

Die stufenweise Verseifung von Fetten durch Schwefelsäure*).

VON ADOLF GRÜN UND OCTAVIAN CORELLI.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Zürich.)

(Eingeg. 18./12. 1911.)

Über die Frage, ob die Spaltung der Triglyceride stufenweise, d. h. in einer Folge von bimolekularen Reaktionen vor sich geht, liegt bekanntlich schon eine umfangreiche Literatur vor¹⁾. Ein durch Isolierung der Zwischenprodukte geführter Nachweis wurde aber bis jetzt nicht erbracht — wenn man nicht etwa einen Einzelfall, das Auffinden von Dierucin in einem alten Rüböl durch Reimer und Will²⁾ als ausschlaggebend gelten lassen will.

Um nun diese Lücke auszufüllen, haben wir die Fettsäure, zunächst die durch Mineralsäuren erfolgende, von diesem experimentellen Gesichtspunkte aus neuerlich bearbeitet. Wir teilen im folgenden die Ergebnisse mit, welche die Untersuchung des Verlaufes der sog. schwefelsauren Verseifung zeitigte. Weitere Resultate, die der eine von uns bei der Fortführung dieser Arbeit erhielt, können aus Gründen des Patentschutzes erst später veröffentlicht werden.

Um Komplikationen zu vermeiden, wurden die Versuche nur mit reinen, synthetischen Triglyceriden von gesättigten, hochmolekularen Fettsäuren ausgeführt. Dadurch war es leichter, den Verlauf der Reaktionen analytisch zu verfolgen, d. h., die Art und die Menge der Reaktionsprodukte schon vor der Isolierung zu ermitteln.

Alle Versuche ergaben nun das gleiche Resultat: Die Bildung von Diglyceriden, $C_3H_5(OH)(OCOR)_2$. So erhielten wir nach mehrstündiger Behandlung von Tripalmitin mit der zehnfach molekularen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. bei 70°: 56,5% freie Palmitinsäure neben 43,5% Neutralfett, und dieses bestand aus 30% unverändertem Tripalmitin und 70% Dipalmitin. Bei Anwendung von 20 Molen Schwefelsäure auf 1 Mol Tripalmitin zeigte das Reaktionsprodukt einen Gehalt von 65% freier Säure und 35% neutralen Diglyceriden. Von diesen waren 25% unverändertes Ausgangsmaterial und 75% Dipalmitin.

Eine weitgehende Übereinstimmung mit diesen, durch die Isolierung des Dipalmitins verifizierten Resultaten zeigten die Versuche zum Abbau des Tristearins. Bei der Einwirkung von 10 Molen Schwefelsäure wurden über 45%, bei 15 Molen Säure über 43% Glyceride erhalten, die sich als

*) Aus der Inaug.-Dissertation von O. Corelli, Zürich 1909. Resultate dieser Untersuchung fanden bereits im Handbuch der Öle und Fette von Ubbelohde und Goldschmidt, 3. Band, SS. 338, 396, Erwähnung, nachdem die Dissertation nicht allgemein zugänglich ist, wird hier ein Teil der Versuche, wie üblich, in kurzem Auszug veröffentlicht.

1) Von der Zitierung der einzelnen Abhandlungen sehen wir ab und verweisen auf die zusammenfassenden Darstellungen, besonders auf die vorzügliche Behandlung des Gegenstandes durch Holdo und Winterfeld im Handbuch von Ubbelohde und Goldschmidt, Bd. 1, S. 166ff.

2) Ber. 19, 3322 (1886).

Gemische von Distearin mit nicht angegriffenem Tristearin erwiesen.

Monoglyceride, $C_3H_5(OH)(OCOR)$, wurden in keinem der Reaktionsprodukte gefunden. Diese Daten lassen bereits folgendes erkennen:

1. Die Spaltung geht über die Diglyceridstufe, es werden also im Triglyceridmolekül keinesfalls alle α -ständigen Acyle zugleich angegriffen.

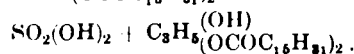
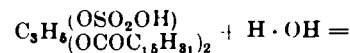
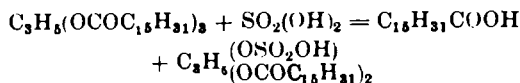
2. Die Reaktion verläuft bis zur Bildung der Diglyceride langsam, bleibt aber bei genügend langer Einwirkungsdauer nicht bei diesem Punkte stehen; dies zeigt schon das Mengenverhältnis von freier Fettsäure und neutralem Fett: bei quantitativer Spaltung der Triglyceride in (1 Mol) freie Säure und (1 Mol) Diglycerid wäre das Gewichtsverhältnis von freier und gebundener Fettsäure im Reaktionsgemisch = 1 : 2, während experimentell in jedem Falle mehr freie Fettsäure als Neutralfett gefunden wurde, trotzdem noch ein Teil des Triglycerids ungespalten blieb.

