

701. Roland Scholl und Wilhelm Steinkopf: Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide an Silbernitrat.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. December 1906.)

Bei der Einwirkung von Jodacetonitril auf Silbernitrit entsteht neben Dicyanmethazonsäure (Anhydronitroacetonitril), bei vorsichtigem Arbeiten unter Kühlung eine leichtzersetzliche organische, Jod und Silber enthaltende Verbindung, die seiner Zeit als Verbindung von Jodsilber mit einer nicht definirten organischen Substanz angesprochen wurde¹⁾. Besser als nach dem damals benutzten Verfahren erhält man den Körper bei Anwendung von Acetonitril als Lösungsmittel.

Eine stark concentrirte Lösung von 10 g Silbernitrit in Acetonitril²⁾ wurde tropfenweise bei 0° zu einer turbinirten Lösung von 10.5 g Jod-acetonitril in einem gleichen Volumen Acetonitril gefügt. Die Flüssigkeit färbt sich violett und scheidet unter gleichzeitiger Entbindung von Stickoxyd langsam so lange Jodsilber aus, bis sie wieder gelb geworden ist. Es wurde filtrirt, das Acetonitril zum grössten Theil im Vacuum abdestillirt und der Rückstand in grosser Schale mit flachem Boden eingedunstet. Die zurückbleibenden, mit etwas Jodsilber vermengten und in ein Oel eingebetteten Krystalle wurden mit Aether gewaschen³⁾ und aus etwa 10 Theilen Wasser von 50° unter Verwendung von Thierkohle mit möglichster Beschleunigung umkrystallisirt. Aus dem in Eiswasser stehenden Filtrate schied sich ein Haufwerk fast farbloser Krystalle aus, die mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Das Salz bildet kurz prismatische Krystalle mit rechteckiger Begrenzung, taflig nach einer Fläche. Die Auslöschung ist parallel und senkrecht zur Längserstreckung, das System daher wahrscheinlich rhombisch. Die Substanz schmilzt bei 121° und verpufft bei raschem Erhitzen über freier Flamme. Auch im Dunkeln aufbewahrt, zersetzt sie sich langsam, im Verlaufe von Monaten, unter Bildung

¹⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2416 [1896].

²⁾ Acetonitril löst beträchtliche Mengen Silbernitrit auf. 100 Theile Acetonitril nehmen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 23 Theile, beim Siedepunkte (81.6°) etwa 40 Theile Silbernitrit auf, das beim Erkalten in feinen, blassgelben Nadeln wieder auskrystallisirt. (AgNO₂: Ag. Ber. Ag 70.13. Gef. Ag 69.65.)

³⁾ Dieser zum Auswaschen benutzte Aether hinterlässt ein Oel, welches, nach einem ohne Acetonitril-Verdünnung ausgeführten Versuche, aus Jodacetonitril und einem höher siedenden Antheile besteht, der an seiner Ueberführbarkeit mittels siedenden Wassers in die Verbindung C₆H₄O₄N₂ vom Schmp. 72° (diese Berichte 29, 2420 [1896]) als Dicyan-methazonsäure erkannt wurde.

von Jodsilber, rasch beim Erwärmen in wässriger Lösung über 60°. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird sie leicht aufgelöst, beim Erwärmen scheidet sich plötzlich Jodsilber ab.

0.1333 g Sbst.: 0.0341 g CO₂, 0.0151 g H₂O. — 0.2954 g Sbst.: 21.1 ccm N (12.5°, 748 mm). — 0.1203 g Sbst.: 0.0840 g AgJ (Bestimmung des Jods). — 0.2022 g Sbst.: 0.1396 g AgJ (Bestimmung des Silbers).

C₂H₄O₃N₂JAg. Ber. C 7.08, H 1.18, N 8.26, J 37.46, Ag 31.85.
Gef. » 6.98, » 1.26, » 8.32, 37.73, » 31.73.

