

**129. Fritz Straus, Heinz Heinze und Leo Salzmänn:
Über Ricinolsäure und 12-Oxy-stearinsäure.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 23. März 1933.)

Bei der katalytischen Hydrierung von Ricinolsäure entsteht nach einer Angabe von Walden¹⁾ inaktive 12-Oxy-stearinsäure, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{COOH}$; ebenso soll sich dieser Übergang zwischen den Estern der beiden Säuren vollziehen, während andere Additionsreaktionen der ungesättigten Säure, z. B. Aufnahme von Halogen, zu optisch aktiven substituierten Oxy-stearinsäuren führen. Diese seltsame Racemisierung bei einem Eingriff in das Molekül abseits des asymmetrischen Zentrums hat schon seinerzeit im Anschluß an den Vortrag von Walden, in dem er die Beobachtung mitteilte, eine lebhaftige Diskussion veranlaßt und ist kürzlich wieder von Wagner-Jauregg ausführlich auf ihre theoretische Bedeutung hin besprochen worden²⁾. Sie scheint aber experimentell bis jetzt nicht nachgeprüft worden zu sein. Mit Schuld daran trägt vermutlich eine spätere Arbeit von Sigmund und Haas³⁾: Über die Reduktion des sekundären Hydroxyls der Ricinolsäure; sie kommt zu dem Ergebnis, daß die Hydrierung zunächst das Hydroxyl erfaßt, im Endergebnis daher zu Stearinsäure führt. Sieht man davon ab, daß auch die aus den Einzelversuchen gezogenen Schlußfolgerungen nicht immer mit der für dieses Gebiet notwendigen Vorsicht experimentell gestützt scheinen, so bleibt der Haupteinwand, daß die Verfasser die von ihnen verwendete Ricinolsäure durch Vakuum-Destillation gereinigt haben; wir fanden in vielen eigenen Versuchen die Angaben der Literatur⁴⁾ bestätigt, daß diese Destillation stets von reichlicher Wasser-Abspaltung begleitet ist. Das Destillat besteht, trotz der engen Siedegrenzen, zu etwa 75 % aus einer doppelt-ungesättigten Säure (bzw. einem Gemisch ihrer *cis-trans*-isomeren Formen) mit wahrscheinlich konjugierter Stellung der Lückenbindungen, wie das Verhalten gegen Halogen zeigt, und zu etwa 25 % aus unverändert mitgerissener Ricinolsäure, die nur nach der späterhin zu besprechenden Methode über das Benzoat ihres Esters abzutrennen ist. Die erstere geht unter Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff in Stearinsäure über, letztere wird unter den noch zu schildernden Erscheinungen überwiegend zu 12-Oxy-stearinsäure hydriert. Man darf also diese Arbeit außer Betracht lassen.

Tatsächlich ist die bei der katalytischen Hydrierung von Ricinolsäure gebildete 12-Oxy-stearinsäure optisch aktiv; Säure und Ester zeigen schwache Linksdrehung, die allerdings, da man auf die Untersuchung von Lösungen angewiesen ist und die Löslichkeit in einigen der üblichen Lösungsmittel nicht allzu groß ist, leicht übersehen werden konnte. Auch die Alkalisalze der Säure, einschließlich des Lithiumsalzes, bieten für die Untersuchung keine günstigeren Verhältnisse, da weder in Wasser, noch in Alkohol genügend konzentrierte Lösungen zu erhalten sind. Nur einige

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **38**, 811 [1925].

²⁾ Freudenberg, Stereochemie, S. 868 [1933].

³⁾ Monatsh. Chem. **50**, 357 [1928].

⁴⁾ Heiduschka u. Kirsten, Pharmaz. Zentralhalle **71**, 91 [1930]. Die entgegengesetzten Angaben bei Mühle, Dissertat., Berlin 1914, sind analytisch ganz unzureichend gestützt.

Acyl-derivate des Esters lassen sich unverdünnt untersuchen, und unter ihnen war das Benzoat mit einem $[M]_D^{20} = -5.23^0$ das bis jetzt geeignetste Derivat, um die optische Aktivität weiter zu sichern.

Unsere Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt, in der die mit O bezeichneten der oberen Hälfte sich auf 12-Oxy-stearinsäure und ihre Derivate beziehen, die der unteren Hälfte R eigene Messungen an reinem Ricinolsäure-methylester und seinen Acyl-derivaten zum Vergleich wiedergeben; die Drehungen beziehen sich auf die D-Linie.

Tabelle I.

