

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].

erhaltene Chlorölsäure: $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COOH}$, einwirken, aber schon unter 0° erfolgte zum grössten Theil Austritt von Chlorwasserstoff. (Gegenüber Reductionsmitteln erweist sich die Bindung des Chlors in dieser Verbindung als sehr fest, vielleicht ist sie demnach als eine salzartige aufzufassen.)

Nach weiteren orientirenden Versuchen erhielt ich aus Ricinolsäure und überschüssiger Schwefelsäure die Dioxystearinsäure,



wohl nur in geringer Menge, daneben aber in reichlicher Ausbeute ihr Anhydrisirungsproduct $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ ¹⁾, das sich leicht in die freie Säure überführen liess. Beide Verbindungen entstanden natürlich in Form ihrer Schwefelsäureester.

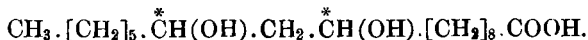
Die aus dem Rohproduct isolirte Dioxystearinsäure erwies sich als Gemenge mehrerer Isomere, die durch oftmalige fractionirte Krystallisation getrennt werden konnten. Es resultirten zwei optisch-inactive Verbindungen vom Schmp. 69.5° beziehungsweise 108° , eine rechtsdrehende Säure, die bei 90° schmilzt, und eine kleine Menge einer constant bei 120° schmelzenden Verbindung, die noch nicht näher untersucht wurde.

Nach der Theorie sind folgende Isomere möglich:

Zwei Structurisomere, die 9.12-Dioxystearinsäure (Octodecandiol-9.12-säure-1),



und die 10.12-Dioxystearinsäure (Octodecandiol-10.12-säure-1),



Auch wenn die Reaction nur im Sinne der Bildung einer dieser Verbindungen verläuft, müssen Isomere auftreten, und zwar wenn in dem rechtsdrehenden Ausgangsproduct nur die *d*-Form vorliegt, zwei Stereoisomere, da bei der Reaction ein zweites Kohlenstoffatom asymmetrisch wird. Enthält die natürliche Ricinolsäure auch *l*-Form, so müssen ausserdem zwei Racemate entstehen.

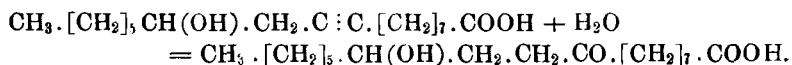
Ueber die Constitution der synthetisirten Verbindungen kann ich bis jetzt nur Folgendes angeben.

Die active Säure giebt bei der Racemisirung das tiefer schmelzende Racemat. Beide Verbindungen, die weitaus die Hauptmenge des Reactionsproducts bilden, sind demnach constitutionell identisch. Nun giebt die eine der Säuren (das Racemat vom Schmp. 69.5°) bezw. ihr Oxydationsproduct, die Reaction einer 1.4-Dioxyverbindung, eine solche ist die 9.12-Dioxy-stearinsäure, deren Formel somit den

¹⁾ Juillard, Bull. soc. chim. [3] 11, 280.

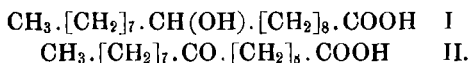
Säuren vom Schmp. 69.5° und 90° zukommen wird. Es erübrigt noch, festzustellen, ob die Fraction vom Schmp. 120° activ ist und die zweite, der zu erwartenden activen Formen darstellt, und ob in der inactiven, bei 108° schmelzenden Säure, das zweite Racemat vorliegt.

Mit der Bildung der 9.12-Dioxystearinsäure aus Ricinolsäure steht in Einklang, dass bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Ricinstearolsäure die 12-Oxy-9-ketostearinsäure bezw. ihr Schwefelsäureester entsteht¹⁾:



In beiden Fällen tritt Sauerstoff bezw. Hydroxyl in die 9-Stellung.

Hingegen erhält man aus Oelsäure mit concentrirter Schwefelsäure 10-Oxystearinsäure²⁾ (Formel I) und aus Stearolsäure bei gleicher Arbeitsweise 10-Ketostearinsäure³⁾ (Formel II),



Der Ort der Doppelbindung, der in den vier Verbindungen: Oelsäure und Stearolsäure einerseits, Ricinolsäure und Ricinstearolsäure andererseits, derselbe ist, scheint demnach auf den Verlauf der Reaction weniger von Einfluss zu sein, als das Vorhandensein, bezw. die Stellung der Hydroxylgruppe in den beiden letzteren Verbindungen.

Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Reaction von Schwefelsäure auf Olefinsäuren Umlagerungen (Verschiebung der Lückenbindungen) eintreten können, wie dies mehrfach, zuletzt von Blaise und Luttringer gezeigt wurde⁴⁾. Die Constitution der Endproducte solcher Reactionen lässt daher keinen einwandfreien Schluss auf die der Ausgangsproducte zu. Da nun der Beweis für die Constitution der Ricinolsäure auf der Constitution der oben erwähnten 12-Oxy-9-ketostearinsäure basirt, bemühte ich mich, einen anderen Constitutionsbeweis zu erbringen durch Herstellung einer directen experimentellen Beziehung zur Oelsäure. Ich substituirt das Hydroxyl der Ricinolsäure durch Brom, konnte die Verbindung aber nicht zu Oelsäure reduciren, da das Brom zu fest haftet. Daher führte ich die

¹⁾ Goldsobel, diese Berichte 27, 3112 [1894]; Mangold, Monatsh. für Chem. 15, 314 [1895].

²⁾ β -Oxystearinsäure nach Saytzeff, α -Oxystearinsäure nach Geitel, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 53; Shukoff u. Schestakoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 414.

³⁾ Baruch, diese Berichte 27, 172 [1894].

⁴⁾ Chem. Centralblatt 1905, I, 591.

(12)-Bromölsäure in Bromdioxystearinsäure über und versuchte, diese zu einer Dioxystearinsäure zu reduciren, welche mit der aus Oelsäure bei der Oxydation entstehenden Verbindung identisch sein sollte. Auch in dieser Verbindung ist aber das Bromatom so fest gebunden, dass unter den Bedingungen, die zum Ersatz des Halogens durch Wasserstoff einzuhalten sind, bereits vollkommene Reduction zu Stearinsäure erfolgt. Ich beschäftige mich daher jetzt damit, durch Abbau der Bromdioxystearinsäure zur Aufklärung der Constitution der Ricinolsäure beizutragen.

Experimentelles.

Darstellung der Dioxy-stearinsäuren.

Je 20 g Ricinolsäure werden unter Kühlung mit Chlorcalcium-Eis-Mischung nach und nach mit 20 g (dreifache molekulare Menge) höchstconcentrirter Schwefelsäure verrührt. Die Temperatur darf -5° bis -10° nicht übersteigen, da sonst Zersetzung unter Schwefligsäure-Entwicklung eintritt. Die Ricinolsäure löst sich zu einer zähflüssigen, klaren Masse, welche man 24 Stunden bei 0° stehen lässt und dann in kleinen Antheilen in Eiswasser einträgt. Es bildet sich eine Emulsion, die durch Versetzen mit Natriumsulfatlösung und Erwärmen auf etwa 70° zerlegt wird. Nach Abtrennung der wässrig-schwefelsauren Schicht ist das zurückbleibende Reactionsproduct fast frei von Schwefelsäure und in Wasser klar löslich. Es besteht aus den Dioxystearinsäuren, deren »Anhydriden« und unveränderter Ricinolsäure, alle Verbindungen in Form ihrer Schwefelsäureester. Zur Zerlegung der Ester wird die wässrige Lösung mit Kochsalz oder verdünnter Salzsäure versetzt, bis zur vollkommenen Abscheidung des verseiften Products erhitzt und dieses durch wiederholtes Abkochen auf Wasser von Mineralsäure befreit. Zur Analyse (i. e. Ausbeutenbestimmung) wird das Rohproduct in Aether aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und die Lösung über Schwefelsäure oder Phosphorperoxyd im Vacuum eingedunstet. Es bleibt so als gelbes, schwerflüssiges Oel zurück. Die Bestimmung des Jod-Additionsvermögens gab Aufschluss über die Ausbeute an gesättigten Verbindungen, die der Säurezahl und Verseifungszahl über die Menge der freien Säuren und der Ester.

0.2778 g Sbst. verbrauchten bei 18-stündigem Stehen mit Hübl'scher Jodlösung 0.031057 g Jod.

3.5710 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 0.39116 g KOH und hierauf zur Verseifung 0.26431 g KOH.

Daraus ergibt sich:

	Gefunden	Im Ausgangsproduct
Jodzahl	11.18	88.73,
Säurezahl	109.54	188.26,
Esterzahl	74.01	0.00.

