

Das aus Kalium- und Natriumchlorid bestehende Salzgemenge löst man, wenn das Gewicht dessen nicht mehr als 0,1 g beträgt — wie dies gewöhnlich der Fall ist — in etwa 10 ccm Lösung 1; sollte das Salzgemenge mehr als 0,1 g wiegen, so wird entsprechend mehr Lösung 1 verwendet, nämlich die 100—150fache Menge des Grammge wichtes in Kubikzentimetern. Die Abscheidung des Kaliumhydrotartrats beginnt schon nach einigen Minuten, doch muß man bis zur vollständigen Ausscheidung etwa 2 Stunden warten. Während dieser Zeit ist die Glasschale oder das Bechergläschen bei möglichst gleicher Temperatur zu halten, ferner muß die Glasschale oder das Bechergläschen gut bedeckt gehalten werden (z. B. mit einem Glassturz, den man mit einigen Tropfen Weingeist befeuchtet hat), damit kein Weingeist verdampfe. Es ist auch angezeigt, den Niederschlag gelegentlich mit einem ganz kleinen Glasstäbchen aufzurühren. Nach Verlauf der angegebenen Zeit sammelt man den Niederschlag in einem kleinen Glastrichter, in welchen man einen Wattebausch von etwa 0,05 g Gewicht hineingedrückt und mit Lösung 2 benetzt hatte. Die Schale und der Niederschlag werden mit 10—20 ccm Lösung 2 gewaschen, darauf wird der Niederschlag in etwa 10 ccm kochendheißem Wasser gelöst, endlich das in Lösung befindliche Kaliumhydrotartrat mit carbonatfreier $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge⁵⁾ gemessen; am besten ist es, die Lauge auf reines Kaliumhydrotartrat einzustellen.

Es sollen nun einige Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, die mit dem beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Zu 500 ccm künstlicher Calciumhydrocarbonatlösung (Härte 20°) und ebensoviel Magnesiumsulfatlösung (Härte 20°) wurden abgemessene Mengen Natriumchlorid- und Kaliumnitratlösung hinzugefügt, dann die Bestimmungen in beschriebener Weise vorgenommen. Die Ergebnisse waren diese:

Angewendet		Gefunden	
NaCl + KCl	Na ⁺ K ⁺	NaCl + KCl	Na ⁺ K ⁺
174,8 mg	50,0 m	25,0 mg	176,4 mg
174,8 „	50,0 „	25,0 „	177,2 „
174,8 „	50,0 „	25,0 „	176,0 „
			50,9 „
			24,3 „
			24,8 „

VI. Neuerdings sind versuchsweise auch massive Zinkröhren oder „galvanisierte“ Eisenröhren für Wasserleitungen in Gebrauch und scheinen immer mehr in Anwendung zu kommen, so daß in der Zukunft zinkhaltiges Leitungswasser zur Untersuchung öfters vorliegen dürfte. Der Nachweis des Zinkes kann auf folgende Weise erfolgen:

Es werden zweimal etwa 100 ccm klares Untersuchungswasser⁶⁾ genommen und beide Proben mit je 1 ccm Salzsäure (10%) und mit 1—2 ccm Schwefelwasserstoffwasser oder ein Tropfen (nicht mehr!) Natriumsulfatlösung (10%) versetzt; zu der einen Wasserprobe werden jetzt noch 5 ccm Ammoniumacetatlösung (15%) hinzugefügt. Enthält das Wasser im Liter

10 mg Zink, trübt sich die Flüssigkeit fast sofort,
5 mg Zink, trübt sich die Flüssigkeit in etwa $\frac{1}{2}$ Minute,
2 mg Zink, trübt sich die Flüssigkeit in etwa 1 Minute.