Anscheinend verlaufen eben die folgenden Reaktionsphasen, die Bildung des Monoglycerids und die Spaltung desselben in Fettsäure und Glycerin (bzw. Glycerinschwefelsäureester, s. unten) sehr schnell, da es in keinem Falle gelang, auch neue Spuren von Monoglycerid nachzuweisen³⁾.

Bezüglich der Schwefelsäuremengen ergibt sich, daß die Ausbeute an Diglycerid durch Anwendung von mehr als 10 Molen nicht erhöht wird, indem dann das Neutralfett zwar relativ mehr davon enthält, der absoluten Menge nach aber weniger erhalten wird, weil mehr Triglycerid vollständig gespalten wird.

Die Anwendung von weniger als 10 Molen Schwefelsäure ergab keine günstigen zuverlässigen Resultate; man kann übrigens nicht viel weniger anwenden, wenn man den Verlauf der Reaktion im homogenen System feststellen will, weil die angegebene Schwefelsäuremenge erforderlich ist, um die Triglyceride in Lösung zu bringen.

Nachdem die Bildung der Diglyceride auf analytischem Wege, ferner durch ihre Isolierung und Identifizierung einwandfrei erwiesen war, versuchten wir, auch den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Es schien a priori wahrscheinlich, daß hier eine Umesterung erfolgt, d. h. Austausch eines Fettsäureradikals gegen den Schwefelsäurerest unter Bildung des Diglyceridschwefelsäureesters, der erst durch Wasser in Diglycerid und Schwefelsäure zerlegt wird, z. B.

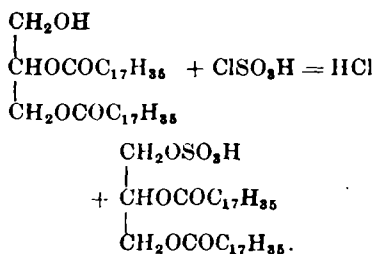


Diese naheliegende Formulierung gibt auch Ost⁴⁾, ohne jedoch Belege anzuführen.

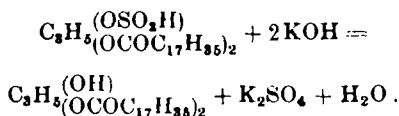
3) Distearochlorhydrin wird hingegen von Schwefelsäure unter gleichen Bedingungen partiell zu β -Monostearin abgebaut. Grün, Theimer, Ber. 40, 1800 (1907).

4) Lehrbuch der chemischen Technologie, 7. Aufl., S. 409.

Alle Versuche, das hypothetische Zwischenprodukt, den Diglyceridschwefelsäureester zu fassen, schlugen aber fehl. Wir kamen deshalb zum Schluß, daß diese Verbindung — wenn sie überhaupt existierte — außerordentlich unbeständig sein müßte und unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden könnte. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung. Es gelang uns nämlich, den α , β -Distearinschwefelsäureester auf einem anderen Wege — synthetisch — darzustellen, und zwar durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α , β -Distearin:



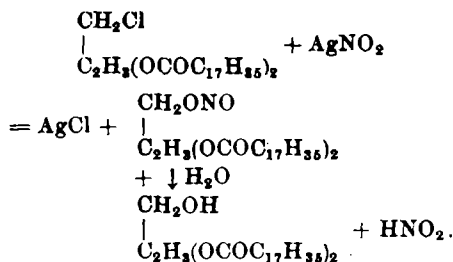
Die so erhaltene Verbindung erwies sich nun in der Tat als äußerst labil. Bei der Titration in alkoholischer Lösung, in der Kälte, verbraucht die Substanz zwei Äquivalente Kaliumhydroxyd; es erfolgt Spaltung in Distearin und Kaliumsulfat im Sinne der Gleichung:



Auch durch Wasser wird der Ester schon in der Kälte rasch in Distearin und Schwefelsäure gespalten. Daraus ergibt sich, warum die Verbindung, wenn sie auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tristearin entstand, unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen doch nicht nachgewiesen werden konnte.

