

ein Derivat dargestellt, welches für das Vorhandensein des Methylrestes charakteristisch ist.

Man erwärmt äquivalente Mengen Indandion und Benzaldehyd im Ölbade etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 180°. Man extrahiert mit Benzol und fällt mit Alkohol, wodurch das Kondensationsprodukt als braunrotes Pulver erhalten wird. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit rotvioletter Farbe löslich. Ein Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet, bei 290° färbte es sich unter Zersetzung tiefschwarz.

0.1581 g Subst.: 0.4993 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.23, H 4.19.

Gef. > 86.13, > 4.30.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 266. Georg Mühle: Über Ricin-stearolsäure.

(Eingegangen am 6. Juni 1913.)

Für Säuren mit dreifacher Kohlenstoffbindung haben Liebermann und Sachse<sup>1)</sup>, und daran anschließend Bruck<sup>2)</sup>, allgemein gezeigt, daß sie durch Jod in Dijodide überführbar sind. Die von Liebermann angewandte Methode, das in Schwefelkohlenstoff gelöste Jod-Säure-Gemisch unter Zusatz von etwas Eisenjodür zu belichten, erfordert aber infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit zu viel Zeit und führt schwer zur Gewinnung größerer Mengen der Dijodide. Neuerdings haben nun Arnaud und Posternak<sup>3)</sup> ein besseres Verfahren angegeben, um Jod leicht und rasch an Behenolsäure und Stearolsäure zu addieren, indem sie die Lösung dieser Säure in der 2—3-fachen Menge Eisessig mit der berechneten Menge Jod kurze Zeit warm digerieren.

Nachdem Goldsobel<sup>4)</sup> vor längerer Zeit im diesseitigen Laboratorium die Konstitutionsformel der Ricin-stearolsäure zu



festgestellt hat, veranlaßte mich Herr Geheimrat C. Liebermann, die noch fehlende Bestätigung der dreifachen Bindung mittels des noch nicht dargestellten Dijod-Additionsproduktes zu versuchen. Im Folgenden ist das so erhaltene Ricin-stearolsäure-dijodid sowie einige Derivate der Ricin-stearolsäure beschrieben.

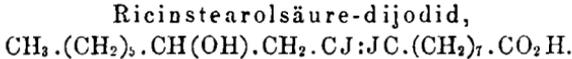
<sup>1)</sup> B. 24, 2588 und 4112 [1891].

<sup>2)</sup> B. 24, 4118 [1891].

<sup>3)</sup> C. r. 149, 220 [1909].

<sup>4)</sup> B. 27, 3121 [1894].

Das oben angegebene Verfahren von Liebermann und Sachse lieferte anfänglich schmierige, dunkel gefärbte Produkte von wechselndem Jodgehalt, wenn die Lösung von Jod und Ricinstearolsäure in Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Essigsäure auch nur kurze Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde. Erst beim Arbeiten im Dunkeln, unter Zusatz von sehr wenig Eisenjodür, gelang die Addition von Jod glatter.



Ricinstearolsäure wird mit der berechneten Menge Jod in 20 Tln. Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Zusatz von 1% scharf getrocknetem Eisenjodür zwei Monate lang im Dunkeln stehen gelassen. Man filtriert und verdampft den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende, bald erstarrende Öl wird aus verdünntem Alkohol in der Kälte umkristallisiert.

Kurze weiße Nadelchen vom Schmp. 62°. Die Ausbeute betrug 50–60% der theoretischen.

0.2026 g Sbst.: 0.2940 g  $\text{CO}_2$ , 0.1110 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1530 g Sbst.: 0.1310 g AgJ. — 0.3935 g Sbst.: 7.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{J}_2$ . Ber. C 39.27, H 5.82, J 46.18, NaOH 7.27 (für 1 Mol. NaOH).  
 Gef. » 39.57, » 6.08, » 46.32, » 7.12.

