

0.3191 g Subst.: 0.8744 g CO₂, 0.3391 g H₂O.

C₄₇H₉₀O₆. Ber. C 75.13, H 12.08.

Gef. » 74.73, » 11.88.

Die frisch umkrystallisierte Substanz schmilzt ziemlich scharf bei 42°, die aus dem Schmelzfluß erstarrte schon bei 32°; die Depression ist also erheblicher als bei den Isomeren, wo sie 2—3° beträgt.

Die Mischproben aus den isomeren Triglyceriden schmelzen ziemlich unscharf:

	Aus der Lösung krystallisiert	Aus dem Schmelzfluß erstarrt
Stearolauromyristin } + Laurostearomyristin }	39°	33°
Laurostearomyristin } + Stearomyristolaurin }	42°	39°
Stearolauromyristin } + Stearomyristolaurin }	45°	36°
Stearolauromyristin } Laurostearomyristin } Stearomyristolaurin }	39—41°	37°

Die Schmelzpunkte der Mischproben liegen in keinem Fall unter, sondern immer zwischen denen der einzelnen Komponenten, wie dies auch bei den meisten isomeren Paaren von »zweifach gemischten« Triglyceriden beobachtet wurde.

Zürich. Chemisches Universitätslaboratorium.

546. Ad. Grün: Über einige Umwandlungen der Ricinolsäure.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Das letzte Heft dieser Berichte¹⁾ enthält eine Abhandlung von B. F. Chonowsky: »Über einige Umwandlungen der Ricinolsäure«, in welcher der Autor auch Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure mitteilt. Nach diesen wären die Produkte der Reaktion »nichts anderes, wie zwei isomere Glycidsäuren, welchen etwas Dioxystearinsäure beigemischt ist«. Von der Dioxystearinsäure wird weiter ausgesagt, daß sie in drei Fraktionen mit den Schmp. 73—74°, 108—109° und 115—116° zerlegt wurde.

¹⁾ Heft 13, S. 3339.

Hr. Chonowsky hat anscheinend vollkommen übersehen, daß diese Reaktion bereits mehrfach eingehend untersucht wurde, und daß die — unter einander ziemlich übereinstimmenden — Resultate der früheren Arbeiten von den Ergebnissen der seinigen zum Teil recht erheblich abweichen¹⁾.

Was zunächst die mit früheren Befunden einigermaßen übereinstimmenden Angaben betrifft, so ist bezüglich der Dioxy-stearinsäure zu bemerken, daß schon Juillard (*loc. cit.*) eine solche Verbindung unter den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure gefunden hat. Ich habe später nachgewiesen, daß diese als einheitlich betrachtete Substanz kein chemisches Individuum ist, sondern ein Gemenge von isomeren Dioxystearinsäuren²⁾.

Es gelang nämlich, drei wohldefinierte Verbindungen zu isolieren: eine optisch-aktive Säure (Schmp. 90°, $[\alpha_D] = +6.45^\circ$) und zwei inaktive Isomere (Schmp. 63.5°, bzw. 108°); eine vierte, bei 120° schmelzende Fraktion aus dem Rohprodukt konnte damals wegen Mangel an Material nicht identifiziert werden.

Die bei 108° schmelzende Säure hat nun Hr. Chonowsky ebenfalls isoliert, hingegen ist seine Fraktion vom Schmp. 73—74° wahrscheinlich nicht rein, sondern ein Gemenge der bei 60.5° und 90° schmelzenden Isomeren.

Ich halte meine früheren Angaben vollkommen aufrecht, um so mehr, als ich vor kurzem, im Verlaufe einer mit H. Wetterkamp ausgeführten Arbeit³⁾, die Darstellung der Dioxystearinsäuren wiederholte und dabei die drei bereits beschriebenen Isomeren wieder erhielt. Bei diesen, in größerem Maßstabe durchgeführten Versuchen wurde die vierte Fraktion in besserer Ausbeute als zuvor erhalten, so daß es gelang, aus ihr eine bei 126° schmelzende Verbindung zu isolieren und als das vierte theoretisch mögliche Isomere zu charakterisieren. (Die experimentellen Angaben hierüber folgen am Schlusse dieser Mitteilung.)

Es hat demnach den Anschein, als ob die von Hrn. Chonowsky als Verbindung vom Schmp. 115—116° beschriebene Substanz auch nur eine Mischung der bei 108° bzw. 126° schmelzenden Isomeren wäre.