Die Ergebnisse der Analyse führten also zunächst zur Formel C₂H₄O₃N₂JAg, wonach die Verbindung im einfachsten Falle als Anlagerungsproduct von Jodacetonitril an Silbernitrit mit 1 Mol. Wasser NO₂Ag, J.CH₂.CN, H₂O zu betrachten gewesen wäre. Da eine solche Verbindung von grösster Bedeutung für unsere Vorstellungen über den Bildungsvorgang von Nitrokohlenwasserstoffen aus Halogenalkylen und Silbernitrit hätte sein können, insofern, als die längst vermuthete Zwischenbildung von Additionsproducten in unserem Beispiele zum ersten Mal verwirklicht gewesen wäre, nahm dieselbe unsere Aufmerksamkeit gefangen.

Das in die Formel eingestellte Wasser direct nachzuweisen, hatte sich wegen der Zersetzlichkeit des Salzes schon beim Erhitzen auf 60° als unmöglich erwiesen. Die nähere Untersuchung zeigte aber, dass die Eigenschaften mit der angenommenen hydratischen Formel einer Silbernitrit-Verbindung nicht vereinbar waren. Denn erstens ergaben die Analysen im wesentlichen dieselben Werthe wie oben, auch wenn das Salz aus Acetonitril umkrystallisirt, also mit Wasser garnicht in Berührung gekommen war. Und zweitens machte concentrirte Salzsäure aus dem Salze keine salpetrige Säure frei, obwohl sie es sofort unter Abscheidung von Chlorsilber und Bildung von Jodacetonitril (beim Verdünnen und Erhitzen der Flüssigkeit am Geruche erkennbar) zersetzte. Dieser Erscheinung nachgehend, erkannten wir alsbald, dass das Salz gar keine Verbindung des Silbernitrits, sondern des Silbernitrats darstellte und ihm nicht die Formel C₂H₄O₃N₂JAg = NO₂Ag, J.CH₂.CN, H₂O, sondern die um 2 Wasserstoffe ärmere Formel C₂H₂O₃N₂JAg = NO₃Ag, J.CH₂.CN eines

Silbernitrat-Jodacetonitrils

zukäme. In der That erhielten wir dasselbe Salz in viel besserer Ausbeute als bisher, als wir statt Silbernitrit Silbernitrat auf Jodacetonitril zur Einwirkung brachten. Auch diese Reaction liessen wir zuerst bei 0° in Acetonitril vor sich gehen, worin Silbernitrat bekanntlich leicht löslich ist. Viel einfacher bereitet man aber das Salz, wie sich alsbald zeigte, durch Anwendung einer concentrirten wässrigen Lösung von Silbernitrat. Beim Eintropfen von Jodaceto-

nitril in eine solche Lösung scheidet sich die Doppelverbindung sofort in vorzüglicher Ausbeute in fast farblosen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser von 50° den Schmp. 121° zeigen.

Das Product erwies sich als identisch mit der aus Silbernitrit dargestellten Verbindung. Die Krystalle sind gleichfalls doppelbrechend und gehören wie die früheren wahrscheinlich dem rhombischen Systeme an. Nur in der Form zeigt sich eine geringe Abweichung, indem die aus Silbernitrat aus Blättchen, die aus Silbernitrit auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kurzen, taflichen Prismen bestehen, eine Verschiedenheit, die auf beigemengte Spuren eines Nebenproducts im zweiten Falle zurückzuführen ist.

Die Analyse des mit Silbernitrat dargestellten Products wurde namentlich im Hinblick auf den geringen Wasserstoffgehalt und die grosse Menge der bei der Zersetzung entstehenden Stickstoffoxyde mit besonderer Vorsicht ausgeführt.

0.1263 g Sbst.: 0.0315 g CO₂, 0.0095 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 8.9 ccm N (25°, 747 mm). — 0.1125 g Sbst.: 0.0797 g AgJ.

C₂H₂O₃N₂JAg. Ber. C 7.12, H 0.59, N 8.31, J 37.69.

Gef. » 6.80, » 0.83, » 7.97, » 38.28.