Ich versuchte nun, nach der Methode von Arnaud und Posternak zum Dijodid der Ricinstearolsäure zu gelangen, erhielt aber anfänglich in allen Fällen dunkel gefärbte, nicht zum Krystallisieren zu bringende Öle. Es stellte sich heraus, daß in Eisessiglösung bereits bei Wasserbadtemperatur die Oxygruppe der Ricinstearolsäure acetyliert wird und daß weiterhin, wie Rubinsky<sup>1)</sup> es für die Ricinusöl-säure des näheren nachgewiesen hat, unter der kondensierenden Wirkung des Eisessigs ölige Polymerisationsprodukte der Ricinstearolsäure entstehen, die beim Eingießen in heißes Wasser Verschmierung herbeiführen. Durch Kochen mit Alkali läßt sich zwar die entstandene Acetylverbindung und ebenso die gebildeten Polymerisationsprodukte verseifen, aber zugleich wird auch das Jod wieder herausgenommen und man gelangt zum Ausgangskörper zurück. Ich kam aber zum Ziele, indem ich das ausgefallene schwarz gefärbte Öl mit verdünnter wäßriger Sodalösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade der Verseifung unterwarf. Hierbei wird kein Jod abgespalten.

4 g Ricinstearolsäure werden in 10 g Eisessig gelöst und 3.5 g Jod zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird kurze Zeit auf 70–80° erwärmt und nach dem Entfärben mit wenig wäßriger schwefliger Säure das Ganze in viel heißes

<sup>1)</sup> Diss., Leipzig 1912, S. 24.

Wasser eingegossen. Das zu Boden sinkende dunkel gefärbte Öl wird vom Überstehenden dekantiert und mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen, um alle Essigsäure zu entfernen. Man löst nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade in einer Lösung von 8 g krystallisierter Soda in 250 g Wasser. Ist die Flüssigkeit klar geworden, so wird die gebildete Natronseife des Ricinstearolsäure-dijodids mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das ausfallende hellgelbe Öl erstarrt nach längerem Stehen und wird nach dem Absaugen auf Ton aus verdünntem Alkohol oder hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Die Ausbeute ist befriedigend, etwa 80% der Theorie. Die gebildeten weißen Nadeln zeigen den Schmp. 62°.

0.2002 g Sbst.: 0.2875 g CO<sub>2</sub>, 0.1052 g H<sub>2</sub>O. — 0.1832 g Sbst.: 0.1565 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 39.27, H 5.82, J 46.18.

Gef. » 39.18, » 6.02, » 46.23.

Durch später angestellte Versuche fand ich dann, daß die durch Acetylierung und Kondensation hervorgerufene Verschmierung des in Eisessig gelösten Jod-Säuregemisches vermieden werden kann, wenn die dabei notwendige Erwärmung nicht über 40° getrieben wird. Man gelangt dann, nach dem Entfärben mit wenig schwelliger Säure und Eingießen in viel heißes Wasser, zu einem rasch erstarrenden Öl, das sich nach dem Umkrystallisieren aus hochsiedendem Ligroin als reines Ricinstearolsäure-dijodid erweist. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1950 g Sbst.: 0.2834 g CO<sub>2</sub>, 0.1055 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831 g Sbst.: 0.1570 g AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 39.27, H 5.82, J 46.18.

Gef. » 39.63, » 6.01, » 46.32.

Diese glatte Bildungsweise des Dijod-Additionsproduktes veranlaßte mich zu versuchen, ob die Reaktion etwa bereits bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. Dies geschieht auch in glattester Weise. Man löst zu diesem Ende die Ricinstearolsäure in Eisessig, setzt die molekulare Menge Jod zu und läßt unter öfterem Umschütteln ca. 10 Stunden stehen. Das so gebildete Dijodid wird dann, wie oben angegeben, weiter isoliert.