Was schließlich die Konstitution der durch Abbau dargestellten Diglyceride anbelangt, so schien es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß aus dem Triglyceridmolekül ein α -ständiges Acyl eliminiert — bzw. gegen Schwefelsäure radikal vertauscht — wird, so daß α , β -Diglyceride entstehen. [Die direkte Bildung von α , α -Diglyceriden erschien ja im Hinblick auf die sterischen Verhältnisse des Triglyceridmoleküls kaum möglich; die indirekte — durch vollkommenen Abbau zu freier Fettsäure und Glycerindischwefelsäure mit nachfolgender partieller Wiedervereinigung nach Art der Grünschen Synthese⁵⁾ — ebenso unwahrscheinlich.] Nach unseren experimentellen Befunden sind die Abbauprodukte auch tatsächlich α , β -Diglyceride:

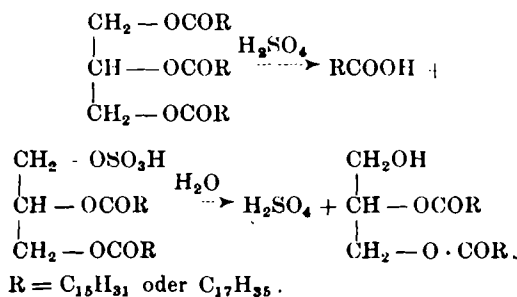
Die Schmelzpunkte stimmen mit denen der unsymmetrischen Diglyceride überein. Zur Erhöhung der Sicherheit synthetisierten wir auch α , β -Distearin auf dem Wege, der die Reinheit des Präparates — Abwesenheit des isomeren α , α -Distearins — verbürgt⁶⁾:



Die so dargestellte Substanz zeigte nun genau den gleichen Schmelzpunkt — 77,5° — wie das Abbauprodukt und wie eine Mischprobe beider Präparate.

Die aus dem Tripalmitin durch den Abbau mittels Schwefelsäure dargestellte Verbindung wurde durch Überführung in Dipalmitochlorhydrin als α , β -Dipalmitin charakterisiert.

Die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf die Triglyceride der Palmitin- und der Stearinsäure und die darauf folgende sehr schnelle Hydrolyse in der Kälte sind somit strukturellchemisch durch folgendes Reaktionsschema auszudrücken:



Experimentelles.

Abbau von Tripalmitin.

1. Je 10 g chemisch reines Tripalmitin wurden in 14 g konz. Schwefelsäure [entsprechend ca. 10 Mol] gelöst und zwei Stunden auf 60–70° erwärmt. Nach dieser Zeit war die homogene, in der Wärme dünnflüssige Masse bräunlich gefärbt und zeigte schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd; es war also eine partielle Zersetzung, d. h. Oxydation der organischen Substanzen eingetreten, die aber so geringfügig war, daß sie den Verlauf der Untersuchung nicht störte. Die durch das Erkalten gallertig erstarrte Reaktionsmischung löste sich in Äther klar auf. Bei Verwendung feuchten Äthers erfolgte bald Trübung der Lösung durch Abscheidung von Schwefelsäure; die absolut-ätherischen Lösungen blieben dagegen lange ganz homogen, und die Schwefelsäure wurde erst durch Zugabe von Wasser gefällt. Die verd. Schwefelsäure wurde abgezogen, aus der Fettlösung der Äther abdestilliert, und der Rückstand wiederholt auf Wasser umgeschmolzen, bis er vollkommen Mineralsäurefrei war.

Das Reaktionsprodukt bildete nach dem Trocknen — erst zwischen Filtrierpapier, dann über Phosphorpentoxyd — eine spröde, hellgelbe Masse, deren alkoholische Lösung stark sauer reagierte.

Vor der präparativen Aufarbeitung dieses Rohproduktes wurde sein Gehalt an freier Säure, an

⁵⁾ Ber. 38, 2284 (1905).

⁶⁾ Ber. 40, 1795 (1907).

Dipalmitin und Tripalmitin analytisch festgestellt. 0,7360 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 90,86 mg KOH, hierauf zur Verseifung noch 67,076 mg KOH, Säurezahl = 123,45, Esterzahl gleich 91,13. Säurezahl der reinen Palmitinsäure gleich 219,1.

Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des Rohproduktes:

Freie Säure = 56,4%
Glyceride = 43,6%.

Nachdem die Mischung bei einem Gehalt von 43,6% Glyceriden die Esterzahl 91,13 aufweist, ist die Esterzahl der reinen (100%igen) Glyceride

$$= \frac{91,13 \times 100}{43,6} = 209,0.$$

Die Esterzahl (= Verseifungszahl) von Dipalmitin = 196,5, die Esterzahl von Tripalmitin = 238,3.

Das Neutralfett ist demnach ein Gemisch von Di- und Tripalmitin, und zwar enthält es 70% Dipalmitin und 30% Tripalmitin, denn für dieses Verhältnis berechnet sich die Esterzahl:

$$\frac{(196,5 \times 70) + (238,3 \times 30)}{100} = 209,0,$$

der Wert, welcher auch experimentell gefunden wurde.

2. Je 10 g Tripalmitin wurden mit der 20 Mol. entsprechenden Menge Schwefelsäure (= 28 g) zwei Stunden bei 70° gehalten, die Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise entfernt und das Reaktionsrohprodukt nach sorgfältiger Befreiung von jeder Spur Mineralsäure und Feuchtigkeit analysiert.