Das Salz hat also die Formel C₂H₂O₃N₂JAg, die, wie weitere Versuche ergaben, aufzulösen ist in NO₃Ag, J.CH₂.CN.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Entstehung der Verbindung aus Silbernitrit etwa einem Gehalte dieses Salzes an Silbernitrat zuzuschreiben sei, haben wir das Silbernitrit nochmals aus viel Wasser umkrystallisirt und nach Bestätigung seiner Reinheit durch die Analyse (gef. Ag 69.85, ber. für AgNO₂ 70.13 pCt.) in Acetonitrillösung auf Jodacetonitril zur Einwirkung gebracht. Wiederum entstanden beträchtliche Mengen des Additionsproductes mit Silbernitrat. Silbernitrit wird also durch Jodacetonitril bzw. die in der Reaction freier werdenden Stickstoffoxyde theilweise zu Silbernitrat oxydirt.

Spaltung des Silbernitrat-Jodacetonitrils in die Componenten durch siedendes Wasser.

14 g der Anlagerungsverbindung (aus Silbernitrat bereitet) wurden im Kolben am absteigenden Kühler mit Wasserdampf behandelt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen. Im Kolben hatte sich Jodsilber abgeschieden, das Filtrat davon gab beim Eindampfen beträchtliche Mengen Silbernitrat. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel wurde durch Aether isolirt und analysirt.

0.0901 g Sbst.: 0.0490 g CO₂, 0.0127 g H₂O. — 0.0982 g Sbst.: 7.0 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1416 g AgJ.

C₂H₂NJ. Ber. C 14.37, H 1.19, N 8.38, J 76.01.

Gef. » 14.83, » 1.56, » 8.23, » 71.78.

Es bestand demnach im wesentlichen aus Jod-acetonitril, daneben enthielt es wahrscheinlich etwas Cyanmethylnitrat, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CN}$, entsprechend der kleinen Menge Jodsilbers, die sich bei der Destillation gebildet hatte.

Umwandlung in Cyanmethylnitrat, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$.

Durch trockne Destillation von Silbernitrat-Jodacetonitril (angewandt wurden 65 g) im Vacuum, erhält man ein öliges Destillat (24 g), bestehend aus Jodacetonitril und Cyanmethylnitrat, und einen festen Rückstand aus Silbernitrat und Jodsilber. Aus der Elementaranalyse des rohen Destillats — gef. C 21.02, H 2.06, N 20.86, J 22.17 — liess sich berechnen, dass es zu 29.15 pCt. aus Jodacetonitril und zu 70.85 pCt. aus Cyanmethylnitrat bestand, woraus hervorgeht, dass das Salz zu etwa 20 pCt. in seine Componenten Silbernitrat und Jodacetonitril zerfallen war, während sich etwa 80 pCt. in Jodsilber und Cyanmethylnitrat umgesetzt hatten.

Zur Reindarstellung des bisher unbekanntes Cyanmethylnitrats wurden 13 g des Rohöls mit ebenso viel gepulvertem Silbernitrat im Vacuum destillirt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Behandlungsweise war das Oel (3 g) jodfrei und farblos und siedete unter ganz schwacher Stickoxyd-Entwickelung bei 69—70° und 13 mm Druck.

0.1867 g Sbst.: 0.1535 g CO_2 , 0.0423 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 40.0 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 23.53, H 1.96, N 27.45.

Gef. » 22.43, » 2.52, » 26.02.

Cyanmethylnitrat löst sich ziemlich beträchtlich in Wasser auf. Offen an der Luft ziemlich lange haltbar, fängt es in geschlossenem Gefässe nach einigen Tagen an, sich unter Grünfärbung zu zersetzen. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr explodirt es mit scharfem Knall.

Silbernitrat-Bromacetonitril, NO_3Ag , Br. $\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

Lässt man in derselben Weise wie Jodacetonitril reines Bromacetonitril¹⁾ auf eine concentrirte wässrige Silbernitratlösung einwirken, so erhält man ein krystallinisches Product, das aus Wasser von 50° bei langsamem Abkühlen in langen, dicken Nadeln, bei raschem Abkühlen in fast farblosen, kleinen Tafeln anschießt. Im zweiten Falle sind die Krystalle reiner, da sich das Salz beim Verweilen in warmem Wasser langsam unter Bildung von Bromsilber zersetzt. Das Salz bildet leicht übersättigte, wässrige Lösungen.