Ricinstearolsäure-dijodid ist eine gut krystallisierende Substanz, die im trocknen wie im gelösten Zustande durchaus lichtbeständig ist. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer in niedrig siedendem Ligroin, in dem es schwer löslich ist. Durch verdünnte kochende Kalilauge wird leicht das Jod fortgenommen. Verdünnte Permanganatlösung bewirkt bereits in der Kälte Oxydation. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt bei 130—140° Bräunung, bei 175° Zersetzung ein.

Natriumsalz, krystallisiert aus Wasser in weißen Nadelchen.

0.2711 g Sbst.: 0.0338 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>Na. Ber. Na 4.02. Gef. Na 4.04.

Bariumsalz, lange weiße, seidenglanzende Nadeln aus verdünntem Alkohol.

0.2714 g Sbst.: 0.0506 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 11.15. Gef. Ba 11.11.

Quecksilbersalz, aus der Lösung des Ammoniums Salzes der Säure durch Fällen mit Quecksilberchlorid erhalten. Lichtbeständiger, hellgelber, feinpulveriger Niederschlag.

Methylester, C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>J<sub>2</sub>(OH).CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, dargestellt aus der methylalkoholischen Lösung der Säure durch Sättigen mit Salzsäure-Gas in der Kälte und längeres Stehenlassen. Schwach gelb gefärbtes Öl, leicht löslich in Äther und Alkohol. Zersetzt sich bei 150°.

0.1801 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 43.79. Gef. J 43.58.

Zur Gewinnung größerer Mengen Ricin-stearolsäure verfährt man unter teilweiser Benutzung der Angaben von Mangold<sup>1)</sup> und Hoffmann-La Roche<sup>2)</sup> zweckmäßig so, daß man zu 1 kg Ricinusöl, in 1/2 l Alkohol gelöst, langsam 540 g Brom fließen läßt. Dann wird mit einer Lösung von 1.2 kg Kali in 0.8 l Wasser 10 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das sich abscheidende Öl erstarrt rasch und wird nach dem Absaugen auf Ton aus niedrigsiedendem Ligroin umkrystallisiert. Perlmutterglänzende, weiße Nadeln vom richtigen Schmp. 51°.

0.4448 g Sbst.: 15.08 ccm 1/10-n. KOH. — 0.6275 g Sbst.: 21.16 ccm 1/10-n. KOH.

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Ber. KOH 18.92 (für 1 Mol. KOH). Gef. KOH 18.97, 18.88.

Beim Umkrystallisieren der Ricin-stearolsäure aus Ligroin bleibt eine geringe Menge einer in letzterem unlöslichen Substanz zurück, die, mit Äther aufgenommen, sich als eine Trioxy-stearinsäure, CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.(CH.OH)<sub>2</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H, vom Schmp. 110—111° erwies. Sie ist mit der von Hazura und Grüssner<sup>3)</sup> durch Oxydation von Ricinolsäure erhaltenen α-Isotrioxystearinsäure identisch.

0.1564 g Sbst.: 0.3726 g CO<sub>2</sub>, 0.1569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1444 g Sbst.: 4.30 ccm 1/10-n. KOH; 0.2176 g Sbst. in 18.8 g Eisessig: t—t' = 0.150°.

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.06, H 10.84, KOH 16.86 (für 1 Mol.), M. 332.

Gef. > 64.96, > 11.12, > 16.68, > 301.

Nach meinen Versuchen siedet Ricin-stearolsäure unzersetzt bei 260° im Vakuum von 10 mm. Das Destillat erstarrt rasch zu weißen Nadeln, die aus Ligroin umkrystallisiert den richtigen Schmp. 51° zeigen.

0.3410 g Sbst.: 11.65 ccm 1/10-n. KOH.

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Ber. KOH 18.92 (für 1 Mol. KOH). Gef. KOH 19.12.

<sup>1)</sup> M. 15, 314 [1894]. <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 243582 [1912]. <sup>3)</sup> M. 9, 477 [1888].