0,6918 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 98,07 mg KOH, hierauf zur Verseifung 50,48 mg.

Die Auswertung dieser Daten ergibt:

Zusammensetzung des Rohproduktes gleich:
64,7% freie Palmitinsäure,
35,3% Glyceride (Neutralfett).

Zusammensetzung des Neutralfettes gleich:
75% Dipalmitin,
25% Tripalmitin.

Es zeigt sich also eine sehr gute Übereinstimmung in der Größenordnung mit den Resultaten der ersten Versuchsreihe. [Diese indirekte Methode der Diglyceridbestimmung ist natürlich nur bei der Verarbeitung reiner, einfacher (nicht gemischter) Triglyceride einwandfrei. In diesen Fällen gibt sie aber auch zuverlässige Resultate, im Gegensatz zur Acetylzahlbestimmung, die auf Substanzen mit einem Gehalt von Glyceriden gesättigter Säuren nicht anwendbar ist.]

Aufarbeitung des Rohproduktes.

Die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Rohprodukte wurden vereinigt, in Alkohol gelöst, erst mit Kalilauge annähernd — dann mit Carbonat vollständig in der Kälte neutralisiert, der Alkohol verdampft, der Rückstand mit scharf getrocknetem Chlorcalcium verrieben und das so entstandene, staubig trockene Pulver mit abs. Äther extrahiert. Die aus den ätherischen Auszügen erhaltene Substanz wurde erst aus Alkohol umkrystallisiert, die Krystalle in wenig Äther gelöst und mit Ligroin

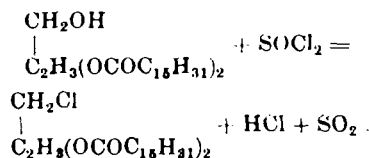
(in dem Diglyceride viel weniger löslich sind als Triglyceride) gefällt. Die Reinigung setzten wir fort, bis der Schmelzpunkt konstant blieb. Die Substanz schmolz bei 72,5°, während Guth für α , β -Dipalmitin 67,2° angibt⁷⁾. (Die nach der Guthschen Methode dargestellten Diglyceride zeigen fast durchgehend zu tiefe Schmelzpunkte — wahrscheinlich infolge von Beimengungen. So fand auch Guth den Schmelzpunkt von α , β -Distearin zu 74,5°, hingegen Grün und Thiemer für vollkommen reines α , β -Distearin 78,2°⁸⁾.)

Die Verbindung krystallisiert in kleinen, reinweißen Blättchen mit Wachsglanz. Die Löslichkeit in den verschiedenen organischen Solvenzien ist die für Diglyceride charakteristische. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrockneten Substanz ergab:

0,1446 g Substanz = 0,3908 g CO₂ u. 0,1575 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₃₅ H ₆₈ O ₅		
C	73,87%	73,71%
H	12,08%	12,21%

Um die Verbindung sicher zu identifizieren, wurde nun versucht, sie in ein Derivat zu verwandeln. Für diesen Zweck war der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor besonders geeignet: Unsymmetrische Diglyceride reagieren mit Thionylchlorid sehr leicht und fast quantitativ, z. B. Dipalmitin nach der Gleichung:



Symmetrische Diglyceride reagieren unter gleichen Bedingungen sehr schwer und unvollkommen, so daß schon der Verlauf der Substitutionsreaktion einen Anhaltspunkt zur Beurteilung bietet.

1 g Dipalmitin wurde mit einem großen Überschuß von Thionylchlorid zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf das unverbrauchte Reagens zum größten Teil abdestilliert und die letzten Reste desselben, sowie Spuren von gelöst gebliebenem Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd über angefeuchteten Kalistangen entfernt. Die ätherische Lösung des Rückstandes gab mit Ligroin keine Fällung, was die Abwesenheit nennenswerter Mengen von etwa unverändertem Ausgangsmaterial anzeigte.

Das Reaktionsprodukt wurde dann noch wiederholt aus einem Methylalkohol-Äthergemisch bei -10° umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 48° konstant blieb. Nach vorliegender Angabe⁹⁾ schmilzt reines Dipalmito- α -chlorhydrin bei 48—50°. Die Verbindung bildet weiße, weiche, leichtlösliche Kryställchen. Deren Analyse ergab: 0,1174 g Substanz = 0,3044 g CO₂ und 0,1179 g H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C ₃₅ H ₆₇ O ₄ Cl		
C	71,56%	70,72%
H	11,52%	11,41%

⁷⁾ Z. f. Biologie 44, (N. F. 26) 1, 78.

⁸⁾ Ber. 40, 1795 (1907).

⁹⁾ Ber. 38, 2286 (1905).

Abbau von Tristearin.