0.2309 g Sbst.: 0.0640 g CO_2 , 0.0165 g H_2O . — 0.4553 g Sbst.: 38.2 ccm N (28°, 761 mm). — 0.1553 g Sbst.: 0.0945 g AgBr.

¹⁾ W. Steinkopf, diese Berichte 38, 2694 [1905].

$C_2H_3O_3N_2BrAg$. Ber. C 8.27, H 0.69, N 9.65, Br 27.58.
Gef. » 7.67, » 0.79, » 9.23, » 25.89.

Die Verbindung dissociirt viel rascher als die entsprechende Jodverbindung, sodass völlig constantes Gewicht beim Trocknen nicht zu erreichen ist. Bei etwa 110° beginnt sie zu sintern und sich unter Bildung von Bromsilber zu zersetzen, bei raschem Erhitzen im Reagenrohr tritt schwache Verpuffung ein.

Silbernitrat-Methylenjodid, NO_3Ag, J_2CH_2 .

6.7 g Methylenjodid werden zu einer Lösung von 8.5 g Silbernitrat in 17 g Wasser tropfenweise unter Turbinieren und Eiskühlung gegeben. Es entsteht ein krystalliner Niederschlag, der auf dem Filter zur Entfernung etwa anhaftenden Methylenjodids mit wasserfreiem Aceton, in welchem etwas Silbernitrat gelöst ist, dann mit wasserfreiem Aether ausgewaschen wird. Ausbeute 10 g. Für die Analyse wurde das Salz 6 Stunden im Vacuum getrocknet.

0.4334 g Sbst.: 0.0444 g CO_2 , 0.0189 g H_2O . — 0.2147 g Sbst.: 0.2254 g AgJ. — 0.2528 g Sbst.: 0.1317 g AgJ.

$CH_2O_3NJ_2Ag$. Ber. C 2.74, H 0.46, J 57.99, Ag 24.66.
Gef. » 2.79, » 0.49, » 56.74, » 23.94.

Es liegt somit ein Silbernitrat-Methylenjodid von der Zusammensetzung NO_3Ag, J_2CH_2 vor. Die Verbindung riecht schwach nach Methylenjodid, zersetzt sich also langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Gelbfärbung, sofort bei ihrem Schmelzpunkte von $80-81^\circ$. Wasser färbt sie augenblicklich, Alkohol etwas weniger rasch, gelb unter Bildung von Jodsilber.

Aus zahlreichen anderen organischen Halogeniden, z. B. Jodmethyl, Jodäthyl, Jodoform, Jodessigester, und Silbernitrat haben wir an Stelle der erwarteten Anlagerungsverbindungen schöne, krystallinische, kohlenstofffreie Niederschläge erhalten, die bald mehr, bald weniger rein, aber im wesentlichen alle gleich waren und sich als identisch erwiesen mit dem bei der Zeisel'schen Methoxylbestimmung entstehenden, von Fanto¹⁾ untersuchten Silbernitrat-Jodsilber von der Zusammensetzung $(AgNO_3)_2 \cdot AgJ$ (ber. J 22.09, Ag 56.33; Salz aus Jodessigester: gef. J 22.38, Ag 54.23). Hexyljodid, Äthyljodid, *p*-Nitrobenzyljodid gaben weniger reine Niederschläge, deren Jodgehalt bis auf 19.42, der Silbergehalt bis auf 51.59 pCt. herunterging.

Schlussbetrachtungen.

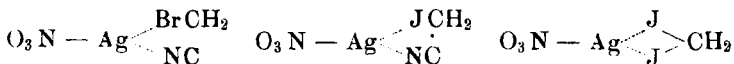
Betrachtet man die vorstehend beschriebenen Anlagerungsverbindungen von Jod- und Brom-Acetonitril und von Methylenjodid an

¹⁾ Monatsh. für Chem. 24, 477 [1903].