In einem Präparat von gereinigter Ricinusölsäure, das sich seit etwa 20 Jahren in der Sammlung des diesseitigen Laboratoriums befand und das ich zu den folgenden Versuchen mit benutzt habe, fand sich jetzt ein weißer Bodensatz (2—3 %) vor. Von der Ricinusölsäure abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert, wurde er in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 140—141° erhalten. In Alkohol, Äther, Eisessig war er leicht löslich. Er zeigte die Eigenschaften einer gesättigten Verbindung und erwies sich als eine:

Dioxy-stearinsäure,  $C_{17}H_{33} \cdot (OH)_2 \cdot CO_2H$ .

0.1529 g Sbst.: 0.3819 g  $CO_2$ , 0.1591 g  $H_2O$ . — 0.1586 g Sbst.: 5.05 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH.

$C_{18}H_{36}O_4$ . Ber. C 68.35, H 11.39, KOH 17.72 (f. 1 Mol. KOH).

Gef. » 68.15, » 11.51, » 17.65.

Die Säure ist wohl durch etwas Feuchtigkeit, welche die Substanz in der langen Reihe von Jahren in der nicht ganz verschlossenen Flasche aus der Luft angezogen hat, aus der Ricinusölsäure durch Anlagerung von Wasser an die Kohlenstoffdoppelbindung entstanden. Sie ist höchstwahrscheinlich mit der von Juillard<sup>1)</sup> und Meyer<sup>2)</sup> im rohen Ricinusöl gefundenen Dioxy-stearinsäure identisch.

Für die Ricinusölsäure hat Krafft<sup>3)</sup> und für die isomere Ricin-elaidinsäure hat Mangold<sup>4)</sup> angegeben, daß sie bei der Destillation im Vakuum (unter 15 mm Druck) je eine neue Säure von der Zusammensetzung  $C_{18}H_{32}O_2$  liefern. Da nun, wie oben gezeigt wurde, Ricin-stearolsäure im Vakuum unzersetzt siedet, so wiederholte ich die Versuche von Krafft und von Mangold, aber in beiden Fällen mit dem Erfolge, daß bei der Destillation keinerlei Zersetzung von Ricinusölsäure und Ricin-elaidinsäure stattfindet.

Ricinusölsäure siedet bei 10 mm Druck unzersetzt bei 226—228°, erst unter einem Druck von 60 mm tritt teilweise Zersetzung ein. Das bei gewöhnlicher Temperatur ölige Destillat erstarrt beim Abkühlen zu farblosen, bei Zimmertemperatur schmelzenden Krystallen. Wie die Analyse zeigt, besitzt es noch die Zusammensetzung der Ricinusölsäure.

0.2100 g Sbst.: 0.5643 g  $CO_2$ , 0.2170 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{34}O_2$ . Ber. C 72.48, H 11.41.

Gef. » 73.27, » 11.47,

während sich für  $C_{18}H_{32}O_2$ . » 77.14, » 11.40 berechnen würde.

Bariumsalz, körnige Krystalle aus Alkohol.

0.3040 g Sbst.: 0.0970 g  $BaSO_4$ .

$(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$ . Ber. Ba 18.86. Gef. Ba 18.76.

<sup>1)</sup> Bl. [3] 13, 23b.

<sup>2)</sup> Ar. 235, 185.

<sup>3)</sup> B. 21, 2735 [1838].

<sup>4)</sup> M. 15, 308 [1844].

Nach Krafft dargestellte Ricin-elaidinsäure siedet unter 10 mm Druck unzersetzt bei 240—242°. Das Destillat erstarrt rasch zu einer weißen festen Masse, die aus leichtsiedendem Ligroin in weißen Nadeln vom Schmp. 51—52° krystallisiert, welche, wie die Analyse zeigt, noch die Zusammensetzung der Ricin-elaidinsäure besitzen.

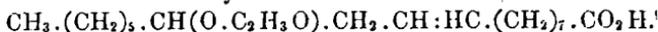
0.2006 g Sbst.: 0.5315 g CO<sub>2</sub>, 0.2034 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.48, H 11.41.

Gef. » 72.26, » 11.26.

Die Destillation der Ricinus-ölsäure und Ricin-elaidinsäure habe ich mehrfach wiederholt, wobei ich sogar verschiedentlich den Druck bis zur deutlichen Zersetzung (bei ca. 60 mm) ansteigen ließ. Ich habe aber immer nur flüssige Spaltungsprodukte, aber nie eine krystallisierte Säure C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> erhalten. Hiernach steht es unzweifelhaft fest, daß sich Ricinus-ölsäure und Ricin-elaidinsäure im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Welche Ursache Krafft und Mangold zu ihren abweichenden Resultaten geführt hat, die sie durch Analysen wohlbelegt haben, ist mir nicht gelungen zu ermitteln.

#### Acetyl-ricinelaidsäure,



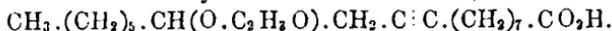
4 g Ricin-elaidinsäure werden mit 10 g Essigsäureanhydrid während einer Stunde im Ölbad auf 150° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit absolutem Alkohol filtriert man in eine Glasschale und dampft auf dem Wasserbade wiederholt mit absolutem Alkohol ein, bis ein Tropfen des Rückstandes, mit wenig Wasser angerieben, keine saure Reaktion mehr zeigt. Dies ist ein Zeichen, daß alle Essigsäure als Ester verjagt ist, da die Acetyl-ricinelaidsäure wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht sauer reagiert. Es bleibt ein hellgelbes, zähes Öl zurück, das nicht zum Erstarren zu bringen ist. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Im Luftbad bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

0.1770 g Sbst.: 0.4565 g CO<sub>2</sub>, 0.1700 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.58, H 10.59.

Gef. » 70.34, » 11.11.

#### Acetyl-ricinstearolsäure,



Darstellung wie unter Acetyl-ricinelaidsäure angegeben. Hellgelbes, zähes Öl, das auch in der Kälte nicht erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Im Luftbad bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

0.1679 g Sbst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.1540 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.00, H 10.07.

Gef. » 70.42, » 10.18.

Es wurden ferner einige Ester und Fette der Ricinstearolsäure dargestellt. Die letzteren sind ausnahmslos von öligter Beschaffenheit, im Gegensatz zu den gut krystallisierenden Glyceriden der Stearolsäure<sup>1)</sup>.

**Ricinstearolsäure-methylester,**  
 $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3.$

Erhalten durch mehrstündiges Kochen der methylalkoholischen, 3% Salzsäure enthaltenden Lösung der Ricinstearolsäure. Farbloses Öl von schwachem Geruche. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Siedet unzersetzt bei 225° unter einem Druck von 12 mm. — Der Ester wird ebenfalls leicht erhalten durch längeres Schütteln der stark alkalischen Lösung der Ricinstearolsäure mit Dimethylsulfat. Spez. Gew. 0.9389.

0.2284 g Subst.: 0.6133 g CO<sub>2</sub>, 0.2284 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.52, H 10.97.

Gef. » 73.39, » 11.12.

Ricinstearolsäure-äthylester. Farbloses Öl von esterartigem Geruche, das sich beim Stehen braun färbt und dann ranzig riecht. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Siedet unzersetzt bei 230°/12 mm. — Spez. Gew. 0.9371.

0.1880 g Subst.: 0.5085 g CO<sub>2</sub>, 0.1905 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.07, H 11.11.

Gef. » 73.80, » 11.26.

**Monoricinstearol-glycerin,**  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH}).$

Ein Gemenge von 1 g α-Monochlorhydrin und 3.3 g fein gepulvertem, scharf getrocknetem ricinstearolsaurem Natrium wurde 6 Stunden im Ölbad unter Einleiten eines Kohlensäure-Stromes auf 150° erhitzt. Dann in Äther aufgenommen, filtriert und mehrmals mit 3-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird getrocknet und der Äther verdampft. Monoricinstearol-glycerin bleibt als schwach gelb gefärbtes, zähes, nicht erstarrendes chlorfreies Öl zurück. Leicht löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. — Bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

0.1830 g Subst.: 0.4557 g CO<sub>2</sub>, 0.1719 g H<sub>2</sub>O. — 0.3812 g Subst.: 10.32 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 68.11, H 10.26, Verseifungszahl 151.4.

Gef. » 67.93, » 10.44, » 151.6.

**Triricinstearol-glycerin,**  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ ————— CH ————— CH}_2 \\ \text{Ö} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_{31} \text{O}_2 \quad \text{Ö} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_{31} \text{O}_2 \quad \text{Ö} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_{31} \text{O}_2 \end{array}$

Ein Gemenge von 1.9 g Trichlorhydrin und 13 g trockenem, fein gepulvertem Natrium-ricinstearolat wird im Einschlußrohr zehn Stunden

<sup>1)</sup> Quensell, B. 42, 2440 [1909].

auf 190–200° erhitzt. Die zusammengeschmolzene Masse wird mit Äther extrahiert, filtriert und die ätherische Lösung wiederholt mit 3-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt das Trifett als sehr zähflüssiges, nicht erstarrendes, gelb gefärbtes chlorfreies Öl zurück. Leicht löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Bei 105° bis zur Konstanz getrocknet.

0.1731 g Sbst.: 0.4672 g CO<sub>2</sub>, 0.1667 g H<sub>2</sub>O. — 0.3585 g Sbst.: 11.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

C<sub>57</sub>H<sub>93</sub>O<sub>9</sub> Ber. C 73.86, H 10.6, Verseifungszahl 181.4.  
Gef. » 73.62, » 10.70, » 182.7.

Wird die Oxygruppe in der Ricinestearolsäure durch Halogen (mittels Phosphorpentachlorid) ersetzt, so gelangt man zu einer Monochlor-stearolsäure, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Cl.

Monochlor-stearolsäure, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CHCl.CH<sub>2</sub>.C:C(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H.

4 g Ricinestearolsäure werden unter Eiskühlung mit 6.5 g Phosphorpentachlorid versetzt. Die unter starker Salzsäureentwicklung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und das Ganze in Eiswasser gegossen, um das entstandene Monochlor-stearolsäurechlorid in die entsprechende Säure überzuführen. Man nimmt mit wenig Äther auf, schüttelt gut mit Wasser aus, filtriert und trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt die Monochlor-stearolsäure als schwach gelb gefärbtes, zähes, nicht erstarrendes Öl zurück. Löslich in den meisten gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Säure destilliert, auch im Vakuum, nur unter Zersetzung.

0.1764 g Sbst.: 0.4425 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O. — 0.2484 g Sbst.: 0.1202 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 68.57, H 9.84, Cl 11.38.  
Gef. » 68.42, » 10.01, » 11.86.

Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

### 267. A. Gutbier: Über die Alkali-Hexabromo-osmeate.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. Juni 1913.)

Um im Anschluß an meine früheren Arbeiten<sup>1)</sup> auch die Hexabromosalze des Osmiums kennen zu lernen und einer systematischen Untersuchung unterziehen zu können, habe ich durch die HHrn. N. Pfanner<sup>2)</sup>, O. Edelhäuser<sup>3)</sup> und L. Mehler eingehende

<sup>1)</sup> B. 42, 4239 [1909]; 43, 3234 [1910]; 44, 308 [1911].

<sup>2)</sup> Dissert., Erlangen 1912.

<sup>3)</sup> Dissert., Erlangen 1912.