1. Einwirkung von Schwefelsäure auf Tristearin.

Diese Versuche wurden in ganz gleicher Weise wie die mit Tripalmitin ausgeführt.

So erwärmten wir z. B. die Lösung von 10 g Tristearin in 11,25 g (10 Mol.) Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 70°, entfernten die Mineralsäure quantitativ, analysierten und fraktionierten das Rohprodukt:

1,7374 g desselben verbrauchten zur Neutralisation 186,14 mg KOH, Säurezahl der Substanz = 107,14, Säurezahl der Stearinsäure = 197,50.

Das Rohprodukt enthält folglich:

freie Stearinsäure = 54,25%,
Neutralfett (Glyceride) = 45,75%.

Zur Isolierung des Abbauproduktes krystallisierten wir zuerst aus Äther, dann wiederholt aus Alkohol um. Die einzelnen Fraktionen schmolzen bei 50, 67, 71 und 76,5°. Die letzte — in einer Menge von 2 g erhalten — erwies sich als Distearin. (Analytische Belege s. unten.)

Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt, darunter mit der Variation, daß für je 10 g Tristearin 16,8 g Schwefelsäure (d. i. 15 Mole) zur Anwendung kamen. In diesem Falle ergab die Ausbeutenbestimmung:

1,5336 g Subst. verbr. z. Neutralis. 170,30 mg KOH. Säurezahl = 111,0, entsprechend 56,35% freie Stearinsäure, 43,65% Neutralfett.

Die Vermehrung der Schwefelsäuremenge übte demnach nur geringen Einfluß auf den Grad der Spaltung aus.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte wieder in gleicher Weise; die nach Abtrennung der Stearinsäure erhaltenen Glyceride, Di- und Tristearin, wurden fraktioniert. Die höchstschmelzenden Fraktionen vereinigt und weiter aus Äther, Ligroin und Alkohol krystallisiert, gaben ein konstant bei 77,5° schmelzendes, reines Präparat von Distearin.

0,1230 g dieser Substanz gaben 0,3376 g CO₂ und 0,1348 g H₂O.

C ₃₉ H ₇₆ O ₈ .	Berechnet	Gefunden
C	74,93%	74,86%
H	12,27%	12,28%

Nach dem Schmelzpunkt zu schließen, lag das α, β-Isomere vor. Um jeden Zweifel zu beheben, der durch die oben erwähnte Unsicherheit der Schmelzpunktsangaben bei Glyceriden entstehen konnte, stellten wir α, β-Distearin auch nach dem von Grün und Theimer (loc. cit.) ausgearbeiteten Verfahren aus α-Monochlorhydrin über Distearo-α-chlorhydrin dar. Wir erhielten es in Form feiner glasheller Krystallnadeln.

Analyse derselben:

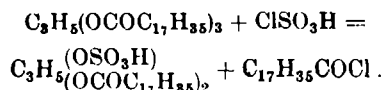
0,1089 g Substanz = 0,3002 g CO₂ und 0,1218 g H₂O.

C ₃₉ H ₇₆ O ₈ .	Berechnet	Gefunden
C	74,93%	75,18%
H	12,27%	12,51%

Dieses Präparat schmolz bei 77,5°, ebenso eine Mischprobe desselben mit dem Abbauprodukt. Beide Verbindungen sind somit identisch.

2. Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Tristearin.

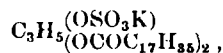
Die theoretische Voraussetzung war, daß diese beiden Verbindungen im Sinne der folgenden Gleichung miteinander in Reaktion treten würden:



Die Annahme war richtig, denn wir erhielten als Endprodukt α, β-Distearin, es mußte also intermediär dessen Schwefelsäureester entstanden sein. Es gelang aber nicht, dieses Zwischenprodukt zu fassen. Augenscheinlich verlaufen auch andere — vielleicht sekundäre — Reaktionen, da die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Tristearin unter Chlorwasserstoffentbindung von staten geht¹⁰).

Je 5 g Tristearin wurden mit der gleichen Gewichtsmenge ClSO₃H (entsprechend einem mehr als sechsfachen molaren Überschuß) vermischt. Die Reaktion trat schon bei Zimmertemperatur ein, das Tristearin ging allmählich in Lösung, doch wurde der Vorgang durch kurzes Eintauchen des Gefäßes in heißes Wasser beschleunigt. Nach etwa 20 Minuten war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Die braune sirupöse Lösung verdünnten wir mit abs. Äther und entfernten die freie Schwefelsäure mit Wasser. Jedenfalls blieb noch chemisch gebundene Schwefelsäure zurück, da die Ätherlösung bei weiterem Schütteln mit Wasser emulgierte. Auf Zusatz von festem Chlorkalium erfolgte Trennung der Emulsion in drei Schichten: Das Salz löste sich auf, die ätherische und die wässrige Schicht wurden klar, und aus der ersteren fiel ein weißer, käsiger Niederschlag.