Silbernitrat, so kann man hinsichtlich der beiden ersten zunächst im Zweifel sein, ob die Anlagerung durch die Affinitätswirkung des Cyans oder des Halogens oder beider zugleich zu Stande kommt. Anlagerungsverbindungen von Nitrilen an Metallsalze sind längst bekannt, auch an Silbernitrat, von dem z. B. drei Verbindungen mit Bernstein-säurenitril beschrieben worden sind¹⁾. Bekannt ist ferner die beträchtliche Löslichkeit von Silbernitrat in Acetonitril und in Benzonnitril²⁾. Silbernitrat löst sich in Acetonitril unter starker Wärmeentwicklung, in 1 Th. Acetonitril etwa 1.5 Th. Silbernitrat. Dutoit und Fride- rich³⁾ haben festgestellt, dass diese Lösungen — wie auch die anderer Salze in Acetonitril — eine ausserordentlich grosse elektrische Leit- fähigkeit besitzen, die jene von wässrigen Lösungen noch übertrifft. Man hat also in ihnen den Hydraten ähnliche Anlagerungsverbindun- gen anzunehmen, deren Isolirung allerdings beim Acetonitril nicht gelungen ist; beim Eindunsten der Lösung von Silbernitrat in Aceto- nitril erhält man das Silbernitrat in fast reiner Form zurück (Gef. Ag 62.24, Ber. für AgNO₃ 63.53 pCt.). Wie Acetonitril verhält sich nach unseren Beobachtungen Monochlor-acetonitril. Auch beim Eindunsten dieser Lösung bleibt fast reines Silbernitrat zurück (Gef. Ag 62.05 pCt.).

Die Beständigkeit der Additionsproducte mit Brom- und Jod- Acetonitril muss daher der Affinitätswirkung des Broms und Jods zum Silber zugeschrieben werden, wobei indessen die Affinitätswirkung der Cyangruppe wohl nicht ohne Einfluss ist. Diese Annahme wird bei- nahe zur Gewissheit durch die Existenz des Silbernitrat-Methylen- jodids, in welchem das organische Halogenid gleichfalls 2 Affinitäts- wirkungen gegenüber dem Silberatom bethätigen kann.

Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide an Silbernitrat können demnach existenzfähig werden, sobald, im Sinne der Werner'schen Theorie gesprochen, ausser der Valenzbindung des Silbers im Silbernitrat noch 2 Nebenvalenzen durch die Affinitätswirkung des Halogenides beansprucht werden, also 3 Coordinationsstellen des Sil- bers besetzt sind. Im Sinne dieser Theorie sind die genannten Ver- bindungen folgendermaassen zu formuliren:



¹⁾ Beilstein's, Handbuch d. organ. Chem. I, 1479 [18.3; Jäger, Chem. Centralbl. 1903, II, 19.

²⁾ Naumann, diese Berichte 32, 999 [1899].

³⁾ Bull. soc. chim. [3], 19, 321 [1898].

Aehnliches würde gelten für die jüngst von Hantzsch und Caldwell¹⁾ aufgefundenen Anlagerungsverbindungen von Jodmethyl, Benzyljodid und Allyljodid an *aci*-Nitroformsilber.

Bekanntlich sind zur Erklärung der »abnormen« Alkylierungen bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Metallverbindungen, z. B. Natriumacetessigester oder Silbernitrit, insbesondere von Michael und Nef additionelle Zwischenproducte angenommen worden²⁾. Abgesehen von den speciellen Vorstellungen über die Structur dieser Zwischenproducte hat die Additionshypothese deshalb keine allgemeine Zustimmung gefunden, weil solche Additionsproducte niemals wirklich gefasst werden konnten³⁾. In den oben genannten Fällen liegen nun die ersten Beispiele von Anlagerungsverbindungen organischer Halogenide an Metallverbindungen vor, und es ist anzunehmen, dass solche auch bei Umsetzungen, bei denen sie nicht in Erscheinung treten, sofern dieselben nur unterhalb ihrer Dissociationstemperatur verlaufen, häufig als Zwischenproducte entstehen. Trotzdem ist es nicht wahrscheinlich, dass die anormalen Alkylierungen im Sinne der genannten Additionshypothese mit ihrer Bildung im Zusammenhange stehen. Vielmehr dürfte da, wo die Alkylierung über ein solches Zwischenproduct hinweg verläuft, im Hinblick auf die oben benutzten Coordinationsformeln, grade das »normale« Product die Regel bilden bezw. das primäre sein⁴⁾.