Was die Konstitution der Verbindungen anbelangt, so ist eine Kontroverse zwecklos, da ich nur die beiden niedriger schmelzenden

¹⁾ Benedikt und Ulzer, *Monatsh. f. Chem.* **8**, 208 [1887]. Juillard *Bull. soc. chim.* [3] **11**, 280 [1894]; **13**, 238 [1895].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4400 [1906].

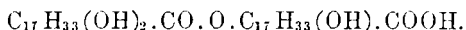
³⁾ Heinr. Wetterkamp, *Über Derivate der Ricinolsäure*, Inaugural-Dissertation, Zürich 1909.

Isomeren diesbezüglich untersucht und als 9.12-Dioxystearinsäuren bezeichnet habe, Hr. Chonowsky dagegen nur die höher schmelzenden Verbindungen als 10.12-Dioxysäuren betrachtet und bei der Reaktion Stellungisomere neben einander auftreten könnten¹⁾.

Wesentlicher als die angeführten Übereinstimmungen in den beiderseitigen Resultaten sind die Abweichungen. Es ist dies um so auffälliger, als Hr. Chonowsky Versuchsbedingungen einhielt, die sich fast genau mit den seinerzeit von mir angegebenen decken: Einwirkung gleicher Gewichtsmengen bei 0° durch 24 Stunden, Trennung von der überschüssigen Schwefelsäure und Abspaltung der chemisch gebundenen durch Kochen mit verdünnter Salzsäure.

Hr. Chonowsky erhielt so neben geringen Mengen Dioxystearinsäure sogenannte Glycidsäuren, die inneren Äther der Dioxysäuren als Hauptprodukte.

Diese Abweichungen von meinen Resultaten dürften dadurch begründet sein, daß wichtige Zwischenprodukte, die Dioxystearinsäure-anhydride, übersehen wurden. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erhält man nämlich nach Abtrennung der Schwefelsäure die Dioxystearinsäuren nur zum kleinsten Teil als solche, hauptsächlich anhydriert in Form innerer Ester als



Diese Anhydride werden nur durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali aufgespalten und bilden sich aus den freien Säuren relativ leicht wieder zurück²⁾.

Bei den Versuchen des Hrn. Chonowsky haben sich vielleicht größere Mengen dieser beständigen Zwischenprodukte der Reaktion mit Alkali entzogen oder später wieder gebildet; ob nun die »Glycidsäuren« mit diesen Estersäuren identisch, oder Gemenge derselben mit Dioxystearinsäuren sind, läßt sich allerdings nicht entscheiden, da von ihnen weder eine Beschreibung, noch eine Analyse vorliegt.

Die Bildung innerer Äther von Dioxysäuren erscheint jedenfalls vom theoretischen Gesichtspunkte aus weniger wahrscheinlich als die der esterartigen Anhydride, die Juillard unter den Produkten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure zuers: beobachtet hat. Ich habe gefunden, daß ihre Entstehung nur als Spezialfall einer allgemein gültigen, für die hochmolekularen Oxysäuren geradezu typischen Reaktion zu betrachten ist.

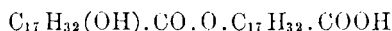
Am meisten zeigen die Polyhydroxylverbindungen, 9.12-Dioxy- und 9.10.12-Trioxystearinsäuren die Tendenz zur intramolekularen

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4401 [1906].

²⁾ Ad. Grün, Habilitationsschrift, Zürich 1908, S. 78.

Veresterung; bei diesen wird sie schon durch längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt herbeigeführt¹⁾. Noch leichter als die Verbindungen mit freiem Hydroxyl reagieren deren Schwefelsäureester, die durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die betreffenden Säuren dargestellt wurden, so z. B. der Schwefelsäureester von Ricinol- und Ricinelaidsäure und Ricinolsäuredibromid, von Stearolsäure und 12-Oxystearinsäure²⁾, ebenso Dioxystearin-dischwefelsäureester und Trioxystearin-trischwefelsäureester³⁾.

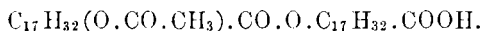
Beim Erhitzen in wäßriger Lösung spalten diese Verbindungen die Schwefelsäurereste quantitativ ab, während die organischen Radikale zusammentreten. So bildet sich z. B. aus dem Ricinolsäureschwefelsäureester, $C_{17}H_{32}(O.SO_3H).COOH$, erst der Ricinolsäurericinolester:



und weiterhin das Ricinolsäurelactid.