Der Äther enthielt nur freie Stearinsäure gelöst, die Glyceride waren im Niederschlag enthalten. Dieser enthielt auch Kalium und Schwefelsäure gebunden, so daß wir vermuteten, es läge das Kaliumsalz des Distearinschwefelsäureesters,



vor, — bzw. ein Gemenge dieser Verbindung mit anderen¹¹). Der Niederschlag wurde daher nach dem Trocknen erst mit Alkohol, dann mit Äther extrahiert, wodurch wir auch Fraktionen von Distearin und Tristearin erhielten. Der ungelöste Rückstand löste sich erst in heißem Chloroform; beim Erkalten schied sich aber eine gallertige, kaum filtrierbare Masse ab, die Kaliumstearat enthielt. Es war also bereits eine Zersetzung eingetreten.

Die Fraktionen, in denen das Distearin angereichert war, reinigten wir in der oben angegebenen Weise durch mehrfaches Umfällen der ätherischen Lösungen mit Ligroin und Krystallisieren

¹⁰) Die Übertragung dieser neuen Reaktion auf die Triglyceride von ungesättigten Säuren und Oxyssäuren führte zu einer rationellen Darstellung einiger technisch verwendeter Produkte. S. A. d. Grün, D. R. P.-Anm. G. 33 943. Kl. 23c.

¹¹) Saure Schwefelsäureester setzen sich mit Alkalichloriden ähnlich wie die Sulfonsäuren um. Es entstehen die betreffenden Salze, und Chlorwasserstoff wird frei.

der Niederschläge aus verschiedenen Solvenzien, bis der Schmelzpunkt der Substanzen konstant blieb.

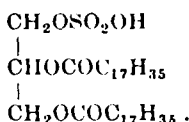
Wir erhielten so kleine, wenig entwickelte Kryställchen von mattweißer Farbe, welche die Löslichkeiten der Diglyceride und den Schmelzpunkt 75° zeigten. Nach den Eigenschaften und den Analysen liegt ohne Zweifel Distearin vor; doch weist der tiefere Schmelzpunkt und der zu niedrige Kohlenstoffgehalt des Präparates darauf hin, daß es eine geringe, aber hartnäckig anhaftende Beimengung enthält, wahrscheinlich Monostearin.

0,1452 g Substanz gaben 0,3963 g CO₂ und 0,1590 g H₂O.

0,1366 g Substanz gaben 0,3718 g CO₂ und 0,1496 g H₂O.

C ₃₉ H ₇₆ O ₈ .	Berechnet	Gefunden
C	74,93%	74,43% u. 74,23
H	12,27%	12,27 u. 12,28%

Darstellung von α , β -Distearinschwefelsäureester,



Die Synthese dieser Verbindung und die Konstatierung ihrer außerordentlichen Zersetzlichkeit bildet, wie schon oben erwähnt wurde, einen Beweis für die Berechtigung unserer Voraussetzung, daß die Spaltung der Triglyceride durch konz. Schwefelsäure eine Umesterungsreaktion ist.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es uns durch Einhaltung der folgenden Arbeitsweise die so eminent labile Substanz, wenn auch vielleicht nicht ganz frei von Zersetzungsprodukten, zu fassen. Alle Operationen mußten in demselben Gefäß, unter sorgfältigstem Ausschluß von Feuchtigkeit vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde in ein etwa 250 ccm fassendes Rundkölbchen ein Aufsatz eingeschliffen, der einen kleinen Tropftrichter, ein zum Einleiten von Gas und Abhebern von Flüssigkeit dienendes, bis auf den Gefäßboden reichendes Rohr und ein kurzes, weites Ableitungsrohr trug.

Das Distearin — aus Kaliumstearat und α , β Dibromhydrin dargestellt — wurde in der zehnfachen Menge abs. Äther verteilt und die Chlorsulfonsäure zutropfen gelassen, während der freiwerdende Chlorwasserstoff durch einen Strom trockenen Kohlendioxids kontinuierlich abgeleitet wurde. Nach Beendigung der Einwirkung war alles Distearin in Lösung gegangen. Nunmehr wurde die in der ätherischen Lösung enthaltene freie Schwefelsäure durch Ligroin gefällt, mittels des Einleitungs- und des Dreiwegrohrs abgehebert, Ligroin und Äther unter Evakuieren abdestilliert, der Rück-

stand abermals in Ätherlösung durch Ligroin gereinigt und durch Konzentrieren seiner Lösung zur Krystallisation gebracht. Zuerst schieden sich Fraktionen von zurückgebildetem Distearin und Schwefelsäureester ab, die Mutterlauge derselben gab beim Einengen im Vakuum schließlich die gesuchte Verbindung.