Durch die Coordinationsformeln gewinnen auch die Betrachtungen H. Euler's⁵⁾, wonach die Reaction zwischen Silbernitrat und organischen Halogeniden bei zeitlich messbarem Verlauf und soweit eins der beteiligten Radicale vorwiegend in Ionenform vorhanden ist, hauptsächlich durch Vermittelung von Complexen vom Typus $\text{Ag} \cdot \text{BrC}_2\text{H}_5$, verlaufe, an Wahrscheinlichkeit. Auch ist es wohl möglich, dass der

¹⁾ Diese Berichte 39, 2472 [1906].

²⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 486, 520 [1888]; 46, 189 [1892]; Nef, Ann. d. Chem. 266, 59 [1891]; ferner v. Richter-Anschütz, Lehrb. d. organ. Chem. 8. Aufl. I, 163 [1897]; Brühl, diese Berichte 31, 1353 [1898]; Wade, Proc. chem. Soc. 18, 65, Chem. Centralbl. 1902, I, 1050; Kaufler, Pomeranz, Monatsh. f. Chem. 22, 492 [1901].

³⁾ W. Wislicenus, »Ueber Tautomerie« in Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge S. 249 [1897]; A. Werner, Neuere Anschauungen auf d. Gebiet d. anorgan. Chem. S. 94 [1905]; Paal und Kühn, diese Berichte 39, 2859, 2863 [1906].

⁴⁾ vergl. Hantzsch und Caldwell, l. c. 2474.

⁵⁾ Diese Berichte 39, 2726 [1906].

Mangel einer allgemeingültigen Stufenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten der Alkyljodide, den Burke und Donnan¹⁾ bei Gelegenheit ihrer Versuche mit Silbernitrat festgestellt haben, u. a. auch mit der Zwischenbildung solcher Anlagerungsverbindungen zusammenhängt.

702. Ad. Grün: Zur Kenntniss der Ricinolsäure.

(Eingegangen am 5. December 1906.)

Zum Ausbau einer im Gange befindlichen Untersuchung über die Ricinolsäure, erschien es mir nothwendig, sie in die entsprechende Dioxystearinsäure überzuführen und die Constitution dieses Derivats festzustellen. Der diesbezügliche Theil der Arbeit ist noch nicht ganz abgeschlossen; doch veranlasst mich die Ankündigung einer Publication von Goldsobel²⁾ über Derivate der Ricinolsäure, die bisherigen Ergebnisse mitzuthemen.

Ueber Versuche zur Darstellung einer Dioxystearinsäure aus der Ricinolsäure, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$, liegen nur zwei ungenaue Angaben vor. Benedikt³⁾ hielt eine von ihm aus Türkischrothöl isolirte Dioxystearinsäure für ein synthetisches Product, hatte aber jedenfalls nur die natürliche Dioxystearinsäure des Ricinusöls⁴⁾ vom Schmp. 141—143° in Händen. Andererseits ist eine von Juillard⁵⁾ beschriebene Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4$, die er bei verlängerter Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure erhielt, nach meiner Untersuchung kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von mehreren Isomeren.

Als Ausgangsproduct diente reine, rechtsdrehende Ricinolsäure. Bei der Reaction mit Schwefelsäure in einfachem, molekularem Verhältniss 1:1 geht sie, wie schon Benedikt gezeigt hat, in den Ester $\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{COOH}$ über; die Doppelbindung wird nicht angegriffen. Dieselbe Verbindung entsteht auch wie ich beobachtete, wenn man statt Ricinolsäure ihr Acetylderivat anwendet; es erfolgt nicht Addition, sondern Verdrängung der Acetylgruppe durch den Schwefelsäurerest. Ich liess dann Schwefelsäure auf die durch Substitution des alkoholischen Hydroxyls der Ricinolsäure durch Chlor

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 555 [1904].

²⁾ Vortrags-Anmeldung, diese Berichte 39, Heft 11 [1906].

³⁾ Benedikt und Ulzer, Monatsh. für Chem. 8, 208 [1887].

⁴⁾ Juillard, Bull. soc. chim. 13, 238 [1895]; H. Meyer, Arch. d. Pharm. 1897, 184.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 280; diese Berichte 27, Ref. 418 [1894].