Nr.	Derivat	t	d_1^t	L.-M.	c	$[\alpha]^t$	$[M]^t$
O	1 Säure	19	—	Pyridin	16.8	-0.41	-1.23
		20	—	Pyridin	20.33	-0.32	-1.01
	2 Methylester	20	—	CHCl ₃	18.63	-0.32	-1.01
		20	—	C ₂ H ₂ Cl ₄	20.72	-0.34	-1.07
	3 Methylester	19	—	CHCl ₃	19.55	-0.33	-1.04
		4 Benzoat des Esters ..	a) 20	0.9726	—	—	-1.22
	b) 20		0.9730	—	—	-1.25	-5.23
	5 Acetat d. Esters	a) 21	0.9273	—	—	+0.10	+0.35
		b) 19	0.9279	—	—	+0.08	+0.28
	6 Dinitro-benzoat d. Esters	19	—	CHCl ₃	19.27	-1.04	-5.30
	R	7 Säure	21	0.9450	—	—	+7.86
21			0.9242	—	—	+5.17	+16.15
8 Methylester		21.5	—	CHCl ₃	17.32	+3.52	+10.99
		20	—	Pyridin	22.23	+10.30	+32.17
9 Benzoat d. Esters		21	0.9824	—	—	+15.99	+66.57
10 Acetat d. Esters		20.5	0.9383	—	—	+24.20	+85.74
		a) 21	0.9245	—	—	+5.00	
11 Methylester ⁵⁾		b) 22	—	CHCl ₃	20.77	+3.37	
		c) 21	—	Pyridin	20.31	+9.96	
		d) 21	—	CHCl ₃	20.33	+3.39	
		e) 21	0.9245	—	—	+5.00	

Zur kritischen Beurteilung dieser Zahlen ist folgendes zu sagen: Den Messungen 1—3 entsprechen im 2-dm-Rohr α -Werte in der Größenordnung 0.11—0.14⁰, während mit dem zur Verfügung stehenden Polarisationsapparat nach Landolt $\frac{1}{100}$ Grade noch sicher abzulesen waren⁶⁾. Der in Chloroform bestimmte Drehwert des Methylesters ist unabhängig an verschiedenen Präparaten bestätigt worden. Die Hydrierungen wurden stets soweit getrieben, bis auch bei wiederholter Regenerierung des Platins die Wasserstoff-Aufnahme stehen blieb. Unveränderter Ricinolester, der den kristallisierten gesättigten Ester nur im Mischkristall begleiten könnte, kommt daher als Verunreinigung nicht in Betracht und müßte zudem eine Rechtsdrehung der Präparate bedingen. Es ist weiterhin so gut wie ausgeschlossen, daß etwa eine aus dem Ricinusöl stammende drehende Verunreinigung bis zur Stufe des gesättigten Esters mitgeschleppt wird; wir

⁵⁾ a) bis e) sind nacheinander am gleichen Präparat durchgeführt; vergl. dazu die späteren Ausführungen.

⁶⁾ Für die großzügige Art, mit der Hr. Prof. Dr. F. Ehrlich uns diese Apparatur in seinem Institut für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stellte, haben wir aufrichtig zu danken.

haben die Reinigung des zu hydrierenden Ricinolsäure-esters, über die im folgenden noch berichtet wird, möglichst weit getrieben, ohne das Ergebnis irgendwie beeinflussen zu können, und der Ester wurde dabei so zahlreichen und verschiedenartigen chemischen Umwandlungen unterworfen, daß sich ein so zu deutender Effekt irgendwie hätte vermerken müssen. Schließlich ist auch das Verhalten der Acylderivate nur mit einer dem Oxy-stearinsäure-ester zukommenden Eigendrehung in Einklang zu bringen; von den beiden für das Acetat und das Benzoat jeweils mitgeteilten Messungen beziehen sich die mit a) bezeichneten auf Präparate, die durch Hydrierung der korrespondierenden acylierten Ricinolester erhalten wurden, b) auf solche, die durch nachträgliche Acylierung von 12-Oxy-stearinester gewonnen sind.