Die Vergleichsflüssigkeit bleibt, auch wenn das Wasser im Liter gleichzeitig 10 mg Ferro-eisen enthält, wenigstens 5 Minuten lang völlig klar. In Gegenwart von Ferrieisen oder nach längerem Stehen trüben sich natürlich vom zur Ausscheidung gelangenden Schwefel beide Wasserproben, auch wenn kein Zink vorhanden ist. Weniger als 2 mg Zink im Liter lassen sich auf diese Weise nicht mehr sicher nachweisen; auch bei 2 mg ist die Trübung schon sehr schwach. —

⁵⁾ Um zu carbonatfreier Lauge zu gelangen, löst man 4,0 g reinstes Natriumhydroxyd mit 100 ccm Kalkwasser in dest. Wasser auf 1000 ccm; die Lösung wird erst nach einigen Tagen benutzt.

⁶⁾ Ist das Untersuchungswasser trübe, so muß es vorher filtriert werden. Bevor man aber das Filtrieren vornimmt, sättigt man die Wasserprobe mit Kohlendioxyd, um beim Filtrieren sicher keinen Zinkverlust zu erleiden. Nötigenfalls fügt man zu der mit Kohlendioxyd gesättigten Wasserprobe einige Tropfen Alaunlösung, um ein krystallklares Filtrat zu erhalten.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Zinkspuren (auch neben Blei- und Kupfer) vgl. Angew. Chem. 26, I, 38 [1913].

Der Inhalt vorliegender Abhandlung läßt sich im folgenden zusammenfassen:

Es wurde versucht die alte jodometrische Sauerstoffbestimmung dahin abzuändern, daß der durch vorhandene Nitrite und organische Stoffe verursachte Fehler vermieden wird.

Zur Bestimmung der Alkalien in Wasser wurde ein teilweise neues Verfahren ausgearbeitet, bei welchem das leicht zu Verlusten führende Glühen umgangen wird; das Kalium gelangt auf maßanalytischem Wege zur Bestimmung.

Endlich konnten auch einige Angaben bezüglich des Zinknachweises in Leitungswasser gemacht werden. [A. 126.]

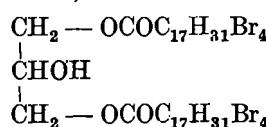
Über Glyceride der Linolsäure.

Von AD. GRÜN und H. SCHÖNFIELD.

(Schluß von S. 39)

α, α - Diglycerid der 9, 10—12, 13-Tetra bromostearinsäure

(α, α - Di - 9, 10—12, 13-Tetra bromostearin).



Zur Darstellung dieser Verbindung muß man durch längeres Erhitzen auf 100—110° vollkommen getrocknetes tetra bromostearinsaures Kalium verwenden. 20 g des Salzes werden mit etwas weniger als der berechneten Menge Dichlorhydrin (= 1,9 g) in einem 150 ccm fassenden Rundkolben im Wasserstoffstrom unter Rückflußkühlung während 10 Stunden auf 120—140° erhitzt. Nach etwa 3—4 Stunden sieht man die weiße Masse allmählich sintern, und nach 10 Stunden ist die Masse bis auf einen kleinen Rest flüssig. Dabei ist, um das Zusammenschmelzen zu beschleunigen, von Zeit zu Zeit Umschwenken erforderlich. Das erhaltene Rohprodukt, eine weiche, etwas schmierige Masse, wird darauf in fein verteilt Zustande mit 200 g Äther 2 Stunden gekocht, möglichst schnell von unveränderter Seife und Chlorkalium abfiltriert, der Äther abdestilliert und der Rückstand in wenig warmem, absolutem Alkohol gelöst. Das Diglycerid ist in mäßig warmem Alkohol leicht löslich, zeigt also darin ein abweichendes Verhalten von den Diglyceriden der nicht halogenierten Stearinsäure, welche sich schwer in Alkohol lösen. Nach Filtrieren unter Eiskühlung wird krystallisiert, schnell abgesaugt, mit eiskaltem, absolutem Äther gewaschen und nochmals aus Alkohol krystallisiert. Das so gewonnene α, α -Ditetrabromstearin ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 71—72° schmilzt. (Eine Mischprobe mit dem aus α, α -Dilinolein durch Bromieren dargestellten Präparat schmolz bei derselben Temperatur.) Es ist leicht löslich in Äther und in warmem Alkohol.