Sie bildet eine rein weiße, sehr weiche, mikrokristallinische Masse, die sich äußerst leicht in Äther, weniger in Alkohol löst. Die Substanz ist gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung enorm empfindlich; sie zersetzt sich auch schon beim Lagern. Auch die unzersetzte Lösung reagiert stark sauer; die Substanz verbraucht zwei Äquivalente Alkali zur Neutralisation, indem sich neutrales Sulfat und Distearin bildet.

1,1568 g verbrauchten 191,94 mg KOH.

C ₃₉ H ₇₆ SO ₈ .	Berechnet	Gefunden
Säurezahl	159,4	166,9

Genauere Resultate konnten — auch bei anderen Analysen — infolge der Zersetzlichkeit nicht erhalten werden. Wir suchten deshalb, die Verbindung noch durch Überführung in ein Salz zu charakterisieren. Die Metallsalze erwiesen sich als zu zersetzlich, bessere Resultate erhielten wir mit Alkaloiden, speziell mit Brucin.

[Um die Eigenschaften der Brucinsalze von sauren Schwefelsäureestern kennen zu lernen — besonders ihr Verhalten bei der Titration mit Alkalien — stellten wir zunächst einige einfachere Vertreter dieser Körperklasse dar, die bis jetzt nicht bekannt sind. Ihre Beschreibung wird an anderer Stelle erfolgen.]

Das zu den Versuchen verwendete Brucin wurde zur Prüfung in das Sulfat verwandelt, und der Schwefelsäuregehalt desselben durch Titration seiner alkoholischen Lösung (mit Phenolphthalein als Indicator) bestimmt.

0,5915 g Substanz verbrauchten 46,8 mg NaOH.

(C ₂₃ H ₂₆ N ₂ O ₄) ₂ H ₂ SO ₄ + 7 H ₂ O.	Berechnet	Gefunden
H ₂ SO ₄	9,68%	9,68%

Die Base war demnach rein.

Zur Darstellung des distearinschwefelsauren Brucins wurde der Schwefelsäureester des Distearins im oben beschriebenen Reaktionsgefäß frisch bereitet, aber nicht isoliert, sondern seine Äther-Ligroinlösung direkt mit alkoholischer Brucinlösung versetzt. Es entstand eine homogene Lösung, aus der wir Ligroin und Äther durch Erwärmen im CO₂-Strom auf ca. 40° vertrieben, die Hauptmenge des Alkohols über Schwefelsäure entfernten. Die Verbindung schied sich darauf in Form einer gelbstichigweißen, mikrokristallinen Masse ab. Die Reinigung derselben durch Auflösen in kaltem Chloroform und Ausfällen mit Äther gibt keine guten Resultate, es erfolgt schon partielle Spaltung unter Bildung von Brucinsulfat, das mit Äther ausfällt, und Distearin, das gelöst bleibt. (Säurezahl: gefunden 94,3, berechnet 102,2.)

Bei der Wiederholung der Darstellung verfahren wir vorsichtiger, indem wir jede Temperaturerhöhung vermieden, die Lösung des Reaktionsproduktes in Vakuum über Phosphorpentoxyd konzentrierten und die abgeschiedenen Krystalle mit Ligroin und wenig Chloroform nur wuschen. Wir erhielten so die gesuchte Verbindung in sehr schön-

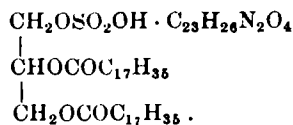
nen, nur schwach gelblichen Nadelchen, die sich leicht in heißem Alkohol und Chloroform, fast gar nicht in Äther lösen; die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 204° , sie ist linksdrehend, und zwar ergab die Bestimmung der spez. Drehung (2,44 g in 50 ccm CHCl_3 im 100 mm-Rohr = $-1,00^{\circ}$) $[\alpha]_D = -20,49^{\circ}$.

Die Verbindung ist — wie zu erwarten — ziemlich zersetzlich, sie läßt sich infolge ihrer Empfindlichkeit gegen alle Lösungsmittel sehr schwer reinigen, so daß ihr noch Spuren von Schwefelsäure anhafteten. Deshalb wurden bei der Titration der (über Phosphorpentoxyd und Öl bis zur Gewichtskonstanz getrockneten) Substanz immer etwas höhere Werte gefunden, als dem für 2 Äquiv. Alkali (Spaltung in Distearin, freies Brucin und neutrales Sulfat) berechneten Wert entsprechen.

Zum Beispiel verbrauchten 0,3052 g Subst. 32,9 mg KOH.

$\text{C}_{82}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$.	Berechnet	Gefunden
Säurezahl	102,2	107,8

Immerhin lassen diese Beobachtungen erkennen, daß tatsächlich das gesuchte Brucinsalz des Schwefelsäureesters vorlag, dem folgende Strukturformel zu erteilen ist:



[A. 225.]

Über die gebräuchlichen Apparate zur Bestimmung der Radioaktivität von Quellen.

Bemerkungen zu dem Aufsatz
von Professor Henrich und Dr. Glaser.

Von Dr. med. S. LOEWENTHAL, Braunschweig.

(Eingeg. 8./2. 1912.)

Bei Besprechung des Engler-Sieveking'schen Fontaktoskopes erwähnen die Autoren¹⁾ auch die von mir angegebene Modifikation dieses Instrumentes, welche in einer erheblichen Verkleinerung der Meßkanne wie des Zerstreuungskörpers besteht, und sie meinen, daß das Instrument deswegen zur Quellmessung nicht zu empfehlen sei, weil es erheblich niedrigere Werte angäbe wie das Engler-Sieveking'sche Originalinstrument; eine solche Differenz bleibe auch dann noch bestehen, wenn man die nötigen Korrekturen, so auch die Duane'sche angebracht hätte. Es ergibt sich in einem Beispiel ihrer Aufstellung folgendes:

Fontaktoskop nach Engler und Sieveking ergibt:

$$i \cdot 10^3 = 6,7 \text{ M. E., korrigiert: } 8,0 \text{ M. E.}$$

Fontaktoskop nach Loewenthal ergibt:

$$i \cdot 10^3 = \left. \begin{array}{l} 4,7 \\ 4,5 \end{array} \right\} \text{ M. E., korrigiert } \left. \begin{array}{l} 6,9 \\ 6,4 \end{array} \right\} \text{ M. E.}$$

¹⁾ Diese Z. 23, 16 (1912).

Bei dieser vergleichenden Messung haben die Autoren aber offenbar die Korrekturen nicht so zur Anwendung gebracht, wie es die beiden Apparate bedürfen. Wie leicht zu berechnen und in meinem Grundriß der Radiumtherapie (Wiesbaden 1912), S. 25, genauer angegeben ist, wären die Gesamtkorrekturen bei Messungen von je 1000 ccm Wasser folgende: Für das Engler-Sieveking'sche Instrument 1,2; für die von mir angegebene Modifikation 1,73; berücksichtigt man aber diese Gesamtkorrektur, so ergibt sich aus den ursprünglich von den Autoren gefundenen Zahlen für Engler-Sieveking in der Tat die Zahl 8,0; für mein Instrument die Zahlen:

$$\begin{array}{r} 8,13 \\ 7,78 \\ \hline \text{Mittel } 7,96 \end{array}$$

wobei von einer erheblichen Differenz nicht mehr die Rede sein kann.

Offenbar haben die Autoren übersehen, daß bei der kleinen 2 l-Kanne jener Faktor, welcher den Absorptionskoeffizienten für die im Wasser zurückbleibende Emanation berücksichtigt, viel größer ist als bei der 10 l-Kanne von Engler-Sieveking.

Der zweite von den Autoren gerügte Übelstand (Fehlen eines Hahnes zur Ausgleichung des Überdrucks beim Schütteln heißer oder CO_2 -reicher Quellen) läßt sich bei heißen Wässern durch Abkühlung der gefüllten Kanne vor dem Schütteln völlig ausgleichen und ist bei CO_2 -Wässern in Betracht der übrigen in der Natur der Sache liegenden weit erheblicheren Fehlerquellen ohne Bedeutung. [A. 24.]

Einige physikalisch-chemische Bemerkungen.

Von K. ARNDT.

(Eingeg. 20./2. 1912.)

In einem Aufsatz: „Die ‚Gefährlichkeit‘ des Chlormagnesiums in der Appretur“¹⁾ beschreibt E. Ristenpart. Versuche, bei denen er 240 ccm 0,2%ige Salzsäure für sich oder nach Zusatz von 60 g Chlormagnesium destilliert hat. Er findet im ersten Falle Salzsäure im Destillat, sobald die Säure bis auf 0,6% eingedampft ist; im zweiten Falle geht von Anfang an etwas Säure über. Als Grund für diesen Unterschied nimmt er entweder den um 2° höheren Siedepunkt oder die „Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch das Chlormagnesium aus der Lösung“ an.

Es befremdet mich, daß Ristenpart bei dieser Erörterung die moderne Theorie der Lösungen anscheinend gar nicht berücksichtigt. Im Sinne der Ionentheorie ist die Sache einfach so zu erklären, daß durch den großen Zusatz von Chlormagnesium die elektrolitische Dissoziation des Chlorwasserstoffs stark zurückgedrängt und damit die Konzentration des ungespaltenen HCl entsprechend vermehrt wird. Mit dieser Konzentration wächst aber der Dampfdruck des HCl.

¹⁾ Diese Z. 23, 290 (1912).