Unter der Annahme, dass die analysirte Mischung nur aus den drei Verbindungen: Dioxystearinsäure $C_{17}H_{33}(OH)_2.COOH$, dem Ester $C_{17}H_{33}(OH)_2.CO.O.C_{17}H_{33}(OH).COOH$ und unveränderter Ricinolsäure besteht, lässt sich die Menge der einzelnen Bestandtheile folgendermaassen berechnen:

Aus dem Verhältniss der beiden Jodzahlen ergibt sich der Gehalt an Ricinolsäure zu 12.6 pCt.

Die Esterzahl ist 74.01, folglich sind zur Neutralisation und Verseifung des Esters pro Gramm 148.02 mg Kalilauge erforderlich (für reinen Ester nach der Theorie 182.72 mg), entsprechend einer Menge von 81.0 pCt. Ester. Der Rest von 6.4 pCt. wäre freie Dioxystearinsäure.

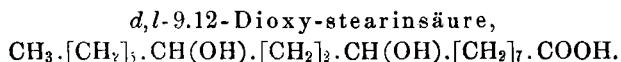
Zahlreiche Versuche, aus diesem Gemenge neutrale Condensationsproducte der Oxysäuren (Lactone oder Lactide) zu isoliren, ergaben durchweg negative Resultate. Es konnten niemals auch nur Spuren derselben aufgefunden werden. Das Rohproduct wurde deshalb direct auf die Dioxystearinsäuren verarbeitet.

Als zweckmässigstes Verfahren erwies sich die Aufspaltung des Esters mit alkoholischem Kali unter Rückflusskühlung durch mehrstündiges Erhitzen, Abdestilliren des Alkohols und Abscheidung der Säuren aus den Kaliumsalzen auf dem üblichem Wege. Es resultirt so eine halb feste, körnige Masse, aus der durch wiederholtes Schlämmen mit Ligroïn (30–50°) und Absaugen die Dioxystearinsäure-Mischung als weiss-gelbstichiges Krystallpulver vom Schmp. 67–69° in guter Ausbeute erhalten wird. (Wahrscheinlich hatte Juillard, der für seine Dioxystearinsäure den Schmp. 66–68° angiebt, dieses Gemisch analysirt.)

Zur Trennung der Isomeren krystallisirt man aus Aether um. Zuerst fällt die hochschmelzende Säure (108°) aus, die sich bei Abwesenheit der übrigen Säuren in Aether nicht mehr löst. Der ätherlösliche Theil ist schon nach 2–3-maligem Umkrystallisiren in zwei verschiedene, ziemlich reine Fractionen getrennt, die zur weiteren Reinigung noch bis zur wiederholten Schmelzpunktsconstanz (im ganzen etwa zwölfmal) aus Aether krystallisirt wurden. Der leichter lösliche Theil schmilzt bei 69.5°, der schwer lösliche bei 90°.

Aus dem ätherunlöslichen Antheil der rohen Säure wird durch etwa 6–8-maliges Umkrystallisiren aus Alkohol die constant bei 108°

schmelzende Verbindung erhalten, daneben in geringer Menge die bei 120° schmelzende Säure.



Die auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene Verbindung bildet weisse, wachsglänzende, sphärische Kryställchen; leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin. Die polarimetrische Untersuchung ergab, dass die Säure optisch-inactiv ist. Schmp. 69.5° (uncorr.).

Die Verbindung reducirt (in Eisessiglösung) die berechnete Menge Chromsäure schon in der Kälte; die so gebildete Ketosäure (gekennzeichnet durch Bildung eines Phenylhydrazons) reagirt mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen unter Bildung eines Pyrrolderivates; das Reactionsproduct färbt nämlich den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn (sowohl in Dampfform, als auch in alkoholischer Lösung) intensiv roth. Diese Reactionen sollen natürlich, nach Beschaffung von mehr Material, an dieser, wie an den isomeren Verbindungen quantitativ durchgeführt werden.

0.1496 g Sbst.: 0.3731 g CO₂, 0.1562 g H₂O. — 0.8688 g Sbst.: 0.15263 g KOH.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.27, H 11.49, Säurezahl 177.52.
Gef. » 68.02, » 11.70, » 175.68.

Die Verbindung wird als Dioxysäure charakterisirt durch die Bildung von Salzen und eines Diacetylderivates.

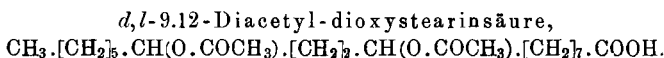
Das Kaliumsalz, erhalten durch Neutralisiren der Säure in alkoholischer Lösung, krystallisirt in Form kleiner, in Alkohol und Aether äusserst leicht löslicher Nadeln.

Das Baryumsalz, (C₁₈H₃₅O₄)₂Ba, wird erhalten durch Fällen der alkoholischen Kaliumsalzlösung mit Baryumacetatlösung, Absaugen des Niederschlages, Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether.

Undeutliche, mattweisse Kryställchen, unlöslich in Wasser und Aether, bei Gegenwart freier Säure leicht löslich in Alkohol.

0.1489 g Sbst.: 0.0445 g BaSO₄.

C₃₆H₇₀O₈Ba. Ber. Ba 17.88. Gef. Ba 17.58.



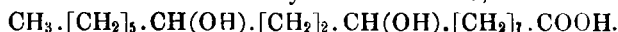
Die Lösung von 5 g Säure (Schmp. 69.5°) in 25 g Essigsäureanhydrid wird, mit 8 g entwässertem Natriumacetat versetzt, 4 Stunden lang in schwachem Sieden gehalten, darauf das Reactionsproduct durch Wasser ausgefällt, in ätherischer Lösung Essigsäure-frei gewaschen und im Vacuum vom Aether befreit. Ausbeute quantitativ. Das Acetylproduct ist ein hellgelbes, leicht flüssiges Oel, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, optisch-inactiv. Spaltet beim Erhitzen leicht Essigsäure ab.

0.1580 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.1390 g H₂O.

C₂₂H₄₀O₆. Ber. C 65.93, H 10.09.

Gef. » 66.54, » 9.86.

d-9.12-Dioxy-stearinsäure,



Matt-weisses Krystallpulver, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol (gesättigte Lösung bei 25° ca. 4 $\frac{1}{2}$ -proc.), unlöslich in Ligroin. Schmp. 90° (uncorr.).

0.1422 g Sbst.: 0.3565 g CO₂, 0.1537 g H₂O. — 2.2550 g Sbst.: 0.4021 g KOH.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.27, H 11.49, Säurezahl 177.52.

Gef. » 68.37, » 12.11, » 178.31.

Polarimetrische Untersuchung (ausgeführt im Landolt-Lippich'schen Apparat mit dreitheiligem Gesichtsfeld):

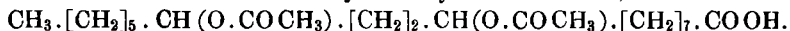
Rohrlänge = 225 mm, spec. Gew. der absolut-alkoholischen Lösung = 0.7991. pCt.-Gehalt = 4.3, beobachtete Drehung (Mittel aus 6 Ablesungen) = + 0.5°.

Daraus berechnet sich $\alpha_D = + 6.45^{\circ}$.

Die Säure verliert ihre Activität beim längeren Verbleiben in alkoholischer Lösung, rasch beim Erhitzen der Lösung auf 130—140°. Nach ungefähr 3 Stunden langem Erhitzen wurde die Lösung mit alkoholischem Kali eingedampft, um den entstandenen Ester zu zerlegen. Die freie Säure schmolz wie das oben beschriebene Racemat bei 69°.

Um festzustellen, ob die optische Activität der Säure auch bei Ueberführung in Derivate erhalten bleibt, wurde auch von dieser Verbindung ein Acetylderivat dargestellt.

d-9.12-Diacetyl-dioxystearinsäure,



Es wurde genau wie bei der Acetylierung der inactiven Säure verfahren und so in berechneter Menge das Reactionsproduct in Form einer hellgelben Flüssigkeit erhalten, die in Bezug auf Löslichkeit u. s. w. ganz mit dem ersten Acetylderivat übereinstimmt. Die Verbindung ist schwach rechtsdrehend. Eine fast 25-proc. alkoholische Lösung ergab im Mittel eine Drehung um 10'.

0.1613 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.1516 g H₂O.

C₂₂H₄₀O₆. Ber. C 65.93, H 10.09.

Gef. » 66.19, » 10.53.

¹⁾ Walden (diese Berichte 27, 3472 [1894]) fand für Ricinolsäure flüssig $\alpha_D = + 6.67^{\circ}$, für Ricinolsäure in Acetonlösung $\alpha_D = + 6.25—7.5^{\circ}$.

Dioxy-stearinsäure, $C_{17}H_{33}(OH)_2.COOH$, Schmp. 108^o, krystallisirt aus gesättigter alkoholischer Lösung in schönen, Schneekristallen ähnlichen Aggregaten. Sie unterscheidet sich von den Isomeren durch den Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Aether. In Alkohol ist sie schwerer löslich als die niedriger schmelzenden Säuren. Vor der Polarisirung musste die (fast 4-proc.) alkoholische Lösung 24 Stunden im Rohr belassen werden, bis sie genügend klar war. Sie erwies sich dann als inactiv. Der Schmelzpunkt der aus der Lösung wieder abgeschiedenen Säure war nur wenig herabgedrückt.

0.1441 g Sbst.: 0.3610 g CO_2 , 0.1545 g H_2O .

$C_{18}H_{36}O_4$. Ber. C 68.27, H 11.49.

Gef. » 68.32, » 12.01.

12-Brom-9.10-dioxy-stearinsäure,

$CH_3.[CH_2]_6.CHBr.CH_2.CH(OH).CH(OH).[CH_2]_7.COOH$.

Die als Ausgangsproduct dienende Bromölsäure (9-Brom-octodecen-12-säure-1) wurde von Kasansky durch Sättigen einer Eisessiglösung von Ricinolsäure mit Bromwasserstoff dargestellt, aber nicht rein erhalten¹⁾. Ich fand es zweckmässiger, die Substitution des Hydroxyls durch Brom mittels Phosphorpentabromid durchzuführen. Man erhält auf diesem Wege die Verbindung frei von Nebenproducten (Dibromstearinsäuren).

Die Säure wurde in das Kaliumsalz übergeführt und dieses in neutraler Lösung oxydirt.

32 g Kaliumsalz, in 2000 ccm Wasser gelöst, wurden nach und nach in der Winterkälte mit der berechneten Menge 1 $\frac{1}{2}$ -proc. Kaliumpermanganatlösung (17 g in 1200 ccm Wasser) versetzt. Nach eintägigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde mit Kalilauge vermischt, zum Sieden erhitzt und vom abgeschiedenen Braunstein filtrirt. Das Mangandioxyd wurde noch zwei Mal mit heissem Wasser ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt, mit schwefliger Säure angesäuert und erhitzt, bis die anfangs trübe Flüssigkeit klar geworden und ein dickes Oel am Boden des Gefässes abgeschieden war. Zur Reinigung wurde das Product mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in Aether gelöst und mit Ligroin ausgefällt.

Die Bromdioxystearinsäure ist ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Oel, leicht löslich in Alkali, Alkohol, Aether und Eisessig, nicht löslich in Ligroin. Aus den Lösungen von verschiedener Concentration krystallisirt auch in Kältemischungen nichts aus. Beim Schütteln der Pyridinlösung mit Benzoylchlorid entsteht ein krystallisiertes Derivat.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 363.

0.2189 g Sbst. (nach Trocknen bei 80°): 0.4380 g CO₂, 0.1552 g H₂O.

C₁₈H₃₅BrO₄. Ber. C 54.63, H 8.94.

Gef. » 54.57, » 7.87.

Reduction der Brom-dioxy-stearinsäure.

Nachdem vielfache Versuche mit Zink und Salzsäure, Zink und alkoholischer Salzsäure, Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure u. s. w. nur zur Bildung theils fester, theils flüssiger, aber immer bromhaltiger Verbindungen geführt hatten, schlug ich folgenden Weg ein.

5 g Substanz wurden mit einem doppelten Ueberschuss von wasserfreiem Calciumjodid zu einem dicken Brei verrührt, dieser unter oftmaligem Durchrühren 16 Stunden lang auf 100° erwärmt, die Säure mit schwach angesäuertem Aether extrahirt und von ausgeschiedenem Jod befreit. Das so erhaltene Jodderivat — dessen genauere Untersuchung noch aussteht — wurde in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit Zink und Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol abdestillirt, bei der Reaction entstandener Ester zerlegt, und die freie Säure isolirt. Sie stellte eine Masse von butterartiger Consistenz dar, aus deren alkoholischer Lösung bei 0° Krystalle vom Schmp. 67° ansfielen. Nach weiterem Umkrystallisiren schmolz die nunmehr rein weisse Substanz bei 70—71°, eine Mischprobe mit Stearinsäure bei 71°.

0.1137 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.1378 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₂. Ber. C 75.96, H 12.78.

Gef. » 75.74, » 13.58.

Nach Analyse, Schmelzpunkt, Mischprobe (und nach den Löslichkeitsverhältnissen) ist das Reductionsproduct somit Stearinsäure. Ein analoger Fall von so weitgehender Reduction (ohne Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor) liegt bei der Paradioxystearinsäure vor; diese giebt mit Jodkalium eine Jodstearinsäure, die durch Zinn und Salzsäure zu Stearinsäure reducirt wird¹⁾.

Zürich; Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 276.