Allgemeine Eigenschaften der Ester: Sämmtliche Ester stellen nahezu farblose bis schwach weingelbe, relativ bewegliche Flüssigkeiten dar, die leichter sind als Wasser, im stark luftverdünnten Raum ohne Zersetzung sich destilliren lassen, bei schlechtem Vacuum jedoch eine theilweise Zersetzung erfahren; sie sind sämmtlich optisch activ und zwar rechtsdrehend —

Im Nachstehenden bedeuten:

Sdp. = Siedepunkt beim Barometerstand b;

d = spezifisches Gewicht bei  $t^{\circ}$ , reducirt auf Wasser von  $4^{\circ}$  und den luftleeren Raum;

t = Versuchstemperatur (gewöhnlich =  $22^{\circ}$ );

n =  $n_D$  = Brechungsexponent (für die Natriumlinie D) bei  $t^{\circ}$ ;

$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) d}$  = die beobachtete Molekularrefraction;

M = das Molekulargewicht des Esters;

$R_1$  = die berechnete Molekularrefraction, wobei für die Atomrefraction die von Conrady<sup>1)</sup> ermittelten Daten benutzt wurden;

<sup>1)</sup> Conrady, Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 226 [1889].

$l$  = Länge der für die optische Drehung benutzten Flüssigkeitssäule in Decimetern;

$\alpha$  = den für die Rohrlänge  $l$  bei  $t^0$  erhaltenen Drehungswinkel, indem als Lichtquellen in Betracht kommen: das Natriumlicht (welchem  $\alpha_D$  entspricht), ferner rothes ( $\alpha_r$ ), grünes ( $\alpha_{gr}$ ), blaues ( $\alpha_{bl}$ ) und violettes ( $\alpha_v$ ) Licht, wie es durch die Landolt'schen <sup>1)</sup> Lichtfilter geliefert wird;

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d} = \text{spezifische Drehung und}$$

$$[M] = \frac{\alpha \cdot M}{100 \cdot l \cdot d} = \text{Molekularrotation, beide bezogen auf die eben charakterisirten Drehungswinkel } \alpha_r, \alpha_D, \alpha_{gr}, \alpha_{bl} \text{ und } \alpha_v.$$

$\frac{bl}{r}$  = Dispersionscoefficient <sup>3) 4)</sup>, d. h. den Quotient der spezifischen

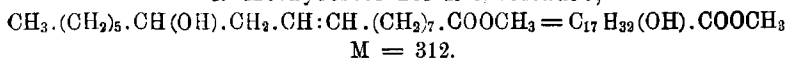
$$\text{Drehungen } \frac{[\alpha]_{bl}}{[\alpha]_r},$$

$(n_F - n_C)$  = am Abbe'schen Refractometer direct ermittelte Farbenzerstreuung zwischen dem Farbenintervall F (= 486  $\mu\mu$ ) und C (= 656  $\mu\mu$ ), daraus

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{d} = \text{spezifische Dispersion bzw. } \Delta = \frac{(n_F - n_C)}{d} M = \text{molekulare Dispersion } ^2);$$

$$[\delta] = \frac{\alpha_{bl} - \alpha_r}{d} = \text{spezifische Rotationsdispersion } ^4) \text{ für das Farbenintervall Hellblau } ^1) (= 488.5 \mu\mu) \text{ und Roth } (= 656 - 657 \mu\mu)^4), \text{ bzw. } [\Delta] = [M]_{bl} - [M]_r = \text{molekulare Rotationsdispersion.}$$

#### 1. Methyl ester der Ricinolsäure,



$$M = 312.$$

a) Sdp. 245° (b = 10 mm);  $t = 22^0$ ;  $l = 1$ .

$d = 0.9236$ ,  $n = 1.4588$ ,  $R = 92.52$ .  $R_1 = 92.32$ .

	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violettes Licht
$\alpha =$	+ 3.510	4.660	5.580	6.690	8.900
$[\alpha] =$	+ 3.800	5.050	6.040	7.240	9.640
$[M] =$	+ 11.860	15.740	18.850	22.600	30.070

$$n_F - n_C = 0.00819; \delta = \frac{n_F - n_C}{d} = 0.00887; \Delta = \delta. \quad M = 2.77.$$

$$\frac{bl}{r} = 1.91. \quad [\delta] = \frac{\alpha_{bl} - \alpha_r}{d} = 3.440; [\Delta]^2 = \frac{(\alpha_{bl} - \alpha_r)}{100 \cdot d}. \quad M = 10.740.$$

<sup>1)</sup> Landolt, diese Berichte 27, 2872 [1894].

<sup>2)</sup> Walden, Zeitschr. für physikal. Chem. 20, 572 [1896].

<sup>3)</sup> Winther, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 167 ff., 205 ff. [1902].

<sup>4)</sup> Vergl. auch Guye und Jordan, Compt. rend. 122, 885 [1896], sowie Guye und Melikian, ib. 123, 1291 [1896].

b)  $t = 100^\circ$ ,  $l = 1$ ;  $d = 0.8675$ .

	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violetes Licht
$\alpha =$	+ 2.07 <sup>0</sup>	+ 2.43 <sup>0</sup>	+ 3.03 <sup>0</sup>	+ 3 45 <sup>0</sup>	+ 3.68 <sup>0</sup>
$[\alpha] =$	2.39 <sup>0</sup>	2.80 <sup>0</sup>	3.49 <sup>0</sup>	3.98 <sup>0</sup>	4.24 <sup>0</sup>
$[M] =$	7.45 <sup>0</sup>	8.74 <sup>0</sup>	10.90 <sup>0</sup>	12.41 <sup>0</sup>	13.14 <sup>0</sup>

$$\frac{bl}{r} = 1.67. \quad [\delta] = 1.59^\circ; \quad [\mathcal{A}]^{100} = 4.96^\circ.$$

2. Aethylester der Ricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(OH).COOC_2H_5$ ;  $M = 326$ .Sdp. 258<sup>0</sup> (b = 13 mm);  $t = 22^\circ$  $d = 0.9145$ .  $n = 1.4618$ ;  $R = 97.16$ ,  $R_l = 97.95$ .

l = 1.	$\alpha =$	+ 3.72 <sup>0</sup>	4.83 <sup>0</sup>	6.00 <sup>0</sup>	7.20 <sup>0</sup>	8.24 <sup>0</sup>
	$[\alpha] =$	+ 4.07 <sup>0</sup>	5.28 <sup>0</sup>	6.56 <sup>0</sup>	7.87 <sup>0</sup>	9.01 <sup>0</sup>
	$[M] =$	+ 13 27 <sup>0</sup>	17.21 <sup>0</sup>	21.39 <sup>0</sup>	25.66 <sup>0</sup>	29.37 <sup>0</sup>

$$\frac{bl}{r} = 1.93. \quad [\delta] = 3.8^\circ, \quad [\mathcal{A}] = 12.4^\circ.$$

3. Isopropylester der Ricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(OH).COOC_3H_7$ . $M = 340$ . Sdp. 260<sup>0</sup> (b = 10 mm). $t = 22^\circ$ .  $d = 0.9083$ .  $n = 1.4583$ ;  $R = 101.76$ ,  $R_l = 102.2$ .

l = 1.	$\alpha =$	+ 2.82 <sup>0</sup>	+ 3.64 <sup>0</sup>	+ 4.42 <sup>0</sup>	5.37 <sup>0</sup>	6.31 <sup>0</sup>
	$[\alpha] =$	3.11 <sup>0</sup>	4.04 <sup>0</sup>	4.87 <sup>0</sup>	5.91 <sup>0</sup>	6.95 <sup>0</sup>
	$[M] =$	10.56 <sup>0</sup>	13.63 <sup>0</sup>	16.55 <sup>0</sup>	20.10 <sup>0</sup>	23.62 <sup>0</sup>

$$n_F - n_C = 0.00860; \quad \delta = 0.00947, \quad \mathcal{A} = 3.22.$$

$$\frac{bl}{r} = 1.90. \quad [\delta] = 2.80^\circ, \quad [\mathcal{A}] = 9.54^\circ.$$

4. Normal-Propylester der Ricinolsäure.

 $M = 340$ . Sdp. 268<sup>0</sup> (b = 13 mm). $t = 22^\circ$ .  $d = 0.9079$ .  $n = 1.4573$ ;  $n = 101.76$ ,  $R_l = 102.2$ .

l = 1.	$\alpha =$	+ 2.84 <sup>0</sup>	3.77 <sup>0</sup>	4.57 <sup>0</sup>	5.55 <sup>0</sup>	6.50 <sup>0</sup>
	$[\alpha] =$	3.13 <sup>0</sup>	4.15 <sup>0</sup>	5.03 <sup>0</sup>	6.11 <sup>0</sup>	7.16 <sup>0</sup>
	$[M] =$	10.64 <sup>0</sup>	14.12 <sup>0</sup>	17.11 <sup>0</sup>	20.79 <sup>0</sup>	24.34 <sup>0</sup>

$$n_F - n_C = 0.00911; \quad \delta = 0.0100, \quad \mathcal{A} = 3.41.$$

$$\frac{bl}{r} = 1.95. \quad [\delta] = 2.98^\circ, \quad [\mathcal{A}] = 10.15^\circ.$$

5. Normal-Butylester der Ricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(OH).COOC_4H_9$ . $M = 354$ . Sdp. 275<sup>0</sup> (b = 13 mm).a)  $t = 22^\circ$ .  $d = 0.9058$ .  $n = 1.4566$ ;  $R = 106.36$ ,  $R_l = 106.36$ .

l = 1.	$\alpha =$	+ 2.61 <sup>0</sup>	+ 3.33 <sup>0</sup>	+ 4.23 <sup>0</sup>	+ 5.07 <sup>0</sup>	+ 5.86 <sup>0</sup>
	$[\alpha] =$	2.92 <sup>0</sup>	3.73 <sup>0</sup>	4.74 <sup>0</sup>	5.68 <sup>0</sup>	6.56 <sup>0</sup>
	$[M] =$	10.35 <sup>0</sup>	13.20 <sup>0</sup>	16.77 <sup>0</sup>	20.10 <sup>0</sup>	23.24 <sup>0</sup>

$$n_F - n_C = 0.00904; \quad \delta = 0.00998, \quad \mathcal{A} = 3.53.$$

$$\frac{bl}{r} = 1.94. \quad [\delta]^{22} = 2.76^\circ; \quad [\mathcal{A}]^{22} = 9.75^\circ.$$

b)  $t = 100^\circ$ ;  $d = 0.8521$ .

	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violettes Licht
$l = 1$ .	$\alpha = + 1.49^\circ$	$+ 1.83^\circ$	$+ 2.25^\circ$	$+ 2.52^\circ$	$+ 2.75^\circ$
	$[\alpha] = 1.75^\circ$	$2.15^\circ$	$2.64^\circ$	$2.96^\circ$	$3.23^\circ$
	$[M] = 6.19^\circ$	$7.60^\circ$	$9.35^\circ$	$10.47^\circ$	$11.45^\circ$

$$\frac{bl}{r} = 1.69. \quad [\delta]^{100} = 1.21^\circ, \quad [\mathcal{A}]^{100} = 4.28^\circ.$$

## 6. Isobutylester der Ricinolsäure.

M = 354. Sdp.  $262^\circ$  (b = 9 mm). $t = 22^\circ$ .  $d = 0.9028$ .  $n = 1.4538$ ;  $R = 106.36$ ,  $R_l = 106.2$ .