Analyse:

0,1850 g Substanz gaben 0,2505 g CO_2 und 0,0960 g H_2O
0,1654 g Substanz gaben 0,2234 g CO_2 und 0,0872 g H_2O
0,1656 g Substanz gaben 0,1973 g Ag Br .

$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_5\text{Br}_8$:	Berechnet	Gefunden
C = 37,28%	36,92%	36,83%
H = 5,41%	5,80%	5,89%
Br = 50,95%	50,70%	

Versuche zur Überführung des α, α - Di-Tetra bromostearins in α, α - Dilinolein.

Bei diesen Versuchen durften selbstverständlich nur solche bromabspaltende Mittel angewendet werden, die nicht gleichzeitig verseifend wirken konnten. Dadurch war die

Auswahl schon ziemlich beschränkt. In erster Reihe kam Jodkalium in Betracht; es gelang aber nicht, die Verbindung durch Kochen mit Jodkalium zu entbromen, auch nicht bei Zusatz von Thiosulfat, von Kupferpulver, kolloidalem Silber u. a. m. Verdünnen mit Alkoholen, Aceton, selbst mit dem sonst bewährten Methyläthylketon versagten. Es wurden in keinem Fall mehr als etwa 5% der gebundenen Brommenge abgespalten. Endlich gelang es, im Acetessigester ein Medium zu finden, in dem die Einwirkung des Jodkaliums auf das Ditetrabromstearin bedeutend energetischer eintrat.

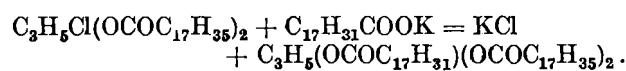
Wir lösten 6 g Diglycerid in 30 g warmem Acetessigester, fügten 10 g feinstgepulvertes Jodkalium zu und erhitzten auf dem Wasserbade. Die Lösung färbte sich momentan violettrot. (Bei einem blinden Versuch: Erhitzen von Acetessigester mit Jodkalium, konnte keine Jodentwicklung konstatiert werden, erst nach langem Erhitzen trat eine schwache Gelbfärbung ein.)

Bei kräftigem Schütteln mit angefeuchtetem Natriumthiosulfat entfärbte sich die Lösung vollständig. Die tiefviolette Farbe kam aber bald wieder zum Vorschein, ein Zeichen des Fortschreitens der Reaktion. Nach zehnständigem, gelindem Erhitzen konnte keine weitere Jodentwicklung mehr nachgewiesen werden. Die Lösung blieb nur schwach gelb gefärbt. Es wurden nun etwa 30 ccm Äther zugesetzt, filtriert, Thiosulfat, Brom- und Jodkalium mit Wasser ausgewaschen und die Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nachdem der Acetessigester und der Äther durch Destillation im Vakuum entfernt waren, blieb ein rötlich gefärbtes neutrales Öl zurück. Es zeigte noch einen schwachen Acetessigestergeruch, von dem es nicht zu befreien war.

Die Entbromung war praktisch quantitativ verlaufen, da die Substanz nur mehr Spuren von Halogen enthielt. Das Reaktionsprodukt war aber nicht reines Dilinolein, seine Jodzahl wurde nämlich zu 120 gefunden. Anscheinend waren gesättigte Kondensations- oder Additionsprodukte entstanden. Die Abtrennung derselben und die Aufklärung der zu ihrer Bildung führenden Nebenreaktion mußte einer späteren eigenen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Im Anschluß an die im Vorstehenden beschriebenen Versuche sollten auch noch einige gemischte linolsäurehaltige Glyceride dargestellt werden. Wir versuchten zuerst die Darstellung der beiden isomeren Linoleodistearine und der Linoleodipalmitine; auch diese Reaktionen verliefen weniger glatt, als die Bildung der Glyceride von gesättigten Fettsäuren und von Ölsäure.