Auch bei Reaktionen der Oxysäuren mit anderen Agenzien, namentlich mit wasserentziehenden Mitteln, treten diese Verbindungen auf, so auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Beim Versuch, Ricinolsäure nach der Vorschrift von Kasansky⁴⁾ zu acetylieren, erhielt ich als Hauptprodukt statt Acetylricinolsäure das Acetylderivat des Ricinolsäure-ricinolesters:



2 Teile Ricinolsäure wurden mit 1 Teil Essigsäureanhydrid im Rohr 8 Stunden auf 130° erhitzt und der Überschuß von Anhydrid, sowie die Essigsäure durch Abdampfen entfernt. Die Säurezahl des Produktes wurde zu 85.8 gefunden, welcher Wert sich dem für die Verbindung $C_{38}H_{68}O_6$ berechneten von 90.3 nähert, während Acetylricinolsäure, $C_{20}H_{36}O_4$, die Säurezahl 165 zeigen würde. Das Essigsäureanhydrid kann folglich neben der partiellen Acetylierung der Ricinolsäure eine Kondensation durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 2 Molekülen Säure bewirken.

Bei Acetylierungen von anderen Ricinolsäure-Derivaten wurden ähnliche Beobachtungen gemacht.

Die durch intramolekulare Veresterung der Oxysäuren entstehenden Kondensationsprodukte sind alle zähflüssige, nicht krystallisierende Substanzen. Es ist daher wohl möglich, daß das »dicke, klebrige Öl«, das Hr. Chonowsky beim Versuch, seine bei 73—74° schmelzende Säure zu acetylieren, erhielt, nichts anderes ist, als ein Gemenge der

¹⁾ Grün und Wetterkamp, Zeitschrift für Farbenind. 8, Heft 18 [1909].

²⁾ Grün und Woldenberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 490 [1909].

³⁾ Grün und Wetterkamp, loc. cit.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 363.

von mir auf anderem Wege dargestellten Dioxystearinsäureanhydride.

Diese Erklärung scheint mir plausibler als die Annahme, daß sich aus der Ricinolsäure durch Isomerisierung ein gegen Acetanhydrid inertes Tetrahydrofuran-Derivat bildet.

Notiz über die vierte Dioxystearinsäure aus Ricinolsäure.

Nachdem aus dem Rohprodukt von der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Ricinolsäure die drei bereits bekannten Isomeren in der l. c. beschriebenen Weise abgetrennt waren, blieb eine geringe Menge der äußerst schwer löslichen, bei 120° schmelzenden Fraktion übrig. Aus dieser wurde durch weiteres Fraktionieren aus Alkohol eine auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 126° schmelzende Substanz erhalten, die als Dioxystearinsäure identifiziert werden konnte.

Sie krystallisiert in mattweißen Nadelchen, ist in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol vollkommen unlöslich und löst sich auch in heißem Alkohol nur sehr schwer. Die Lösung reagiert sauer. Die Verbindung zeigt die für alle Oxystearinsäuren charakteristische Eigenschaft, sich beim längeren Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung in eine niedrig schmelzende, sirupöse Masse zu verwandeln.

Zur polarimetrischen Bestimmung reichte die Menge nicht aus.
0.1710 g Subst.: 0.4261 g CO₂, 0.1798 g H₂O.

C₁₈H₃₆O₄. Ber. C 68.27, H 11.49.

Gef. » 67.97, » 11.68.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

547. C. Willgerodt und Gustav Wiegand:

Über Derivate aromatischer *p*-Monojodphenyläther mit mehrwertigem Jod.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

I. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyl-äther und seine Derivate mit mehrwertigem Jod.

A. *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyläther, J. C₆H₄. O. C₆H₃(NO₂)₂.

Zur Darstellung des *as-m*-Dinitrophenyl-*p*-jodphenyläthers wurden zunächst je 1.3 g Ätzkali (1 Mol.) in wenig Wasser und Alkohol gelöst und in eine alkoholische Lösung von 5 g *p*-Monojodphenol (1 Mol.) unter Umschütteln eingetragen. Unter Bildung von Jodphenol-