Für 12-Oxy-stearinsäure-ester kommt eine sehr schwache Drehung nach den von W. Kuhn und K. Freudenberg entwickelten Gesetzmäßigkeiten⁷⁾ nicht unerwartet. Der Drehungsbeitrag des vom Asymmetrie-Zentrum sehr weit entfernten Carboxy-alkyls wird sehr stark zurücktreten, und die längere Kette als gesättigtes Alkyl in Rechnung zu setzen sein. Beide den asymmetrischen Kohlenstoff substituierenden Ketten haben aber bereits eine Größe erreicht, bei der der Unterschied in ihrer Vicinalwirkung auf das wesentlich die Drehung liefernde Hydroxyl trotz des Unterschiedes in ihrer Gliederzahl fast ausgeglichen sein wird. Bei der ungesättigten Ricinolsäure und ihrem Ester muß demnach die Doppelbindung einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Drehung liefern, trotzdem sie sich nicht in unmittelbarer Nähe des Asymmetrie-Zentrums befindet; dahin deutet, daß auch Brom noch in dieser Entfernung die Drehung sehr stark beeinflußt, da von Walden (a. a. O.) für das Dibromid des Ricinolsäure-äthylesters in Benzol $[M]_D^{20} = -70.47^0$ angegeben wird. Diese Verhältnisse sind aus den an einfachen sekundären Carbinolen gewonnenen Erfahrungen nicht ohne weiteres abzulesen. Für die Beteiligung einer mit der Doppelbindung verknüpften Bande spricht auch der besonders starke Lösungsmittel-Einfluß auf die Drehung, der sich, leider, bei dem gesättigten Ester lange nicht in diesem Ausmaße wiedergefunden hat. Am auffallendsten ist die starke Drehungs-Zunahme in Pyridin, das den Wert für $[M]_D$ auf den dreifachen des in Chloroform gemessenen ansteigen läßt und zunächst an eine irreversible chemische Veränderung des Moleküls durch Schiebung der Doppelbindung zum asymmetrischen Kohlenstoff hin denken ließ. Es handelt sich aber um einen reinen Solvatations-Effekt, da der Ester nach Entfernung des Pyridins auf die üblichen Drehwerte zurückfällt (Tab. I Nr. II, a—e).

Bei der Hydrierung des Ricinolsäure-esters haben wir unter den gewählten Bedingungen, Eisessig als Lösungsmittel und 10% des Substanzgewichts Platinmohr, nach Willstätter bereitet, stets einen Mehrverbrauch an Wasserstoff festgestellt, der um 10% herum schwankte; in Übereinstimmung damit ist der gesättigte Oxy-ester stets von kleinen Mengen Stearinsäure-ester begleitet, die unschwer zu isolieren waren. Wegen seiner bequemen Abtrennung ist der Weg über die Ester zur Säure dem umgekehrten stets vorgezogen worden. Der Ersatz des Hydroxyls gegen Wasserstoff erfolgt nicht erst durch nachträglichen Angriff am gesättigten Oxy-säure-ester; dieser nimmt keinen Wasserstoff mehr auf⁸⁾. Dagegen ist dieses Verhalten des Hydroxyls zu erwarten bei dem ungesättigten Ester mit nach C₁₀-C₁₁ verlagter Doppelbindung, da damit die Anordnung des Allylalkohols ent-

⁷⁾ vergl. vor allem Freudenberg, Stereochemie S. 406 u. f. u. 695 [1932].

⁸⁾ Die gleiche Feststellung machten Sigmund u. Haas, a. a. O.

steht⁹⁾. Es ist nicht absolut ausgeschlossen, aber äußerst unwahrscheinlich, daß der von uns bis zu weitgehender Reinheit getriebene Ricinolsäure-ester noch eine solche Beimengung in wechselnder Menge enthielt, zu dem sie sich, wie in anderem Zusammenhang im Voranstehenden ausgeführt wurde, durch die Drehung verraten sollte. Näher liegt die Vermutung, daß die für die Eliminierung des Hydroxyls notwendige Einstellung des Moleküls erst durch den Vorgang der Hydrierung selbst geschaffen wird, wobei ebenso an die unter Mitwirkung des Katalysators erfolgte Verschiebung der Doppelbindung¹⁰⁾, wie an eine Aktivierung des Hydroxyls, etwa über eine gesteigerte Fernwirkung der aktivierten Doppelbindung hinweg, zu denken wäre; es ist beabsichtigt, hier weitere Klärung zu versuchen. Der wechselnde Anteil, den diese Nebenreaktion beansprucht, kann in verschiedener Weise an Schwankungen in der Aktivität der verwendeten Katalysatoren geknüpft sein; ob sie sich unter geeigneten Versuchs-Bedingungen ganz zurückdrängen läßt, soll ebenfalls noch geprüft werden. Acetylierung vermag das Hydroxyl nicht zu schützen; sowohl Acetat wie Benzoat zeigten einen Mehrverbrauch von mindestens der gleichen Größenordnung.