Zur Darstellung von α -Linoleo- α , β -Distearin ließen wir zunächst, in Anlehnung an das von Grün und Theieme⁶⁾ ausgearbeitete Verfahren, Kaliumlinolat auf α , β -Distearochlorhydrin einwirken. Dabei sollte ein Umsatz im Sinne folgender Gleichung eintreten:



Die Reaktion verlief aber (bei 120—140° in Wasserstoffatmosphäre) sehr träge; wir erhielten das Triglycerid nur in schlechter Ausbeute, vermengt mit viel unverändertem Distearochlorhydrin, von welchem es infolge ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse nicht vollständig getrennt werden konnte. Deshalb schlugen wir einen anderen Weg ein und gingen vom α , β -Distearin aus; es war vorauszusehen, daß sich diese Verbindung — im Falle die Reaktion wieder unvollständig verlief — leichter aus dem Rohprodukt entfernen ließe. Aber auch die Umsetzung von Distearin mit Linolsäure ergab nur ungenügende Resultate, erst nach Ersatz der Linolsäure durch Linolsäureanhydrid konnten wir schließlich das Triglycerid rein erhalten.

Nachdem das Anhydrid der Linolsäure bisher noch nicht in der Literatur beschrieben ist, geben wir die Darstellung der Verbindung an:

Linolsäureanhydrid. ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}_2\text{O}$)

10 g reiner, farbloser Linolsäure werden in einem Einschmelzrohr mit 10 g Essigsäureanhydrid während 4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Linolsäure löst sich im Essigsäureanhydrid nicht sofort auf; die beiden Flüssigkeiten bilden zwei scharf getrennte Schichten, die sich auch beim Schütteln nicht vermischen. Nach einer gewissen Zeit erfolgt jedoch plötzlich vollständige Lösung, und man erhält eine homogene, farblose Flüssigkeit. Nach Beendigung der Reaktion wird die Essigsäure und das unverbrauchte Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert.

Es gelang nicht, das Linolsäureanhydrid durch bloße Destillation vollkommen essigsäurefrei zu erhalten. Die weitere Reinigung des Produktes, welches ein gelb gefärbtes, schwach nach Essigsäure riechendes Öl darstellt, wird aber auf folgendem Wege erzielt. Man löst das Öl in der gleichen Menge absolutem Alkohol und setzt ein wenig 96%igen Alkohol hinzu. Schon die ersten Tropfen des feuchten Alkohols bewirken eine Trübung, und bei weiterem Zusatz fällt das Linolsäureanhydrid aus. Es wird kräftig geschüttelt, die obere Alkoholschicht vorsichtig abgehebelt und die Operation drei- bis viermal wiederholt. Hierauf wird das entsäuerte Linolsäureanhydrid im Vakuum über Chlorcalcium vom Alkohol befreit. Ausbeute 7 g. Das Linolsäureanhydrid ist ein hellgelbes, geruchloses Öl, löslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin. Die Verbindung reagiert vollkommen neutral.

0,1590 g Substanz verbrauchten 22,90 ccm $1/10$ -n. Hübelscher Jodlösung.

0,9156 g Substanz verbrauchten 6,95 ccm $1/2$ -n. Kalilauge.

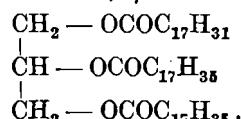
0,1505 g Substanz gaben 0,4378 g CO_2 und 0,1488 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_3$:	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	187,52	182,80
Verseifungszahl	207,4	213,1
C	79,70%	79,33%
H	11,43%	11,06%

Der Reinheitsgrad des Linolsäureanhydrids entspricht dem des Ausgangsproduktes. Die Jodzahl des Anhydrids ist nach der Theorie um 6,45 höher als die der freien Säure. Die gefundene Differenz beider Werte beträgt = 5,16.

Die Verseifungszahl soll durch die Anhydrisierung um 7,4 zunehmen, die tatsächliche Zunahme betrug 213,1 bis 204,5 = 8,6.