$l = 1$	$\alpha = + 2.72^\circ$	$+ 3.62^\circ$	$+ 4.31^\circ$	$+ 5.26^\circ$	$+ 6.21^\circ$
	$[\alpha] = + 3.01^\circ$	$4.01^\circ$	$4.77^\circ$	$5.83^\circ$	$6.88^\circ$
	$[M] = + 10.67^\circ$	$14.20^\circ$	$16.90^\circ$	$20.63^\circ$	$24.35^\circ$

$$n_F - n_C = 0.0102; \quad \delta = 0.0113, \quad \mathcal{A} = 3.99.$$

$$\frac{bl}{r} = 1.94. \quad [\delta] = 2.82^\circ, \quad [\mathcal{A}] = 9.96^\circ.$$

7. *n*-Heptylester<sup>1)</sup> der Ricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(OH).COOC_7H_{15}$ .M = 396. Sdp.  $295^\circ$  (b = 10 mm). $t = 22^\circ$ .  $d = 0.8983$ .  $n = 1.4566$ ;  $R = 120.16$ ,  $R_l = 120.0$ .

$l = 1$ .	$\alpha = + 2.15^\circ$	$+ 2.98^\circ$	$+ 3.32^\circ$	(undeutlich)
	$[\alpha] = 2.39^\circ$	$3.32^\circ$	$3.70^\circ$	
	$[M] = 9.46^\circ$	$13.14^\circ$	$14.65^\circ$	

$$n_F - n_C = 0.00904; \quad \delta = 0.0100; \quad \mathcal{A} = 3.99.$$

Aus den Daten für die einfachen Ricinolsäureester (Tab. 1—7) erkennen wir, dass das molekulare Drehungsvermögen mit zunehmender Molekulargrösse anfänglich sich verändert, um jedoch bald nahezu constant<sup>2)</sup> zu werden und, z. B. für  $[M]_{bl}$  einem Grenzwert  $= 20^\circ$  zuzustreben (Tab. 3—6). Der Dispersionscoefficient für Hellblau (d. h. nahezu gleich F) mit Bezug auf Roth (praktisch zusammenfallend mit C)  $= \frac{bl}{r}$  ist für alle Ester praktisch identisch (1.90—1.95), vermindert sich aber mit zunehmender Temperatur. — In gleicher Weise erweist sich die spezifische Dispersion  $\delta$ , bezw.  $\mathcal{A}$ , sowie die spezifische (bezw. molekulare) Rotationsdispersion  $[\delta]$ , bezw.  $[\mathcal{A}]$  als einem für diesen Estertypus charakteristischen Grenzwert zustrebend: so schwankt z. B. die molekulare Rotationsdispersion  $[\mathcal{A}]$  für die sechs Ester um den Werth  $[\mathcal{A}]_{bl-r}^{22} \cong 10^\circ$  (bei  $t = 22^\circ$ ), dagegen ist sie bei  $100^\circ$  gefallen auf  $[\mathcal{A}]^{100} \cong 4.5^\circ$ .

<sup>1)</sup> Der angewandte Heptylalkohol war der normale, aus Oenanthol gewonnene.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Tschugaeff, diese Berichte 31, 360, 1775 [1898]; Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 606 [1902]. Vergl. indessen auch Walden, Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 30, 778 [1898].

8. Methylester der Acetylricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(O.COCH_3).COOCH_3$ .

M = 354. Sdp. 260° (b = 13 mm).

a) t = 22°. d = 0.9301. n = 1.4570; R = 102.106, R<sub>1</sub> = 103.6.

		r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violettes Licht
l = 1.	$\alpha =$	+ 10.57°	+ 14.18°	+ 17.62°	+ 21.73°	+ 25.63°
	$[\alpha] =$	11.37°	15.25°	18.95°	23.37°	27.56°
	$[M] =$	40.23°	53.97°	67.06°	82.70°	97.55°
$n_F - n_C = 0.00927$ ; $\delta = 0.00997$ , $\mathcal{A} = 3.53$ .						
$\frac{bl}{r} = 2.05$ ; $[\delta] = 12.0°$ ; $[\mathcal{A}] = 42.47°$ .						

b) t = 100°. d = 0.8673.

l = 1.	$\alpha =$	+ 8.55°	+ 11.43°	+ 14.32°	(undeutlich)
	$[\alpha] =$	9.86°	13.18°	16.51°	
	$[M] =$	34.90°	46.65°	58.45°	
$\frac{gr}{r} = \frac{16 \cdot 51}{9 \cdot 86} = 1.67$ .					

9. Aethylester der Acetylricinolsäure,  $C_{17}H_{32}(O.COCH_3).COOC_2H_5$ .

M = 368. Sdp. 255–260° (b = 13 mm).

t = 22°. d = 0.9170. n = 1.4540; R = 106.71, R<sub>1</sub> = 108.7.

l = 1.	$\alpha =$	+ 10.26°	+ 13.62°	+ 17.16°	+ 21.29°	+ 25.33°
	$[\alpha] =$	11.19°	14.85°	18.71°	23.22°	27.62°
	$[M] =$	41.18°	54.65°	68.87°	85.44°	101.67°
$n_F - n_C = 0.00904$ . $\delta = 0.00986$ ; $\mathcal{A} = 3.63$ .						
$\frac{bl}{r} = 2.07$ . $[\delta] = 12.03°$ ; $[\mathcal{A}] = 44.26°$ .						

## 10. Normal-Propylester der Acetylricinolsäure,

 $C_{17}H_{32}(O.COCH_3).COOC_3H_7$ .

M = 382. Sdp. ca. 260° (b = 13 mm).

t = 22°. d = 0.9117. n = 1.4513; R = 111.31, R<sub>1</sub> = 112.9.

= 1.	$\alpha =$	+ 9.88°	+ 13.13°	+ 16.55°	+ 20.58°	+ 23.78°
	$[\alpha] =$	10.84°	14.40°	18.15°	22.58°	26.08°
	$[M] =$	41.40°	55.01°	69.34°	86.23°	99.64°
$n_F - n_C = 0.00914$ . $\delta = 0.0100$ ; $\mathcal{A} = 3.83$ .						
$\frac{bl}{r} = 2.08$ . $[\delta] = 11.74°$ ; $[\mathcal{A}] = 44.83°$ .						

## 11. Isobutylester der Acetylricinolsäure,

 $C_{17}H_{32}(O.COCH_3).COOC_4H_9$ .

M = 396. Sdp. 255–260° (b = 13 mm).

a) t = 22°. d = 0.9012. n = 1.4548; R = 115.92, R<sub>1</sub> = 119.2

(demnach partiell zersetzt).

l = 1.	$\alpha =$	+ 6.50°	+ 8.63°	+ 10.78°	+ 13.46°	+ 15.80°
	$[\alpha] =$	7.21°	9.58°	11.96°	14.94°	17.53°
	$[M] =$	28.56°	37.92°	47.37°	59.15°	69.43°
$\frac{bl}{r} = 2.07$ .						

b)  $t = 100^\circ$ .  $d = 0.8455$ .

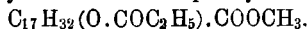
	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violetes Licht
$l = 1$ .	$\alpha = + 5.280$	$+ 6.860$	$+ 8.640$	$+ 10.660$	$+ 12.350$
	$[\alpha] = 6.240$	$8.110$	$10.220$	$12.610$	$14.610$
	$[M] = 24.730$	$32.130$	$40.460$	$49.920$	$57.840$

$$\frac{gr}{r} = \frac{10.22}{6.24} = 1.64; \quad \frac{bl}{r} = 2.02.$$

Beim Vergleich der Ester der Acetylricinolsäure ergibt sich, dass die Molekularrotation der homologen Ester (Tabelle 8–10) einem Grenzwert zustrebt, indem z. B.  $[M]_{bl} \cong 85^\circ$ , d. h. das Vierfache der einfachen Ester beträgt. Die spezifische Dispersion  $\delta$  ist nahezu gleich:  $\delta = 0.010$ , während der Dispersionscoefficient  $\frac{bl}{r}$  gegenüber den einfachen Estern gestiegen, jedoch für diese Typen ebenfalls nahezu constant ist:  $\frac{bl}{r} = 2.05 - 2.08$ . Desgleichen sind die Werthe für die spezifische bezw. molekulare Rotationsdispersion nur wenig veränderlich, d. h.  $[\delta] \cong 44^\circ$ , gegenüber  $[\mathcal{A}] \cong 10^\circ$  bei den einfachen Estern.

Ähnliche Verhältnisse und Zunahmen zeigen die Ester der Propionylricinolsäure.

## 12. Methylester der Propionylricinolsäure,


 $M = 368$ . Sdp. ca.  $260^\circ$  ( $b = 13$  mm).

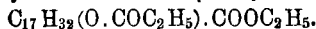
 $t = 180$ .  $d = 0.9226$ .  $n = 1.4535$ ;  $R = 106.71$ ,  $R_1 = 107.9$ .

$l = 1$ .	$\alpha = + 11.830$	$+ 15.570$	$+ 19.740$	$+ 24.310$	$+ 28.010$
	$[\alpha] = 12.820$	$16.880$	$21.400$	$26.350$	$30.370$
	$[M] = 47.190$	$62.100$	$78.740$	$96.960$	$111.800$

 $n_F - n_C = 0.00905$ .  $\delta = 0.00981$ ;  $\mathcal{A} = 3.61$ .

$$\frac{bl}{r} = 2.06. \quad [\delta] = 13.530; \quad [\mathcal{A}] = 49.770.$$

## 13. Aethylester der Propionylricinolsäure,

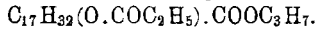

 $M = 382$ . Sdp. ca.  $265^\circ$  ( $b = 13$  mm).

 $t = 180$ .  $d = 0.9151$ .  $n = 1.4517$ ;  $R = 111.31$ ;  $R_1 = 112.6$ .

$l = 1$ .	$\alpha = + 11.000$	$+ 14.700$	$+ 18.290$	$+ 22.460$	$+ 25.500$
	$[\alpha] = 12.020$	$16.060$	$19.990$	$24.550$	$27.870$
	$[M] = 45.930$	$61.380$	$76.370$	$93.780$	$106.400$

 $n_F - n_C = 0.00914$ .  $\delta = 0.00999$ ;  $\mathcal{A} = 3.82$ .

$$\frac{gr}{r} = 1.66; \quad \frac{bl}{r} = 2.04. \quad [\delta] = 12.530; \quad [\mathcal{A}] = 47.850.$$

14. *n*-Propylester der Propionylricinolsäure,

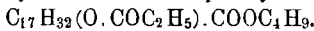
M = 396. Sdp. 310–320° (b = 645 mm).

t = 22°. d = 0.9128. n = 1.4498; R = 115.92, R<sub>1</sub> = 116.5.

	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violettes Licht
l = 1. α =	+ 9.34°	+ 12.42°	+ 15.18°		
[α] =	10.32°	+ 13.61°	16.63°	(un-	(un-
[M] =	40.52°	53.88°	65.86°	deutlich)	deutlich)

$$\frac{gr}{r} = 1.61.$$

## 15. Isobutylester der Propionylricinolsäure,



M = 410. Sdp 325–335° (b = 660 mm).

t = 22°. d = 0.9027. n = 1.4525; R = 120.52, R<sub>1</sub> = 122.5.

l = 1. α =	+ 6.24°	+ 8.35°	+ 10.46°	+ 12.92°	+ 14.78°
[α] =	6.91°	9.2°	11.59°	14.31°	16.37°
[M] =	28.34°	37.93°	47.40°	58.68°	67.13°

$$\frac{gr}{r} = 1.67; \frac{bl}{r} = 2.07.$$

Anmerkung. Da die R<sub>1</sub>-Werthe für die acylirten Ester keine ganz befriedigende Uebereinstimmung mit den berechneten R-Werthen zeigten, so wurden die Ester wiederholter Fractionirung unterworfen; hierbei nahmen die Daten für die specifischen Gewichte um ein Geringes ab, was auf eine Zersetzung der Ester beim wiederholten Destilliren hinweist. Da mir seinerzeit kein vollkommenes Vacuum zur Verfügung stand, so wurde von der Isolirung der ganz unzersetzten Producte Abstand genommen. Die einfachen Ester (1–7) geben dagegen eine gute Coincidenz der berechneten und beobachteten Refractionswerthe R und R<sub>1</sub>, sind daher unter den angeführten Versuchsbedingungen unzersetzt destillirbar und leicht rein zu gewinnen.

Um die optische Activität der Ester auch in einem Lösungsmittel zu bestimmen, wurden Lösungen in absolutem Aether untersucht.

## 16. Methyl ester der Ricinolsäure, M = 312.

t = 18°. l = 1, c = 12.49.

α =	+ 0.41°	+ 0.55°	+ 0.66°	+ 0.80°	+ 1.02°
[α] =	3.28°	4.46°	5.28°	6.31°	8.17°
[M] =	10.24°	13.74°	16.49°	20.00°	25.49°

$$\frac{bl}{r} = 1.92.$$

## 17. Aethylester der Ricinolsäure, M = 326.

t = 18°. l = 1, c = 8.36.

α =	+ 0.35°	+ 0.45°	+ 0.53°	+ 0.72°	0.94°
[α] =	+ 4.18°	5.38°	6.34°	8.61°	11.23°
[M] =	13.65°	17.55°	20.66°	28.07°	36.65°

$$\frac{bl}{r} = 2.06.$$



18. *n*-Propylester der Ricinolsäure,  $M = 340$ .  
 $t = 18^\circ$ .  $c = 892$ ,  $l = 1$ .

	r = rothes Licht	D = gelbes Licht	gr = grün	bl = blau	v = violettes Licht
$\alpha =$	+ 0.28 <sup>0</sup>	+ 0.39 <sup>0</sup>	+ 0.49 <sup>0</sup>	+ 0.56 <sup>0</sup>	+ 0.83 <sup>0</sup>
$[\alpha] =$	3.14 <sup>0</sup>	4.37 <sup>0</sup>	5.48 <sup>0</sup>	6.28 <sup>0</sup>	9.31 <sup>0</sup>
$[M] =$	10.67 <sup>0</sup>	14.87 <sup>0</sup>	18.67 <sup>0</sup>	21.34 <sup>0</sup>	31.63 <sup>0</sup>
	$\frac{bl}{r} = 2.0.$				

19. *n*-Butylester der Ricinolsäure,  $M = 354$ .  
 $t = 18^\circ$ .  $c = 13.47$ ,  $l = 1$ .

$\alpha =$	+ 0.42 <sup>0</sup>	+ 0.55 <sup>0</sup>	+ 0.67 <sup>0</sup>	+ 0.87 <sup>0</sup>	+ 1.01 <sup>0</sup>
$[\alpha] =$	3.12 <sup>0</sup>	4.08 <sup>0</sup>	4.97 <sup>0</sup>	6.46 <sup>0</sup>	+ 7.50 <sup>0</sup>
$[M] =$	11.04 <sup>0</sup>	14.45 <sup>0</sup>	17.61 <sup>0</sup>	22.87 <sup>0</sup>	26.87 <sup>0</sup>
	$\frac{bl}{r} = 2.07.$				

Wenn wir die in ätherischer Lösung erhaltenen Daten gegenüberstellen denen, die an den freien Estern (Tabelle 1, 2, 4, 5) gewonnen wurden, so ersehen wir, dass in beiden Fällen die optische Drehung dem Sinne wie der Grössenordnung nach übereinstimmt: die Molekularrotation ist z. B. für Hellblau  $[M]_{bl} = + 22.60^\circ$  resp.  $25.66^\circ$ ,  $20.79^\circ$  und  $20.10^\circ$  für die flüssigen Ester, bezw.  $[M]_{bl} = + 20^\circ$  resp.  $28.07^\circ$ ,  $21.34^\circ$  und  $22.87^\circ$  für die gelösten Ester, d. h. im letzteren Fall im Allgemeinen um ein geringes grösser. Auch die Dispersionscoefficienten  $\frac{bl}{r}$  sind von derselben Grössenordnung, wie im ersteren Fall. Da in ätherischer Lösung associationsfähige Körper gewöhnlich keine Association zeigen, so kann andererseits die praktische Uebereinstimmung der Dispersionscoefficienten und der Drehungsgrösse für den ungelösten und gelösten Zustand als ein vorläufiger Beweis dafür dienen, dass die genannten Ester im freien Zustande nicht associirt (polymerisirt) sind, trotzdem in ihnen eine Hydroxylgruppe vorkommt.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche und Messungen lassen sich folgendermaassen kurz zusammenfassen:

1. Es sind erstmalig 15 destillirbare Ester der Ricinolsäure und ihrer acylylirten Derivate hergestellt und auf ihre physikalischen Eigenschaften untersucht worden;

2. sämmtliche Ester sind optisch active, rechtsdrehende, nicht polymerisirte Flüssigkeiten, wobei

3. die acylylirten Ester erheblich stärker drehen als die einfachen Ester, und die Ester der Propionylricinolsäure eine grössere Drehung haben als die Ester der Acetylricinolsäure;

4. die Activität des asymmetrischen Kohlenstoffatoms der Ricinolsäure bleibt erhalten trotz wiederholter Destillation und der Anwendung der Temperaturen bis über 300°;

5. die spezifische Drehung der Ester nimmt ab mit zunehmender Beobachtungstemperatur (Tabelle 1, 5, 8, 11) — für dasselbe Temperaturintervall (von 22° auf 100°) ist bei den einfachen Estern das Abfallen der Drehung viel erheblicher als bei den säuresubstituirten Estern;

6. in den homologen Reihen nimmt die spezifische Drehung im Allgemeinen ab mit steigendem Gewicht des Alkyls (Tabelle 1—7, 8—11, 12—15); hierbei erreicht jedoch

7. die Molekularrotation bei jedem Ester-Typus einen Grenzwert, welcher — z. B. vom Propylester ab — für die weiteren Glieder nahezu constant bleibt (Tabelle 3, 4, 5, 6; vergl. auch 8, 9, 10 resp. 12, 13);

8. isomere Verbindungen, wie z. B. Acetylrucinolsäureäthylester und Propionylricinolsäuremethylester, haben ein verschiedenes Drehungsvermögen (Tabelle 9 und 12, 10 und 13, 11 und 14);

9. der Dispersionscoefficient  $\frac{bl}{r}$  ist für sämtliche Ester der Ricinolsäure selbst praktisch identisch:  $\frac{bl}{r} = 1.94$ ; für die Ester der acylylirten Ricinolsäure ist dieser Coefficient ebenfalls gleich, und zwar  $\frac{bl}{r} = 2.05$ ; — in beiden Serien vermindert sich der Dispersionscoefficient mit zunehmender Temperatur;

10. die molekulare Rotationsdispersion strebt für jeden Estertypus einem charakteristischen Grenzwert zu, — z. B. für die Ricinolsäureester ist  $[\mathcal{A}] \cong 10$ , für die Acetylrucinolsäureester dagegen  $[\mathcal{A}] \cong 44^{\circ}$ .

Meinem ehemaligen Assistenten Hrn. Dr. Th. von Horlacher spreche ich hiermit für seine erfolgreiche Mitwirkung bei der optischen Untersuchung der tabellirten Körper meinen aufrichtigen Dank aus.

Riga, Polytechnicum, physiko-chem. Laborat., 5./18. Febr. 1903.

#### Berichtigung.

Jahrg. 36, Heft 3, S. 588, 13 mm v. o. lies: »99.87« statt »98.87«.