Die Beschaffung von einwandfreiem Ricinolsäure-methylester, von dem auszugehen war, ist mühsamer, als man erwarten sollte. Wir bevorzugten den Umweg über sein Benzoat, das wegen seines hohen Siedepunkts zur Abtrennung nicht hydroxylierter Begleitsäuren geeigneter erscheint, als das kürzlich empfohlene¹¹⁾ Acetat, das sehr ähnlich dem Ester siedet. Weitere Angaben hierüber bringt der Versuchs-Teil. Hier seien nur zwei Beobachtungen besprochen, die sich auf die freie Säure beziehen und die vielfach schwankenden Angaben der Literatur über ihre Eigenschaften klären helfen. Ricinolsäure ist, was bisher übersehen zu sein scheint, dimorph¹²⁾. Die Säure pflegt bei nicht allzu starker Unterkühlung nur sehr langsam zu erstarren und schmilzt dann in der Regel zwischen 6° und 8°; hält man sie längere Zeit im Bade von 7°, so krystallisiert sie von neuem mit einem zweiten Schmelzpunkt zwischen 15° und 17°¹³⁾ (beobachtet bis zum Verschwinden der letzten Trübung; die exakte Schmelzpunkts-Bestimmung ist durch die schlechte Wärme-Leitfähigkeit der Schmelzen stark behindert). Im Einsetzen und Fortschreiten der Umwandlung zeigen auch Proben des gleichen Präparats die in ähnlichen Fällen ebenfalls beobachteten großen individuellen Unterschiede; immerhin stiegen gelegentlich bei Verwendung größerer Substanzmengen von 5–6 g die in der Schmelze gemessenen Temperaturen 3–4° über die Temperatur des Außenbads. Wird die Schmelze der hochschmelzenden Form rasch zur Krystallisation gebracht, am besten durch Abschrecken bei –30 bis –40°, so bleibt der Schmelzpunkt unverändert; hält man sie aber mehrere Stunden bei +4 bis +5°, wobei freiwillige Rekrystallisation nie eintrat, und bewirkt dann erst langsame Erstarrung

⁹⁾ vergl. u. a. Straus u. Grindl, A. **439**, 288 [1924].

¹⁰⁾ Über ähnliche Fälle vergl. die Literatur bei Th. Wagner-Jauregg in Freudenberg, Stereochemie, S. 868 [1933].

¹¹⁾ T. H. Rider, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4130 [1931].

¹²⁾ Über Dimorphie der Ölsäure, s. Scheffers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 294 [1927] und Bertram, ebenda, S. 400.

¹³⁾ Der Schmp. 16–17° ist von Walden angegeben (B. **27**, 3475 [1894]), allerdings für ein Präparat, das nach der angegebenen Drehung nicht rein war; ebenso von Krafft, B. **21**, 2731 [1888].

durch mäßige Kühlung mit Eis oder schwacher Kältemischung, so findet man die niedrig schmelzende Form regelmäßig zurückgebildet. Da ihr Schmelzpunkt mit der beobachteten Umwandlungs-Temperatur praktisch zusammenfällt und die schlechte Wärme-Leitfähigkeit der Schmelzen ein sehr vorsichtiges Erhitzen verlangt, ist es fraglich, ob der für ihn oben angegebene Wert nicht bereits zu hoch ist, zudem wir einmal auf diesem Weg ein Präparat vom Schnp. $3.5-4.5^{\circ}$ in die Hand bekamen¹⁴⁾.

Ricinolsäure aus einigermaßen vorgereinigtem Ester ist ferner aus Essigester bei Temperaturen von -45° bis -50° ohne allzugroße Verluste gut kristallisierbar. Es scheint für die Eignung gerade dieses Lösungsmittels seine Aufnahme in den Krystall eine Rolle zu spielen, wenigstens schließen wir es aus der Art, wie auch nach längerem Absaugen bei tiefer Temperatur die Krystalle bei Temperatur-Steigerung wieder zerfließen, um unter Abgabe von Essigester zu der hochschmelzenden Form zu erstarren, die auf diese Weise stabilisiert zu werden scheint. Bei Präparaten mit bereits einwandfreien chemischen Konstanten wirkt sich diese Reinigung in einer Drehungs-Steigerung aus: wir haben sie bis zu identischen Drehwerten von Krystallen und Mutterlaugen-Produkt fortgeführt und glauben, den Wert $[\alpha]_D^{21} = +7.86^{\circ}$ für reine Ricinolsäure gesichert zu haben¹⁵⁾. In letzter Zeit haben sich André und Vernier¹⁶⁾ in mehreren Arbeiten mit der Reinigung der Säure beschäftigt und haben geglaubt, zu den Kombinationen mit optisch aktiven Basen greifen zu müssen, da sie in der Säure aus Ricinusöl ein Gemisch verschiedener optischer Antipoden, als Nächstliegendes aus *racem.* und *d*-Ricinolsäure bestehend, vermuten. Der von ihnen erreichte Grenzwert $[\alpha]_D^{23} = +7.54^{\circ}$ bleibt hinter dem von uns ermittelten zurück und ist, wie die Tabelle im Versuchs-Teil ergibt, von einer verhältnismäßig frühen Reinigungsstufe des Esters aus zu erreichen. Das Heranziehen diastereomerer Kombinationen ist also unnötig, und die aus der vermeintlichen Notwendigkeit gezogenen Folgerungen sind nicht haltbar. Leider machen die französischen Forscher über die Art der Vorreinigung ihrer Ricinolsäure keine genauen Angaben¹⁷⁾; es ist der Verdacht nicht von der Hand zu weisen, daß die Säure, von der sie ausgingen, noch Begleitsäuren anderer Art aus dem Öl als Verunreinigung enthielt, womit ihre Beobachtungen ebenfalls in Einklang zu bringen sind.