α -Linoleo- α' , β -distearin.



Je 6 g α , β -Distearin wurden mit 3 g Linolsäureanhydrid in einer Wasserstoffatmosphäre von 8 mm Druck auf 140 bis 160° erhitzt. Nach 10 stündiger Reaktionsdauer extrahierten wir das nach dem Erkalten zu einer weichen, gelblichen Masse erstarrte Gemisch mit kaltem, trockenem Äther. Nur ein Teil ging in Lösung; der ungelöste Rest erwies sich als unverändertes Distearin (F. 73°). Aus der Lösung krystallisierten zuerst auch noch einige Fraktionen von Distearin. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge dieser Fraktionen im Vakuum, Zusatz von einigen Kubikzentimeter absolutem Alkohol und Abkühlen in einer Eis-Kochsalzmischung konnte noch eine vierte Fraktion gewonnen werden, welche zwischen 29—32° schmolz. Sie wurde mit kaltem, niedrig siedendem Ligroin verrieben, wobei sich fast alles löste. Die Lösung wurde schnell von einer kleinen Trübung (den letzten Spuren von Distearin) abfiltriert, im Vakuum auf ca. 12 ccm eingeengt und bei —10° krystallisiert gelassen. Wir erhielten weiße, weiche Krystalle vom Schmelzpunkt 33,5—34°, die sich als reines Linoleodistearin erwiesen.

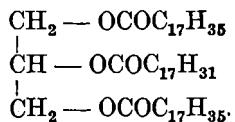
Analysen:

0,1140 g Substanz gaben 0,3231 g CO_2 und 0,1165 g H_2O .

0,1435 g Substanz gaben 0,4056 g CO_2 und 0,1499 g H_2O .

0,1359 g Substanz verbrauchten 6,2 ccm $1/10$ -n. Jodlösung.

<u>C₅₇H₁₀₆O₆:</u>	Berechnet	Gefunden
C	77,20%	77,29% 77,08%
H.	11,96%	11,46% 11,69%
Jodzahl	57,46	57,90

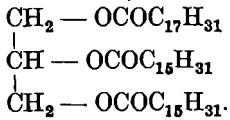
 β -Linoleo- α , α' -distearin.

6 g α , α' -Distearin und 3 g Linolsäureanhydrid wurden unter Evakuieren und Durchleiten eines schwachen Kohlendioxydstromes 10 Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Nach Erkalten wurde das eben noch flüssige Produkt mit niedrig siedendem Ligroin behandelt und die Lösung auf 5° abgekühlt. Nach einstündigem Stehen im Eisschrank war unverändertes Distearin auskristallisiert, von dem abfiltriert wurde. Die Ligroinlösung wurde darauf im Vakuumexsiccator bis zur beginnenden Krystallisation eingedunstet, hierauf für etwa 15 Minuten in Eiskochsalzmischung gestellt, wobei sich eine größere Krystallfraktion abschied, die sehr schnell abgesaugt und mit ein wenig eiskaltem Äther gewaschen wurde. Die sehr weiche, bei Zimmertemperatur butterartige Substanz wurde zwecks Reinigung in 30 ccm eiskaltem Äther gelöst und von einem kleinen Rückstand abfiltriert. Die Lösung wurde nun über Schwefelsäure und Mohnöl im Vakuumexsiccator auf die Hälfte ihres Volumens eingedunstet, darauf bis zur beginnenden Krystallisation in der Kältemischung stehen gelassen, und dann der Äther vollständig verjagt. Die Ausbeute war besser als beim α -Linoleodistearin; sie betrug 1,9 g. Das β -Linoleo-distearin bildet in reinem Zustande weiße, sehr weiche Krystallchen. Die Verbindung löst sich in Ligroin, Äther, Chloroform; die krystallisierte Substanz schmilzt bei 41 bis 42°, der wieder erstarrte Schmelzfluß bei 36°.

