**Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium
von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.**

37. Zur Geschichte der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs;

von

Michael, Constantin und Alexander Saytzeff.

Vor einigen Jahren stellte einer von uns¹⁾ Oxystearinsäure durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodstearinsäure dar, welche letztere ihrerseits durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dioxystearinsäure gewonnen worden war. Da wir nun die Absicht hatten, die Eigenschaften der oben erwähnten Oxystearinsäure mit den Eigenschaften derjenigen Säuren, die von gleicher Zusammensetzung, aber anderer Abstammung sind, zu vergleichen, so wandten wir uns zunächst der Darstellung und Untersuchung der bereits längst bekannten Oxystearinsäure zu, welche von E. Fremy durch Einwirkung conc. Schwefelsäure auf Oelsäure gewonnen und unter dem Namen „Hydromargaritinsäure“ von ihm beschrieben worden ist.²⁾ Die vergleichenden Untersuchungen dieser letzteren Säure waren von uns bereits vor längerer Zeit beendet worden; da wir aber bei der Bereitung der Oxystearinsäure nach der Fremy'schen Methode auf eine Reihe von Produkten stiessen, die voraussichtlich in nahem genetischen Zusammenhange mit dieser Säure standen und wir uns unwillkürlich für eine nähere Untersuchung derselben interessirten, so haben wir auch die Mittheilung der bereits erlangten Resultate bis zur Vollendung unserer ganzen Arbeit aufgeschoben. Nun ist aber eine Arbeit von A. Th. Ssabanjeff über denselben Gegenstand erschienen³⁾, und dies veranlasste uns, von unserer ursprünglichen Absicht abzustehen

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] **33**, 310.

²⁾ Ann. Chem. **33**, 15.

³⁾ Ber. **19**, 239, R. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. **18**, 35 u. 37.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. **35**.

und bereits jetzt schon den ersten Theil unserer Untersuchungen zu veröffentlichen, ohne die Vollendung der ganzen Arbeit in der vorgezeichneten Richtung abzuwarten.

Darstellung und Untersuchung der Oxystearinsäure von Fremy. Die Wirkung der Schwefelsäure auf Oelsäure oder richtiger gesagt, auf ihr Glycerid, welches in dem Oliven- und Mandelöl enthalten ist, wurde zuerst genauer von Fremy im Jahre 1836 studirt.¹⁾ Obgleich nun seit dem Erscheinen der Arbeit dieses Gelehrten bereits 50 Jahre verflossen, ist bis in die Neuzeit durch die Arbeiten der späteren Chemiker auf diesem Gebiete der Wissenschaft doch wenig Neues geliefert worden, das unsere Kenntnisse über den Chemismus dieser Reaction erweitert hätte. Ja, von den, nach Fremy arbeitenden Chemikern sind zeitweilig sogar solche Beobachtungen veröffentlicht worden, welche nicht nur nicht die Sache vorwärts gerückt haben, sondern sogar noch die klare und völlig richtige Vorstellung über den Chemismus der Reaction, welche man bei Benutzung der Fremy'schen Angaben gewinnen konnte, sehr zu verdunkeln im Stande waren. Es ist natürlich, dass nach dem damaligen Stande der theoretischen Kenntnisse und der Untersuchungsmethoden zu der Zeit, als Fremy arbeitete, es nicht zu erwarten war, dass es letzterem gelinge werde, solche zu liefern, die alle chemischen, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure vor sich gehenden Processe erläutern konnten; dessen ungeachtet konnte man doch, gestützt auf seine Arbeit, zu einer völlig richtigen Schlussfolgerung über den Gang eines der Hauptprocesse bei der Reaction gelangen. Wenn man nämlich die Arbeit von Fremy aufmerksam studirt und die von ihm erhaltenen Resultate in unsere gegenwärtige chemische Sprache übersetzt, so ist es nicht schwierig, zu erkennen, dass er nicht nur die Hydromargaritinsäure in solch reinem Zustande erhielt, wie die folgenden Forscher sie nicht unter den Händen gehabt haben, sondern auch, dass es ihm gelungen ist, vollkommen genau die Zusammensetzung dieser

---

¹⁾ Ann. Chem. 19, 296; 20, 50; 33, 10.

Säure, als Oxystearinsäure, zu bestimmen. Dieses Hauptresultat der Fremy'schen Arbeit erlaubt es auch anzuerkennen, dass bei der aufeinander folgenden Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Oelsäure eine ganz ähnliche Hydratation vor sich geht, wie zum Beispiel bei analogen Verhältnissen sich Aethylen hydratirt, wenn es in Aethylalkohol übergeht.

Ungeachtet dieser hervorragenden Bedeutung der Fremy'schen Untersuchungen, blieben die Resultate seiner Arbeit bis zur allerletzten Zeit fast der Vergessenheit anheim gegeben. Die neuesten, sogar sehr ausführlichen Lehrbücher der organischen Chemie übergehen dieselbe mit Stillschweigen; die Chemiker aber, die dasselbe Thema, bis zur Zeit der Untersuchungen von Ssabanejeff, bearbeiteten, haben auf die Forschungen des bekannten französischen Gelehrten nicht die nöthige Aufmerksamkeit verwandt. Wir sind fest davon überzeugt, dass, wenn die erwähnten Chemiker, wie nöthig, die Arbeiten von Fremy gehörig durchstudirt hätten und bei ihren Untersuchungen sich von den darin mitgetheilten Beobachtungen hätten leiten lassen, sie entschieden nicht in die groben Fehler verfallen wären, welche hin und wieder in ihren Mittheilungen vorkommen, und welche nicht nur zu falschen, sondern auch zu theoretisch ganz unmöglichen Schlussfolgerungen über den Gang der besprochenen Reaction geführt haben. In der That, wie kann man nach genauer Bekanntschaft mit den Fremy'schen Arbeiten und nach Vergleichung derselben mit den eigenen Untersuchungen zu der Folgerung gelangen, dass bei der aufeinander folgenden Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser auf Oelsäure sich Stearinsäure und Oxyölsäure bilden, wie es A. Müller-Jacobs¹⁾ annahm, oder dass bei dieser Reaction nur Oxyölsäure gewonnen wird, wie L. Liechti und W. Suida²⁾ glaubten, oder endlich, dass unter den Bedingungen der genannten Reaction die Oelsäure unverändert verbleibt, wie P. Lukianoff³⁾ angenommen. Zwar haben die drei ersten

¹⁾ Ber. 15, 548.

²⁾ Das. 16, 2453.

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 16, 391 u. 405.

Chemiker¹⁾ in ihren späteren Publicationen ihre anfängliche Meinung als irrig zurückgenommen und die Bildung von Oxystearinsäure bei der Reaction anerkannt, aber sie haben zur Begründung und Bestätigung dieser ihrer Annahme leider solche experimentelle Angaben angeführt, die sehr vieles zu wünschen übrig lassen.

In Hinsicht auf das eben Gesagte konnte das Erscheinen der Arbeit von Ssabanejeff nur willkommen sein, da derselbe es sich zur Aufgabe gestellt hatte, den wirklichen Sinn der Reaction von Schwefelsäure auf Oelsäure durch gründliche Untersuchungen ausführlich zu erläutern. — Ungeachtet dessen wird, wie es uns scheint, die Veröffentlichung auch unserer, zwar in der Publication etwas verspäteten Untersuchungsergebnisse dennoch keinen unnützen Ballast in der chemischen Literatur abgeben, da es uns gelungen ist, in gewissen Richtungen mehr experimentelle Data zu sammeln, als in der Arbeit von Ssabanejeff mitgeteilt worden, ebenso auch deshalb, weil unsere Beobachtungen nicht immer mit den Angaben der genannten Chemiker übereinstimmen.

Die zu unseren Untersuchungen dienende Oelsäure wurde durch Verseifung von Mandelöl gewonnen und in bekannter Weise als Bleisalz gereinigt. Die von uns benutzten Methoden der Bearbeitung der Oelsäure mit Schwefelsäure und der nachfolgenden Bearbeitung der Reactionsprodukte mit Wasser unterscheiden sich wenig von denjenigen, die von den früheren Forschern angewandt worden sind.

Die Oelsäure wurde in eine flache Schale gegossen und mittelst Schnee zum Erstarren gebracht; darauf wurde zu derselben nach und nach Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren mit einem Thermometer hinzugefügt, wobei man beobachtete, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 35° stieg. Es wurden zur Reaction von uns gewöhnlich auf einmal 100 Grm. Oelsäure und 35 Grm. Schwefelsäure von 66° Baumé genommen. Nach Hinzufügen aller zur Reaction bestimmten Schwefelsäure wurde das Gemisch gegen 20 Stunden an einem kalten Orte, an welchem die

---

¹⁾ Polyt. Journ. 254, 302, 350.

Temperatur unter 0° erhalten wurde, aufbewahrt und danach das Produkt mit Wasser zerlegt. Da zur Gewinnung der Oxystearinsäure durchaus nicht nothwendig ist, die Produkte vor der Zerlegung durch Wasser in Aether zu lösen, wie es nämlich einige Forscher, die damit andere Ziele verfolgten, gethan, so wurden die Produkte direct mit Wasser behandelt. Zu letzterem Zwecke wurde das Gemisch in ein doppeltes Volum eishaltigen Wassers gegossen, unter scharfem Umrühren mit einem Stabe, damit während der Zerlegung die Temperatur nicht allzu hoch steigen könne, denn andernfalls wird eine, wensschon nicht bedeutende Entwicklung von SO_2 bemerkt. Auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich nach einiger Zeit eine braune Fettschicht, während die unter derselben sich befindende wässrige Flüssigkeit sich völlig klärt. Die Fettschicht wird von der Säurelösung getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung so lange eingekocht, bis die Menge der obenaufschwimmenden Fettschicht nicht mehr zunimmt und bis das unter derselben befindliche Wasser nicht ganz klar geworden ist. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt die ausgeschiedene Fettschicht zu einer körnigkrystallinischen Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren eben die Oxystearinsäure gewonnen wird. Im Interesse einer grossen Ausbeute von Oxystearinsäure ist es von Nutzen, die feste Masse vor dem Umkrystallisiren mit weingeistiger Kalilösung zu bearbeiten, wonach die Quantität der Oxystearinsäure in den Produkten um ein Bedeutendes steigt, auf Kosten einer Zerlegung der Anhydride dieser Säure, die immer in grösseren oder geringeren Mengen bei der Reaction gebildet werden. Zu einer vollständigeren Zersetzung dieser anhydridischen Körper muss die angegebene Behandlung mit Aetzkali in einer zugeschmolzenen Röhre unter Erwärmen bis auf 150° (während einiger Stunden) ausgeführt werden. Nach dem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt und die Kaliseife durch siedende Schwefelsäure zerlegt. Die nach Bearbeitung mit Aetzkali erhaltenen Fettsäuren erstarren bei gewöhnlicher Temperatur zu einer trockeneren und festeren Masse, als wenn sie ohne diese Operation gewonnen werden.

In seiner Mittheilung erwähnt Ssabanejeff, dass man die Bearbeitung der Produkte mit Wasser entweder sogleich, sobald nur die reagirende Masse ein gleichförmiges Aussehen erhalten, vornehmen kann, oder aber auch nach Stehenlassen der Masse in Zimmertemperatur während 24 Stunden, ja sogar noch nach einigen Wochen; die Natur der Produkte sei nicht abhängig von der Zeit der Bearbeitung mit Wasser. Diese Annahme entspricht aber nicht der Wirklichkeit. Ein längeres Aufbewahren der Mischung vor dem Zerlegen mit Wasser, sei es bei Zimmertemperatur oder auch in der Kälte, kann den Gehalt an Oxystearinsäure in den Produkten sogar bis auf Null erniedrigen. Der Grund hiervon ist klar, schon aus Obengesagtem, doch werden, weiter unten, noch einzelne Versuche beschrieben werden, die beweisen, dass die Oxystearinsäure fähig ist, durch Einwirkung von Schwefelsäure in anhydridische Körper überzugehen.

Die Gewinnung der Oxystearinsäure aus der erstarrten Fettschicht wird durch Umkrystallisiren der letzteren aus Aether und Alkohol bewirkt. Dieses feste Produkt wird getrocknet, geschmolzen und darauf mit ungefähr dem dreifachen Volum Aether übergossen. Beim Aufbewahren der Aetherlösung an einem recht kalten Orte scheidet sich der grösste Theil der Oxystearinsäure als Niederschlag ab. Dieser Niederschlag wird nochmals aus Aether, dann aus Alkohol und zuletzt noch etliche Male aus Aether umkrystallisirt, und zwar wird letzteres so lange wiederholt, bis das Präparat den Schmelz- und Erstarrungspunkt der reinen Oxystearinsäure erreicht hat (bei der Bestimmung in Capillaren 83° — 85° für den Schmelzpunkt und 68° — 65° für den Erstarrungspunkt).

Wir legen besonderen Werth auf dieses letztere wiederholte Umkrystallisiren aus Aetherlösung, da durch Umkrystallisiren nur aus Weingeist, wenn auch diese Operation mehrmals wiederholt worden, es uns nicht gelungen ist, völlig reine Oxystearinsäure zu gewinnen. Gewöhnlich gelingt es durch Umkrystallisiren nur aus weingeistiger Lösung den Schmelzpunkt der Oxystearinsäure höchstens bis auf 80° zu heben und solch ein Präparat giebt bei der Analyse mehr

Kohlenstoff, als die Theorie verlangt. Wir können nicht recht begreifen, weshalb Ssabanejeff den Schmelzpunkt seines Präparates nicht höher als bis auf 79° zu bringen vermochte, obwohl er doch zum Umkrystallisiren desselben auch Aether benutzt hat. Nach unseren Beobachtungen liegt der Erstarrungspunkt des Präparates gleich dem von Ssabanejeff angegebenen Schmelzpunkte, nicht höher als 68° und dieser Umstand spricht ebenfalls nicht zu Gunsten der Reinheit derjenigen Oxystearinsäure, welche letzterer Chemiker unter Händen gehabt, da auch Fremy schon für die Hydromargaritinsäure eine Erstarrungstemperatur von 68° beobachtet hat. Ssabanejeff giebt der Hydromargaritinsäure einen Schmelzpunkt von 68° , doch ist dieses eben nicht richtig. Fremy, obgleich er für seine Säure einen Schmelzpunkt von 68° angiebt, hat doch in seiner Abhandlung dieses so erläutert: „zur Bestimmung meiner Schmelzpunkte nehme ich den Augenblick, wo der Körper aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht,“ d. h. den Erstarrungspunkt.

Die reine Oxystearinsäure krystallisirt aus weingeistiger Lösung in Form sechsseitiger, dachziegelförmig angeordneter Täfelchen; aus warmer Aetherlösung scheidet sie sich aber als feines Krystallmehl ab. In Alkohol löst sie sich leichter als in Aether, und in beiden Fällen wird die Löslichkeit durch Erwärmen bedeutend erhöht. 100 Theile einer alkoholischen Lösung enthalten 8,78 Thle. Oxystearinsäure bei 20° ; während bei derselben Temperatur 100 Thle. einer Aetherlösung nur 2,3 Theile enthalten. (Der zu den Löslichkeitsbestimmungen gebrauchte Alkohol hatte eine Stärke von $99\frac{1}{2}^{\circ}$ nach Tralles). Die von uns erhaltenen Zahlen für die Löslichkeit der Oxystearinsäure in Alkohol und Aether sind fast um das Doppelte niedriger, als die von Ssabanejeff angegebenen. Diese Verschiedenheit muss nach unserer Meinung durch die Unreinheit des Präparates erklärt werden, welches letzterer Chemiker untersucht hat, da wir bei Löslichkeitsbestimmungen nicht besonders reiner Präparate bedeutend höhere, als die oben angegebenen Zahlen beobachtet haben. Der Schmelzpunkt der Oxystearinsäure liegt bei

376 Michael, Constantin u. Alex. Saytzeff: Z. Gesch.

83°—85°, der Erstarrungspunkt aber bei 65°—68°. In einer Aetherlösung verbindet die Oxystearinsäure sich nicht mit Brom, was dieselbe als gesättigte Verbindung charakterisirt. Die Analysen wurden mit Präparaten dreier verschiedener Darstellungen ausgeführt:

1. 0,1810 Grm. der Substanz gaben 0,4740 Grm. CO₂ und 0,1945 Grm. H₂O.
2. 0,1485 Grm. der Substanz gaben 0,3910 Grm. CO₂ und 0,1630 Grm. H₂O.
3. 0,2850 Grm. der Substanz gaben 0,7510 Grm. CO₂ und 0,3080 Grm. H₂O.

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	C ₁₈ H ₃₆ O ₃
C	71,42	71,81	71,86	72,00
H	11,94	12,19	12,01	12,00

Zur weiteren Controle der Zusammensetzung der zu untersuchenden Säure wurden einige ihrer Salze bereitet und analysirt, und zwar folgende:

Das Natronsalz C₁₈H₃₅NaO₃ wurde durch Neutralisation der weingeistigen Säurelösung mit Na₂CO₃ erhalten und durch Umkrystallisiren aus weingeistiger Lösung gereinigt. Dieses Salz scheidet sich aus heisser Alkohollösung in warzenförmigen Krystallen ab und enthält kein Krystallwasser.

1. 0,5380 Grm. des Salzes gaben 0,1165 Grm. Na₂SO₄.
2. 0,5015 Grm. des Salzes gaben 0,1075 Grm. Na₂SO₄.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	C ₁₈ H ₃₅ NaO ₃
Na	7,01	6,95	7,14.

Das Kalksalz (C₁₈H₃₅O₃)₂Ca + H₂O wird gewonnen durch Fälln einer mit Wasser versetzten weingeistigen Natronsalzlösung mit CaCl₂. Dieses Salz enthielt ein Molekül Wasser, was aus folgender Analyse ersichtlich ist:

1. 0,4865 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0135 Grm. Wasser.
2. 0,4730 Grm. trocknen Salzes gaben 0,0985 Grm. CaSO₄.
3. 0,3800 Grm. trocknen Salzes gaben 0,0765 Grm. CaSO₄.

der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs. 377

Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	
				$(C_{18}H_{35}O_3)_2Ca + H_2O; (C_{18}H_{35}O_3)_2Ca$
H ₂ O	2,77	—	—	2,75
Ca	—	6,13	5,92	6,27

Das Barytsalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ba$ wird ähnlich dem Kalksalze dargestellt, enthält kein Krystallwasser:

1. 0,4030 Grm. des Salzes gaben 0,1260 Grm. BaSO₄.
2. 0,4225 Grm. des Salzes gaben 0,1335 Grm. BaSO₄.

Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	(C ₁₈ H ₃₅ O ₃) ₂ Ba
Ba	18,38	18,58	18,63

Das Kupfersalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$ gewinnt man durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit CuSO₄ und reinigt es durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Das Salz scheidet sich aus weingeistiger Lösung in Form eines blauen Pulvers ab.

0,1235 Grm. des Salzes gaben 0,0145 Grm. CuO.

Gefunden:		Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$:
Cu	9,77	9,53

Das Zinksalz $(C_{18}H_{35}O_3)_2Zn$ wird gewonnen ähnlich dem vorhergehenden Salze und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

0,1800 Grm. des Salzes gaben 0,0220 Grm. ZnO.

Gefunden:		Berechnet für $(C_{18}H_{35}O_3)_2Zn$:
Zn	9,80	9,80.

Das Sibersalz $C_{18}H_{35}O_3Ag$ wird durch Fällen des in schwachem Weingeiste gelösten Natronsalzes mit AgNO₃ gewonnen. Es stellt ein weisses, an der Luft schwierig sich veränderndes Pulver dar.

1. 0,4170 Grm. des Salzes gaben 0,1090 Grm. Silber.
2. 0,2200 Grm. des Salzes gaben 0,0580 Grm. Silber.

Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	$C_{18}H_{35}AgO_3$
Ag	26,14	26,36	26,53.

Gestützt auf die hier angeführten Analysen der Säure selbst als auch ihrer Salze, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die gewonnene Säure die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_3$ besitzt und eine zweiatomige und einbasische Säure

vorstellt. Zu weiterem Beweise ihrer alkoholischen Natur wurde ihr Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren untersucht.

Reaction der Fremy'schen Säure mit Jodwasserstoff. Durch Einwirkung dieses Reagens auf Oxystearinsäure wird Jodstearinsäure erhalten, welche letztere eine dickliche, bernsteingelbe Flüssigkeit bildet; diese giebt bei der Reduction in weingeistiger Lösung durch Zink und Salzsäure die gewöhnliche Stearinsäure. Die Bereitung von Jodstearinsäure und die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf dieselbe wurde ebenso, wie es von einem von uns bereits früher¹⁾ bei der Untersuchung des Dioxystearinsäure beschrieben worden, ausgeführt.

Reaction der Fremy'schen Säure mit Chlorwasserstoff. Auf Grund des Verhaltens der Oxystearinsäure gegen Jodwasserstoff konnten wir erwarten, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff aus der ersteren Chlorstearinsäure zu gewinnen. Obgleich nun nach dem Erwärmen der Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf 150° ein dickliches, syrupartiges Produkt erhalten wurde, das dem Aussehen nach Aehnlichkeit mit der Jodstearinsäure hatte, so gab dasselbe doch bei der Analyse einen bedeutend geringeren Gehalt an Chlor, als von diesem Haloide für die Chlorstearinsäure erforderlich war. Solch ein Resultat brachte uns auf den Gedanken, dass bei besagtem Versuche der Bildung der Chlorstearinsäure die Entstehung irgend eines anderen Produktes vorgeht, welches letztere in seiner Zusammensetzung Chlor enthält; und dass folglich zu der Gewinnung eines, von dieser chlorhaltigen Säure freien Produktes nothwendiger Weise die Reaction bei gemässigten Bedingungen erfolgen muss, als es in dem oben beschriebenen Versuche geschehen. Diese unsere Voraussetzung hat sich wirklich auch bewahrt. Durch 12 stündiges Erhitzen der Oxystearinsäure mit rauchender Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 308.

der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs. 379

bis auf 100° wurde ein Produkt erhalten, welches bereits kein Chlor enthält. Nach Extrahiren dieses Produktes mit Aether und nach Abdestilliren des letzteren verblieb im Rückstande eine sehr dicke und klebrige Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten nur wenige Krystalle sich ausschieden die bei nachfolgender Untersuchung sich als aus bei der Reaction unverändert gebliebener Oxystearinsäure bestehend, erwiesen. Zur Gewinnung dieses syrupartigen Produktes in reinem Zustande benutzten wir seine Eigenschaft, in Alkohol sich nicht zu lösen. Zweimal mit Alkohol und nachher mit Wasser ausgewaschen und dann im Exsiccator im luftverdünnten Raume getrocknet, gab das Präparat bei der Analyse folgende Resultate:

0,1550 Grm. der Substanz gaben 0,4310 Grm. CO₂ u. 0,1695 Grm. H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ :
C	75,83	76,59
H	12,15	12,05.

Die hier gegebene Nebeneinanderstellung der Resultate der Analyse mit den theoretischen Zahlen zeigt zur Evidenz, dass die analysirte Substanz gleiche Zusammensetzung besitzt, wie die Oelsäure; der gegen die Theorie etwas geringere Gehalt an Kohlenstoff, welcher bei der Analyse erhalten, wird durch eine Beimengung unbedeutender Quantitäten von Oxystearinsäure bedingt. Zur näheren Bestätigung dieser Annahme wurde das Produkt noch einmal mit Alkohol ausgewaschen und darauf analysirt.

0,1515 Grm. der Substanz gaben 0,4250 Grm. CO₂ u. 0,1700 Grm. H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₁₈ H ₃₄ O ₂ :
C	76,51	76,59
H	12,46	12,05.

Die letzte Analyse lässt bereits gar keinen Zweifel übrig, dass der durch Einwirkung von Salzsäure auf Oxystearinsäure gewonnene Körper die Zusammensetzung der Oelsäure hat. Die Eigenschaften dieser Substanz aber sprechen für eine Isomerie derselben mit genannter Säure. Folgende Eigenschaften besitzt diese neue Verbindung. Sie stellt einen farblosen Syrup dar, der weniger beweglich als wasserfreies Glycerin ist und der sogar bei sehr hohen

Kältegraden nicht fest wird; in Wasser löst er sich gar nicht, äusserst wenig in Alkohol, sehr leicht dagegen in Aether. Er nimmt Brom in seine Verbindung nicht auf und verhält sich ebenso indifferent gegen eine Lösung von Jod mit Quecksilberchlorid, die nach Vorschrift von Hübl¹⁾ bereitet worden, unterliegt äusserst schwer der oxydirenden Wirkung von Kaliumpermanganat in alkalischen und sogar sauren Lösungen und besitzt keine sauren Eigenschaften.

Die eben besprochenen Eigenschaften der beschriebenen Verbindung, so wie auch ihre den zusammengesetzten Estern analoge Bildungsweise erlauben zu folgern, dass dieser Körper ein Anhydrid der Oxystearinsäure, ähnlich dem Glycolid und Lactid, vorstellt, welches sich nach folgender Gleichung gebildet hat:

Folglich wird ein Molekül dieser Verbindung durch die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_4$ ausgedrückt. Zur Bestätigung dieses Molekulargewichtes eine Dampfdichtebestimmung vorzunehmen, haben wir deshalb nicht vermocht, weil die Verbindung beim Erhitzen sich zersetzt; doch scheint uns, dass die oben angeführte Voraussetzung bis zu einem gewissen Grade eine Bestätigung in dem Verhalten der Verbindung zu Aetzkali findet, wobei aufs Neue nur Oxystearinsäure erhalten wird. Die Zerlegung des Produktes durch Aetzkali muss in weingeistiger Lösung und bei einer Temperatur, die nicht niedriger als 150° ist, vorgenommen werden, da die Einwirkung in wässriger Lösung und bei niedrigeren Temperaturen nicht vollständig und äusserst langsam vor sich geht. Nach dem Erwärmen unter genannten Bedingungen, während 10 bis 12 Stunden, resultirt eine Säure, die unmittelbar nach ihrer Ausscheidung aus der Kaliseife bei 76° schmilzt und bei 53° erstarrt; nach dem Auswaschen mit Aether steigt ihr Schmelzpunkt bis auf 83° — 84° und ihr Erstarrungspunkt bis auf 65° — 63° . Auch in allen übrigen Eigenschaften

¹⁾ Polyt. Journ. (1884) 253, 285.

der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs. 381
erweist sich diese Säure identisch mit der ursprünglichen Oxystearinsäure.

Verhalten der Fremy'schen Säure zu Schwefelsäure. Nachdem nachgewiesen worden, dass mittelst Salzsäure aus der Fremy'schen Oxystearinsäure ihr Anhydrid hervorgeht, so war es noch von Interesse zu bestimmen, ob nicht eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Schwefelsäure erfolgt. Ein solches Resultat hätte ein gewisses Interesse bei der Betrachtung über diejenigen Prozesse gehabt, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure sich vollziehen.

In dem ersten Versuche ward Schwefelsäure von 66° nach Baumé, mit einer gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt, angewandt. Die Reaction wurde dann beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre bis auf 100°, während mehrerer Tage hindurch, vollführt, wobei auch hier sich ein syrupartiges Produkt bildet, das zur Entfernung der unveränderten Oxystearinsäure mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Die Bildung eines syrupartigen Anhydrides aus der Oxystearinsäure erfolgt auch durch Einwirkung der Schwefelsäure ohne Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren, wenn man zur Reaction concentrirte Schwefelsäure nimmt. Nach Bearbeitung fein gepulverter Oxystearinsäure mit 50% Schwefelsäure von 65° Baumé und nach Aufbewahren dieses Gemisches bei Zimmertemperatur während 24 Stunden erhält man einen dicken Syrup, der von einer dünnen Schicht eines festen Körpers bedeckt ist; dieses Gemisch giebt nach der Zersetzung durch Wasser unveränderte Oxystearinsäure vermisch mit einem syrupartigen Anhydrid. Diesen letzteren Körper auszuschcheiden, gelingt leicht durch Auswaschen des erhaltenen Produktes mit Aether und, nachdem der Aether durch Abdestilliren entfernt, durch Auswaschen des so gewonnenen Rückstandes mittelst Alkohol. Zur vollständigen Umwandlung der Oxystearinsäure, bei der erwähnten Concentration der Schwefelsäure, in ihre Anhydride, ist Erwärmen des genannten Gemisches mit Schwefelsäure im

Wasserbade nothwendig. Nach der Zerlegung eines solchen Gemisches mit Wasser erhält man bereits fast nur das syrupartige Produkt, welches durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt werden kann. Ueber die Natur dieser Anhydride, die aus Oxystearinsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure bei verschiedenen Bedingungen erhalten werden, können wir gegenwärtig nur Folgendes mittheilen. Das erste Anhydrid, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure gewonnen, ist zweifelsohne identisch mit dem oben erwähnten Anhydrid, welches durch Einwirkung von HCl auf Oxystearinsäure sich bildet; es stellt ebenso einen dicken, klebrigen Syrup dar, der keine sauren Eigenschaften besitzt, gegen Jodlösung (von Hübl) sich indifferent zeigt und durch Einwirkung von Aetzkali nur Oxystearinsäure liefert. Was die beiden anderen Anhydride anlangt, die mittelst concentrirter Schwefelsäure resultiren, so stellen dieselben, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Gemenge des oben erwähnten Anhydrides der Oxystearinsäure mit Anhydriden von ungesättigtem Charakter dar, welche bei der Reaction durch eine weitergehende Einwirkung von Schwefelsäure auf das oben erwähnte Anhydrid der Oxystearinsäure, oder möglicher Weise aus der Oxystearinsäure selbst entstehen, in Folge der Abspaltung eines Moleküles Wasser in einer anderen Richtung, als bei der Bildung des obigen Anhydrids statt hat. Auf den ungesättigten Charakter dieser Körper schliessen wir daraus, dass dieselben aus einer nach Hübl's Methode bereiteten Jodlösung Jod aufnahmen. Das durch Einwirkung von Schwefelsäure ohne Erwärmen erhaltene Anhydrid nimmt von diesem Haloid gegen 17% auf; derjenige Körper aber, der durch Erwärmen erhalten, bindet gegen 30% davon. Diese beiden letzten Anhydride zeigen eine grosse Aehnlichkeit mit der Verbindung, welche von Fremy unter dem Namen Metoleinsäure beschrieben worden, weshalb wir auch die detaillirte Erörterung der Frage über ihre Constitution bis zur Beendigung unserer Untersuchung der flüssigen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Oelsäure resultirenden Produkte aufschieben.

Diese Beobachtungen über die anhydridischen Körper

der Oxistearinsäure veranlassen uns, noch einige Worte zu sagen über die Annahme von Ssabanejeff, betreffend die Natur des flüssigen, in Weingeist unlöslichen Produktes, welches der genannte Chemiker durch Erhitzen der Oxystearinsäure bis auf 130°—150° erhalten hat. Ssabanejeff setzt voraus, dass dieses Produkt das erste Anhydrid der Oxystearinsäure, entstanden aus zwei Molekülen der letzteren, vorstellt; folglich muss dieser Körper mit sauren Eigenschaften begabt sein, da, gestützt auf die gegenwärtigen theoretischen Ansichten und factischen Kenntnisse in Betreff der Bildungsweise ähnlicher anhydridischer Körper, derselbe sich auf Kosten der Ausscheidung eines Moleküls Wasser, aus einem Carboxyl und einem der alkoholischen Hydroxyle von zwei Molekülen Oxystearinsäure, gebildet haben muss. Daraufhin muss in seiner Zusammensetzung noch ein der Carboxylgruppe gehöriges Hydroxyl als zurückgeblieben angenommen werden:

Jedoch wird diese Voraussetzung bereits durch die eigenen Beobachtungen Ssabanejeff's widerlegt und zwar dadurch, dass er in seiner Abhandlung mittheilt, dass der von ihm gewonnene Körper unfähig ist, sich in wässriger Aetzkallilösung zu lösen, folglich schon dieses Factum es beweist, dass sein Körper nicht saure Eigenschaften besitzt. Wenn diese letztere Beobachtung Ssabanejeff's richtig ist, so muss, wie uns scheint, sein durch Erhitzen der Oxystearinsäure gewonnener neutraler Körper ebenfalls das zweite Anhydrid von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{ccc} \text{O}-\text{C}_{17}\text{H}_{34}-\text{CO} & & \\ \text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{34}-\text{O} & & \text{sein.} \end{array}$$

Darstellung und Untersuchung der Oxystearinsäure aus Jodstearinsäure, welche letztere durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Oelsäure gewonnen wird. Zum Zwecke der Vergleichung der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs beschäftigten wir uns auch mit der Darstellung und Untersuchung der Oxystearin-

säure aus Jodstearinsäure, welche letztere von uns unmittelbar aus Oelsäure mittelst Jodwasserstoff gewonnen worden war.

Diese Jodstearinsäure entsteht fast in berechneten Mengen und sehr einfach nach der von einem von uns¹⁾ beschriebenen Methode der Darstellung der Jodstearinsäure aus Dioxystearinsäure. In einen PJ_3 enthaltenden Kolben wird eine geringe Menge Wasser und Oelsäure gethan; die Reaction wird anfänglich durch Abkühlen mittelst kalten Wassers gemässigt, darauf aber das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Zum Entfärben des Produktes wird in den Kolben ein Stückchen Phosphor geworfen, mit welchem das Gemenge noch einige Zeit hindurch erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, und das ölarartige Produkt mit Aether extrahirt. Der durch trocknes Fliesspapier filtrirten Lösung wird der Aether zuerst durch freiwilliges Abdampfen an der Luft, darauf aber unter einer Glasglocke über H_2SO_4 und CaO entzogen. Die hierbei restirende Jodstearinsäure ist, ihrem äusseren Aussehen nach zu urtheilen, sehr ähnlich von gleicher Zusammensetzung, wie die auf anderen Wegen gewonnene, und giebt bei der Reduction mit Zink und Salzsäure in weingeistiger Lösung Stearinsäure. Die Analyse derselben ergab folgendes Resultat:

1. 0,3060 Grm. der Substanz gaben 0,1750 Grm. AgJ.			
2. 0,4065 Grm. der Substanz gaben 0,2298 Grm. AgJ.			
Gefunden:		Berechnet für:	
1.	2.	$C_{18}H_{35}JO_2$	
J	30,90	30,55	30,97.

Die Darstellung der Oxystearinsäure wird nach der, ebenfalls bereits früher von einem von uns²⁾ beschriebenen Methode ausgeführt, nämlich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Jodstearinsäure. Unter diesen Bedingungen resultirte als Hauptprodukt ein syrupartiger, in Weingeist schwierig löslicher Körper, der die Eigenschaft zeigte, gegen 55% Jod (aus Hübl'scher Lösung) zu binden und bei dem Verseifen durch weingeistige Aetzkalilösung Oxystearinsäure

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 308.

²⁾ Das. [2] 33, 310.

der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs. 385

zu liefern. Dieses Produkt hat grosse Aehnlichkeit mit den flüssigen Körpern, welche durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Fremy'sche Oxystearinsäure erhalten werden; die genaueren Untersuchungsergebnisse dieses Produktes werden später von uns veröffentlicht werden.

Die aus dem beschriebenen syrupartigen Produkt dargestellte und durch Umkrystallisiren aus ätherischer und alkoholischer Lösung gereinigte Oxystearinsäure besitzt folgende Eigenschaften: aus weingeistiger Lösung krystallisirt sie in sechseckigen, dachziegelförmig gruppirten Tafeln, aus einer Aetherlösung fällt sie in Form eines Krystallmehls nieder; bei 20° sind in 100 Thln. einer weingeistigen Lösung 8,13 Thle., in 100 Thln. einer ätherischen Lösung 2,11 Thle. enthalten; sie schmilzt bei 84°—86° und erstarrt bei 68°—65°. Die Elementaranalyse der Säure gab folgendes Resultat:

1. 0,1805 Grm. der Säure gaben 0,4755 Grm. CO₂ u. 0,1955 Grm. H₂O.
2. 0,1100 Grm. der Säure gaben 0,2895 Grm. CO₂ u. 0,1220 Grm. H₂O.
3. 0,1065 Grm. der Säure gaben 0,2800 Grm. CO₂ u. 0,1185 Grm. H₂O.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ :
C	71,85	71,78	71,70	72,00
H	12,03	12,32	12,36	12,00.

Alle die hier angeführten Resultate beweisen zur Evidenz, dass die von uns untersuchte, aus Jodstearinsäure erhaltene Oxystearinsäure identisch ist mit den gleich zusammengesetzten Säuren, die von Fremy und von dem einen von uns dargestellt wurden.

Reaction der Jodstearinsäure mit weingeistiger Aetzkalkilösung. Nachdem wir eine einfache und billige Methode der Jodstearinsäuregewinnung aus Oelsäure gefunden, schien es uns, vom theoretischen Gesichtspunkte aus, von hohem Interesse, das Verhalten dieser jodhaltigen Säure zu einem Reagens zu verfolgen, welches geneigt ist, die Elemente des JH derselben zu entziehen. Das Interesse liegt besonders darin, ob hierbei eine Ausscheidung der Elemente des Jodwasserstoffs in derselben Reihenfolge erfolgen werde, in welcher sie sich der Oelsäure addirt hatten, oder nicht; ob im gegebenen Falle gewöhnliche Oelsäure erhalten werde

oder eine ihr isomere Verbindung. Die in der zweiten, von uns angedeuteten Richtung erfolgende Reaction konnte, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein gewisses Licht in die chemische Structur der Jodstearinsäuren und Oxystearinsäuren bringen.

Die Ausscheidung der Elemente von JH aus der Jodstearinsäure wurde durch alkoholisches Kali ausgeführt. Zuerst wurde diese Reaction unter Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren (bis auf 120°) vorgenommen, in der Folge aber wurde beobachtet, dass zur Beendigung der Reaction durchaus nicht nöthig ist, zu so energischen Mitteln zu greifen, da zu jenem Zwecke ein Erwärmen am Rückflusskühler vollständig genügend ist. Zu der Reaction wurden auf 100 Grm. Jodstearinsäure 60 Grm. Aetzkali und 200 Grm. Alkohol von 99% genommen. Die Jodstearinsäure wurde in die abgekühlte weingeistige Aetzkalilösung gegossen, und das Gemisch dann bis zum folgenden Tage stehen gelassen; bereits unter diesen Bedingungen wird die Abscheidung eines reichlichen Niederschlages von Jodkalium beobachtet. Zur Beendigung der Reaction wurde das Gemisch während einiger Stunden im Wasserbade gekocht, darnach der Alkohol abdestillirt, und die restirende Kaliseife durch heisse verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die hierbei sich ausscheidende Säure erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer festen krystallinischen Masse, was schon darauf hinweist, dass in diesem Falle, wenigstens zu einem gewissen Theile, nicht mehr Oelsäure erhalten wird. Beim Umkrystallisiren dieser festen Masse aus Aether scheidet sich bei starker Winterkälte aus der Lösung eine Verbindung aus, die bei einer Temperatur von gegen 40° schmilzt. Zur Reinigung dieser Verbindung wird durch Behandeln mit Soda ihr Natronsalz dargestellt und dasselbe aus weingeistiger Lösung umkrystallisirt. Das in der ersten Ausscheidung gewonnene Salz wird zwischen Fliesspapier gehörig ausgepresst, darauf in schwachem Weingeist gelöst und durch ZnSO_4 gefällt. Das gewonnene Zinksalz wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das bei gewöhnlicher Temperatur sich aus dieser Lösung ausscheidende Zinksalz wird abfiltrirt,

der Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs. 387

zwischen Fliesspapier abgepresst und darauf durch kochende Schwefelsäure zersetzt. Die auf diese Weise frei gemachte Säure wird nochmals aus Aether umkrystallisirt.

Das auf ebenbeschriebene Art gereinigte Präparat krystallisirt aus der abgekühlten Aetherlösung in durchsichtigen rhombischen Täfelchen, in Alkohol löst es sich sehr leicht, in Aether aber bedeutend schwieriger. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt bei 44°—45°. Die Analyse dieses Präparates gab Folgendes:

1. 0,1595 Grm. der Substanz gaben 0,4470 Grm. CO₂ und 0,1780 Grm. H₂O.

2. 0,1295 Grm. der Substanz gaben 0,3630 Grm. CO₂ und 0,1435 Grm. H₂O.

Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
C	76,43	76,45	76,59
H	12,39	12,31	12,05.

Das Natronsalz, erhalten durch Sättigen der weingeistigen Säurelösung mit Soda und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,7700 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1775 Grm. Na₂SO₄.

2. 0,5495 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1290 Grm. Na₂SO₄.

Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂
Na	7,46	7,60	7,56.

Das Zinksalz, gewonnen durch Fällen des in schwachem Weingeist gelösten Natronsalzes mit ZnSO₄ und aus kochender weingeistiger Lösung umkrystallisirt, gab bei der Analyse:

0,5720 Grm. des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0740 Grm. ZnO.

Gefunden:		Berechnet für (C ₁₈ H ₃₃ O ₂) ₂ Zn:
Zn	10,38	10,37.

Die Resultate aller hier angeführten Analysen lassen nicht daran zweifeln, dass die erhaltene Säure gleiche Zusammensetzung hat, wie die Oel- und Elaidinsäure. Sie ist,

ähnlich den letzteren Säuren, ungesättigt, da sich zu einem Moleküle derselben 2 Atome Brom oder Jod (aus der Hübl'schen Lösung) hinzuaddiren. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat giebt sie Dioxy-stearinsäure, die gegen 78° schmilzt, was auf eine Isomerie dieser Säure mit der früher von einem von uns¹⁾ aus Oel- und Elaïdinsäure erhaltenen Dioxystearinsäure schliessen lässt. Wir weisen jetzt auf diese Thatsachen nur vorläufig hin und thun dieses nur zu dem Zwecke, um die von uns erhaltene Säure als eine der Oel- und Elaïdsäure isomere Verbindung zu charakterisiren; eine detaillirte Mittheilung über die Eigenschaften dieser neuen Oelsäure beabsichtigen wir in einer besonderen Abhandlung zu veröffentlichen. In Rücksicht darauf, dass die von uns dargestellte Oelsäure nicht identisch mit Elaïdinsäure ist, dieselbe sich auch scharf von der gewöhnliche Oelsäure durch ihre Beschaffenheit unterscheidet, schlagen wir vor, diese neue Säure feste Oelsäure zu nennen.

Durch die Einwirkung weingeistiger Aetzkalkilösung auf oben genannte Jodstearinsäure wird aber neben der festen Oelsäure auch noch eine andere, leichter schmelzende Säure erhalten, die bei dem Umkrystallisiren aus Aether in den Mutterlaugen zurückbleibt; und zwar restirt nach dem Abdampfen des Aethers aus der Mutterlauge eine Säure, deren Schmelzpunkt gegen $20^{\circ} - 25^{\circ}$ liegt. Hinsichtlich dieser letzteren Verbindung konnte man der Vermuthung Raum geben, dass sie keinen gleichartigen Körper darstellt, sondern aus einem Gemenge von fester und gewöhnlicher Oelsäure besteht. Diese unsere Vermuthung hat sich auch bestätigt. Bei der Oxydation dieses Gemenges durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielten wir zwei Dioxystearinsäuren, von welchen die eine der gewöhnlichen Oelsäure, die andere aber der festen Oelsäure entsprach.

Die hier beschriebenen Resultate, die bei Untersuchung der Einwirkung von weingeistiger Aetzkalkilösung auf Jodstearinsäure erhalten wurden, weisen darauf hin, dass bei

---

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 300.

dieser Reaction die Abspaltung der Elemente von HJ nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgt, weshalb auch hierbei die Bildung von zwei isomeren Oelsäuren, einer festen und der gewöhnlichen stattfindet. Diese Thatsache findet eine genügende Erklärung, wenn man für die Structur der Jodstearinsäure folgende Formel annimmt:

In diesem Falle wird die Structur der gewöhnlichen und festen Oelsäure durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

Ihre Bildungsweise aus ein und derselben Jodstearinsäure wird dann durch folgende Gleichungen erläutert:

In dem ersten Falle geht die Ausscheidung des Jodwasserstoffes nicht in derselben Richtung vor sich, in welcher derselbe sich zu der gewöhnlichen Oelsäure hinzuaddirt hat, weshalb auch die feste Oelsäure gebildet wird; in dem anderen Falle aber erfolgt diese Abspaltung genau in derselben Reihenfolge, in welcher sich die Elemente des Jod-

¹⁾ Zu Gunsten gerade dieser Structurformeln für die gewöhnliche und die feste Oelsäure besitzen wir gewichtige Thatsachen, die wir später veröffentlichen werden. Mit dieser von uns angenommenen Structurformel der gewöhnlichen Oelsäure stimmt zwar nicht ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali überein; jedoch schwerlich wird man diesem Umstande bei der Structurbestimmung der Oelsäure irgend welche ernstliche Bedeutung beimessen können, wenn man sich erinnern will, dass sowohl die Oelsäure als auch Elaïdinsäure, und nach unseren Untersuchungen auch die feste Oelsäure, bei dieser Reaction ein und dieselben Produkte. Palmitin- und Essigsäure, geben.

390 Saytzeff: Zur Geschichte d. Oxystearinsäuren etc.

wasserstoffes hinzugefügt haben, weshalb auch hierbei eine der ersten isomere Säure, die gewöhnliche Oelsäure, erhalten wird.

Man könnte die Bildung zweier isomeren Oelsäuren auch auf andere Weise erklären, indem man annimmt, dass dieselben sich aus zwei isomeren Jodstearinsäuren gebildet haben können, welche letzteren aus der gewöhnlichen Oelsäure durch verschiedenartige Hinzuaddirung des Jodwasserstoffs entstanden sind.

Doch wird solch eine Erklärung der Reaction unumgänglich zu der Schlussfolgerung führen, dass die von uns untersuchte Jodstearinsäure aus einem Gemische zweier Isomere bestanden habe. Jedoch erscheint diese Annahme nicht zulässig, da aus der erwähnten Jodstearinsäure die Bildung zweier isomerer Oxystearinsäuren von uns nicht beobachtet worden ist, was doch gewiss hätte stattfinden müssen, sobald unsere Jodstearinsäure ein Gemenge von zwei Isomeren gewesen wäre.

Auf Grund obiger Betrachtungen über die Structur der Jodstearinsäure, müssen wir zu der Folgerung gelangen, dass alle bis jetzt untersuchten und beschriebenen Oxystearinsäuren, die ihren Eigenschaften nach sich als unter einander identisch erwiesen, die in folgender Formel ausgedrückte Structur besitzen: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Folglich gehört die gegenwärtig bekannte Oxystearinsäure zu den Betahydroxysäuren und mit solcher Annahme stimmt ausgezeichnet überein ihr Verhalten bei der Destillation, wobei sie sich in Wasser und eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ zerlegt, welche letztere hauptsächlich aus fester Oelsäure besteht. Die näheren Details unserer Untersuchungen darüber werden wir in der von uns versprochenen Abhandlung veröffentlichen.