Beschreibung der Versuche.

Verseift wurde mit 5-proz. methylalkohol. Kali in der Kälte, esterifiziert durch 3-stdg. Kochen mit 2-proz. methylalkohol. Salzsäure, Zur Regenerierung von Ricinolsäure-ester aus seinen Acylderivaten haben wir zunächst verseift, dann wieder verestert und den dem Acylrest entsprechenden Ester durch Destillation abgetrennt; die Alkoholyse des Acylrestes mit alkohol. Salzsäure gelingt auch bei vielstündiger Einwirkung nur unvollkommen. Destilliert wurde im Hochvakuum aus einem Metallbade. Proben

¹⁴⁾ Wirklich exakt läßt er sich wohl nur in recht mühsamer Arbeit durch Eintauchen möglichst kleiner Proben in genau vortemperierte Bäder ermitteln.

¹⁵⁾ Aus dieser Säure ist der in Tabelle I aufgenommene Methyl ester Nr. 8 dargestellt.

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 178 [1931], **194**, 469 [1932], ferner C. **1932**, II 2817.

¹⁷⁾ Sie sprechen nur von einer Säure „présentant des caractères de pureté chimique satisfaisants (indice de saturation et indice d'iode); das schützt nach unseren Erfahrungen aber nicht genügend vor Täuschungen.

freier Ricinolsäure wurden zur Entfernung des Lösungsmittels bei 35—40° zunächst 2 Stdn. an der Wasserstrahl-Pumpe gehalten, dann 6—10 Stdn. im Hochvakuum belassen. Die Bedingungen der katalytischen Hydrierungen sind bereits im theoretischen Teil gekennzeichnet. Die Jodzahlen wurden nach Hanus bestimmt¹⁸⁾.

Ricinolsäure.

Das Öl wurde durch 24-stdg. Schütteln mit überschüssiger 30-proz. wäßriger Kalilauge in der Kälte verseift. Hinter das auch von T. H. Rider (a. a. O.) angewandte mehrtägige Ausfrieren des mit Alkohol verdünnten Säure-Gemischs, das wir für unentbehrlich halten, schalteten wir noch die Umwandlung in die Bleisalze und extrahierten diese im Soxhlet-Apparat mit Äther; man vermeidet gegenüber der Twitchell-Methode so die lästigen großen Alkohol-Mengen. Erst die aus den löslichen Bleisalzen regenerierte Rohsäure ist dann in den Methyl-ester umzuwandeln und dieser zu fraktionieren¹⁹⁾. Wir fanden den Siedepunkt in ganz ungewöhnlichem Maße von der Destillations-Geschwindigkeit abhängig und zudem sich sehr langsam einstellend, beides vielleicht eine Folge geringer spez. Wärme des Dampfes, so daß sein Wert als Reinheits-Kriterium besonders bei der Destillation kleinerer Mengen sehr problematisch wird und durch Aufteilung nach dem Volumen und die Kontrolle durch die Jodzahl zu ersetzen ist. Es gelingt verhältnismäßig leicht, etwa 14% eines Vorlaufs mit um mehrere Einheiten zu hoher, aber in seinen aufeinanderfolgenden Fraktionen unregelmäßig schwankender Jodzahl abzutrennen und im Nachlauf etwa 12% eines recht reinen Esters zu erhalten. Die nach 2-maliger Rektifikation noch ca. 50% des Roh-esters ausmachende Hauptfraktion (im folgenden als Roh-ester bezeichnet) zeigte aber immer noch eine um eine volle Einheit zu hohe Jodzahl und ist durch einfache Destillation nur unter erheblichen Verlusten weiter zu reinigen. Wir haben daher den Umweg über das Benzoat vorgezogen und daraus den Ester regeneriert.

a) Benzoyl-ricinolsäure-methyl-ester: 50 g Roh-ester in 30 ccm Chloroform und 30 ccm Pyridin wurden durch langsame Zugabe von 22,5 g Benzoylchlorid (= 1 Mol.; Überschuß vermeiden!) bei 0° vorsichtig benzoyliert; man hält noch 2 Stdn. in Eis und läßt 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Die Aufarbeitung ist die übliche. Nach wiederholter Rektifikation farbloses, dickflüssiges Öl. Sdp._{0.08} 195—196° (1 Tr./sec.). Ausbeute: 80% d. Th. Über Drehung und Dichte vergl. Tab. I. J.-Z. 61.2 (ber. 61.0). V.-Z. 267 (ber. 270).

$C_{26}H_{40}O_4$ (416.3). Ber. C 74.94, H 9.68, OCH_3 7.44.
Gef. „ 74.91, „ 9.59, „ 7.38.

¹⁸⁾ Die Schnellmethode nach Margosches ist für Ricinolsäure-Derivate mit unbesetztem alkoholischem Hydroxyl nicht brauchbar und gibt auch bei genauem Einhalten der Bedingungen viel zu hohe und schwankende Werte. Vor allem scheinen Temperaturschwankungen eine Rolle zu spielen. Einen dahingehenden Hinweis fanden wir nur in einer Anmerkung bei Margosches, Jodzahl-Schnellmethode und Überjodzahl der Fette, Chem. Analyse 25, 72 [1927].

¹⁹⁾ Die vielfach empfohlene Trennung der Säure von den Begleitsäuren durch Krystallisation des Bariumsalzes aus Alkohol halten wir für unbrauchbar; wir haben auch nach den sehr eingehenden Angaben von Heiduschka u. Kirsten (a. a. O.) keine guten Erfahrungen gemacht.

b) Acetyl-ricinolsäure-methylester: Wir kochten den Ester 15 Stdn. mit Anhydrid und verfahren auch im übrigen nach den Angaben von T. H. Rider, die wir im allgemeinen bestätigt fanden. Es gelang uns aber nicht, bei der unter Zugrundelegung der Jodzahl vorzunehmenden Fraktionierung deren richtigen Wert ganz zu erreichen und vor allem Fraktionen zu erhalten, die bei erneuter Destillation mit konstanter Jodzahl übergangen; stets war wieder ein Vorlauf mit etwas höherer, ein Rückstand mit etwas zu kleiner J.-Z. abzutrennen, so daß eine gewisse Unsicherheit blieb. Die besten, von uns in der angegebenen Ausbeute auch wiederholt erhaltenen Fraktionen zeigten die J.-Z. 72.1 (ber. 71.65). Auf solche beziehen sich die folgenden Angaben: Sdp._{0.1} 170–171°; V.-Z. 317 (ber. 316.7); d_4^{25} : 0.9353; $[\alpha]_D^{25}$: +24.15° (über eine zweite Bestimmung s. Tab. 1). Trotzdem die aus solchen Acetat-Präparaten regenerierten freien Ester häufig stimmende Jodzahlen zeigten, können wir uns der Empfehlung des Acetats durch Rider als sichere Reinigungsmethode nur bedingt anschließen.

c) Ricinolsäure-methylester und Ricinolsäure: Für den Ester gelten: Sdp._{0.1} 165–166°; Sdp._{0.05} 153–155° bei einer Badtemperatur von 200°. In der folgenden Tabelle 2) ist die Änderung der Konstanten mit fortschreitender Reinigung für beide Verbindungen übersichtlich zusammengestellt; ihre obere Hälfte bezieht sich auf den Ester, die untere auf die Säure. Bei Krystallisationen sind mit a) und b) die ausgeschiedenen Krystalle und das aus der zugehörigen Mutterlauge wiedergewonnene Produkt unterschieden.

Tabelle 2.

Herkunft	J.-Z.	t	d_4^t	$[\alpha]_D^t$
Roh-ester	82.2	21	0.9223	4.80
Nachlauf	81.4	22	0.9237	5.05
aus Benzoat	81.3	21	0.9245	5.00
„ Acetat	81.7	24	0.9231	4.88
„ reinster Säure	81.3	21	0.9242	5.17 ²⁰⁾
aus Roh-ester direkt	85.9	21	0.9397	7.15
dto. 1 × kryst. a)	85.0	21	0.9440	7.79
..... b)	88.2		0.9341	6.27
aus Benzoat-ester direkt	85.0	21	0.9446	7.58
dto. 1 × kryst. a)	85.2	21.5	0.9452	7.84
..... b)	84.4		0.9439	7.26
dto. 2 × kryst. a)	85.2	21	0.9450	7.86
..... b)	85.3		0.9449	7.84

J.-Z. ber.: Ester 81.30, Säure 85.11.

Zur Krystallisation der Säure eignet sich nur reiner Essigester; man löst in der 4–5-fachen Menge, kühlt auf $-45^{021)}$, saugt den rasch ausfallenden, blendend weißen Krystallbrei über eine auf die gleiche Temperatur vorgekühlte Glasfritte scharf ab und wäscht 2-mal mit auf -50^0 vorgekühltem Lösungsmittel nach. Bei geschicktem Arbeiten bleibt der Verlust innerhalb

²⁰⁾ Die in der Literatur angegebenen Werte weichen hier kaum ab; vergl. Walden, B. **36**, 783 [1903]; ferner A. Haller, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 462 [1907].

²¹⁾ Bei -18^0 ist alles wieder in Lösung.

10–20%. Man trocknet nicht auf der Nutsche, sondern bringt in einer Glasschale in den Exsiccator, da die Säure im anhaftenden Lösungsmittel in der Wärme wieder schmilzt und erst in dem Maße, wie dieses abgegeben wird, zu der hochschmelzenden Form erstarrt.

Die folgenden optischen Konstanten sind an der reinsten umkrystallisierten Säure und dem daraus hergestellten Ester bei $t = 21^{\circ}$ bestimmt:

Ricinolsäure-methylester: $n_{\alpha} = 1.46007$; $n_D = 1.46264$; $n_{\beta} = 1.46886$.

	M_{α}	M_D	M_{β}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
$C_{18}H_{36}O_3$ (312.3) ²²⁾ . Ber.	92.21	92.65	93.71	1.507
Gef.	92.55	93.00	94.07	1.515

Ricinolsäure: $n_{\alpha} = 1.46908$, $n_D = 1.47164$, $n_{\beta} = 1.47812$.

	M_{α}	M_D	M_{β}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$
$C_{18}H_{34}O_3$ (298.3). Ber.	87.49	87.915	88.93	1.430
Gef.	87.91	88.32	89.36	1.450

Ob diese in beiden Fällen auftretende Exaltation reell und nicht durch Versuchsfehler bedingt ist, wäre nur an einem größeren Versuchsmaterial sicher zu entscheiden; auffällig ist, daß sie auch A. Haller (a. a. O.) für den Methylester in ungefähr gleicher Größenordnung angibt.

12-Oxy-stearinsäure-methylester.

Der durch Hydrierung von Ricinolsäure-methylester gewonnene Ester wurde aus Aceton zur Konstanz umkrystallisiert; man kühlt zweckmäßig nur mit Eis. Weiße, glänzende Schuppen; Schmp. $57.5-58^{\circ}$ (unkorr.) scharf. Den zunächst beigemengten Stearinsäure-ester (vergl. d. theoret. Teil) gewinnt man, indem man die Anteile aus den letzten Mutterlaugen nun aus Methylalkohol krystallisiert. Schmp. $35-37^{\circ}$. Schmp. der freien 12-Oxy-stearinsäure: $80.5-81^{\circ}$ (unkorr.); man erhält diesen Schmelzpunkt nur beim Ausgehen von vollkommen stearinsäure-freien Ester-Präparaten.

a) Benzoat. 1) Durch direkte Benzoylierung: 17 g Ester in 20 ccm $CHCl_3$ und 20 ccm Pyridin mit 7.6 g = 1 Mol. Benzoylchlorid. Bei der Schwerlöslichkeit des Esters muß man mit der Kühlung vorsichtig sein. Übliche Aufarbeitung nach 2-tägigem Stehen. Da noch etwas unveränderter Oxy-ester nachzuweisen war, wurde trotz des sich rasch einstellenden Siedepunktes ein größerer Vorlauf abgetrennt. Farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.05} $198-199^{\circ}$.

J.-Z. = 0; S.-Z. = 0; V.-Z. 268.0 (ber. 268.25). Über Dichte und Drehung s. Tab. I.
 $C_{26}H_{42}O_4$ (418.3). Ber. C 74.58, H 10.12. Gef. C 74.37, H 10.17.

2) Durch Hydrierung von Ricinolsäure-methylester-benzoat: Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte nicht allzu rasch; der Mehrverbrauch betrug ca. 20%. Es wurde ebenfalls ein reichlicher Vorlauf abgetrennt. Farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.06} 198° .

J.-Z. = 0; V.-Z. 265.2 (ber. 268.25); $[\alpha]_D^{25}$ in Aceton ($c = 9.833$): -1.475° . Über Dichte und Drehung des unverdünnten Esters s. Tab. I.

$C_{26}H_{42}O_4$ (418.3). Ber. C 74.58, H 10.12. Gef. C 74.42, H 10.17.

²²⁾ Nach: Roth-Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch, Leipzig 1911.

b) Acetat. 1) Durch direkte Acetylierung: Die Reaktion verlangt Vorsicht. Zu 10 g Ester in 100 ccm Chloroform und 20 ccm Pyridin wurden bei -18° unter dauerndem Röhren (Quecksilber-Dichtung) 3.8 g = 1.7 Mol. Acetylchlorid, in 70 ccm Chloroform gelöst, innerhalb von 2 Stdn. eingetrofft. Die gelbe Lösung wurde noch 6 Stdn. unter 0° gehalten und nahm dann über Nacht unter Braunfärbung Zimmer-Temperatur an. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein dunkelgelbes Öl, das seine Farbe auch durch die erste Destillation mitschleppte, sich aber durch Behandeln seiner Petroläther-Lösung mit 5-proz. Schwefelsäure fast völlig entfärben ließ. Farbloses Öl mit ganz schwachem gelblichem Stich; Sdp._{0.01} 151–152 $^{\circ}$; Sdp._{0.1} 158–160 $^{\circ}$.

V.-Z. 314.6 (ber. 314.9). Über Dichte und Drehung s. Tab. 1.
 $C_{21}H_{38}O_4$ (354.3). Ber. C 70.73, H 11.32, OCH_3 8.71.
Gef. „ 70.53, „ 11.02, „ 8.29.

2) Durch Hydrierung von Ricinolsäure-methylester-acetat: Es wurden bei 2 Versuchen rund 10% über die berechnete Wasserstoff-Menge aufgenommen. Farblose Flüssigkeit; Sdp._{0.04} 158–160 $^{\circ}$.

J.-Z. = 0; V.-Z.: 314.2 (ber. 314.9); d_4^{20} : 0.9255; $[\alpha]_D^{20}$: +0.103 $^{\circ}$.
Dichte und Drehung eines zweiten Präparates sind in Tabelle 1 aufgenommen.
 $C_{21}H_{38}O_4$ (354.3). Ber. C 70.73, H 11.32. Gef. C 70.68, H 11.53.

c) 3,5-Dinitro-benzoat. Aus 3 g Ester in 15 ccm Chloroform und 7 ccm Pyridin mit 2.5 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in 10 ccm Chloroform bei 0° . Die Reaktion setzt rasch ein. Das bei üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt krystallisiert bald und wird aus der 15-fachen Menge niedrigst siedendem Petroläther umkrystallisiert; die Löslichkeit bei 0° ist gering. Verfilzte, glänzende, weiche Nadeln, in kleinen Proben farblos, in großer Masse mit schwach gelblichem Stich. Schmp. 39–40 $^{\circ}$.

Die Drehung ist in Tab. 1 angegeben.
 $C_{26}H_{40}O_5N_2$ (508.4). Ber. N 5.51, OCH_3 6.10. Gef. N 5.30, OCH_3 6.40.

130. H. Conrad-Billroth: Bemerkung zur Arbeit von E. Clar: Über eine Gesetzmäßigkeit im Aufbau der Absorptionsspektren aromatischer Kohlenwasserstoffe (19. Mittel.).

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 18. März 1933.)

In der im Titel zitierten Arbeit¹⁾ spricht Clar Ansichten über die Bedeutung der Struktur der ultravioletten Absorptionsbanden aus, die von den allgemein üblichen und anerkannten Anschauungen²⁾ vollkommen abweichen. Durch diese neuartige Auslegung sollen Clars ebenfalls neuartigen chemischen Ansichten über aromatische Kohlenwasserstoffe („Diyl-Zustände“, „Diradikale“) gestützt werden. Zur Beurteilung der chemischen Seite dieser Frage bin ich als Physiker nicht kompetent. Auch bin ich nicht imstande, ein Urteil über den Mechanismus abzugeben, der nach Clars Meinung die „Diyl-Zustände“ mit dem beobachteten optischen Effekt verbinden soll, denn Clars Ausdrucksweise ist in dieser Hinsicht nicht eindeutig. Wohl aber läßt sich zeigen, daß die von Clar aus den ultravioletten Absorptionskurven

¹⁾ E. Clar, B. 66, 202 [1933].

²⁾ Ich verweise auf die bekannten Darstellungen von Sommerfeld (Atombau und Spektrallinien, S. 718), Eucken (Lehrbuch d. chem. Physik, S 855) und Mecke (Handbuch d. Physik XXI, 498).