Analysen:

0,1844 g Substanz gaben 0,5236 g CO₂ und 0,2031 g H₂O. 0,1723 g Substanz verbrauchten 7,65 ccm 1/10-n. Hüblicher Jodlösung.

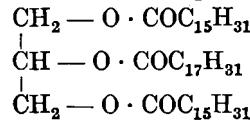
<u>C₅₇H₁₀₆O₆:</u>	Berechnet	Gefunden
C	77,20%	77,44%
H.	11,96%	12,32%
Jodzahl	57,46	56,35

 α -Linoleo- α , β -dipalmitin.

6 g α , β -Dipalmitin wurden mit 3,5 g Linolsäureanhydrid 10 Stunden unter Evakuieren, in der Wasserstoffatmosphäre auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Krystallkuchen mit kaltem Äther extrahiert und vom unveränderten Dipalmitin abfiltriert. Die ätherische Lösung wurde genau wie bei den früher beschriebenen Versuchen der fraktionierten Krystallisation unterworfen, wobei als letzte Fraktion eine kleine Menge Linoleodipalmitin in Form sehr

weicher, undeutlicher Krystallchen erhalten wurde. Die Verbindung schmilzt nicht ganz scharf bei 11,5—13°. 0,2040 g Substanz verbrauchten 10,15 ccm 1/10-n. Hüblicher Jodlösung. 0,1647 g Substanz verbrauchten 8,25 ccm 1/10-n. Hüblicher Jodlösung.

<u>C₅₅H₉₈O₆:</u>	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	61,17	63,15 63,57

 β -Linoleo- α , α' -dipalmitin.

Die Verbindung wurde in analoger Weise wie die oben beschriebenen Triglyceride, aus α , α' -Dipalmitin und Linolsäureanhydrid dargestellt und durch Fraktionieren isoliert. Aus 8 g Dipalmitin erhielten wir etwa 2,5 g β -Linoleo- α , α' -Dipalmitin in weißen, flockigen Krystallen, die bei 28—29° schmolzen und sich in Äther, Ligroin und Chloroform leicht lösten.

0,1570 g Substanz gaben 0,4399 g CO₂ und 0,1691 g H₂O. 0,2075 g Substanz verbrauchten 10,1 ccm 1/10-n. Jodlösung. 0,2217 g Substanz verbrauchten 10,9 ccm 1/10-n. Jodlösung.

<u>C₅₃H₉₈O₆:</u>	Berechnet	Gefunden
Jodzahl	61,17	61,78 62,40
C	76,62	76,41
H.	11,80	12,05

[Zusammenfassung.]

Die bekannten Methoden zur Synthese von Glyceriden bestimmter Konstitution lassen sich nur mit Auswahl auf die Darstellung linolsäurehaltiger Glyceride anwenden und ergeben in quantitativer Beziehung im allgemeinen weniger günstige Resultate, als bei der Darstellung gesättigter und einfach-ungesättigter Verbindungen erhalten werden.

Zur Darstellung der zweifach-gemischten Triglyceride mit einem Linolsäureradikal ist es zweckmäßig, von den entsprechenden Diglyceriden auszugehen und sie mit Linolsäureanhydrid zu verestern. (Die zweifach-gemischten Triglyceride mit zwei Linolsäureradikalen dürfen sich in analoger Weise aus den entsprechenden Monoglyceriden und Linolsäureanhydrid synthetisieren lassen.) Andere Ausgangsprodukte für diese Triglyceride sind die Dilinolein. Dilinolein kann aus Linolsäure durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Dichlorhydrin erhalten werden. Man kann Dilinolein aber auch aus dem Linolsäuretetrabromid, einem Zwischenprodukt der Linolsäuredarstellung, erhalten, indem man das Kaliumsalz mit Dichlorhydrin umsetzt und das so entstehende Octobromid des Dilinoleins, das Di-Tetrabromstearin, entbromt. Durch Bromierung wird das Dilinolein wieder in das Octobromid zurückverwandelt. Es ergibt sich somit folgendes Reaktionsschema:

