

281. Ad. Grün: Bemerkungen über die Methoden zur Synthese von Glyceriden.

(Eingegangen am 30. Juni 1913.)

In Heft 8 dieser Berichte¹⁾ findet sich eine Mitteilung von B. W. van Eldik Thieme, in der sich der genannte Autor mit den von mir beschriebenen Darstellungen von Diglyceriden beschäftigt.

Wenn auch die Ausführungen des Hrn. Thieme darin gipfeln, daß er die Synthese der Diglyceride nach der von mir und Theimer²⁾ ausgearbeiteten Silbernitritmethode an Stelle aller andren ausschließlich empfiehlt, so kann mich das doch nicht bestimmen, die experimentellen und theoretischen Fehler, auf die er dieses, mir sonst sehr schmeichelhafte Urteil gründet, zu übersehen. Zugleich möchte ich auch andre irrige Angaben Hrn. van Eldik Thiemes richtigstellen.

Ich habe seinerzeit mit Schacht³⁾ nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von laurinsaurem Kalium auf α, α -Dichlorhydrin, wie zu erwarten, symmetrisches Dilaurin entsteht. Hr. Thieme behauptete später gefunden zu haben, daß hauptsächlich α, β -Dilaurin, Trilaurin und wahrscheinlich auch ein wenig α -Dilaurin gebildet wird⁴⁾. Ich habe das mit Schacht erhaltene Resultat experimentell geprüft, bestätigt und so nachgewiesen, daß die Angabe des Hrn. Eldik Thieme falsch ist. Es wäre auch nicht einzusehen, daß gerade die Laurinate mit α, α -Dichlorhydrin unter Bildung von α, β -Diglycerid reagieren, während alle andren fettsauren Salze, wie zu erwarten, die symmetrischen α, α -Diglyceride ergeben (Distearin, Dipalmitin und Dimyristin). Zuletzt haben Wegscheider und Zmerzlikar auch das symmetrische Diacetin aus α, α -Dichlorhydrin dargestellt⁵⁾. Hr. Eldik Thieme tritt denn auch insofern einen Rückzug an, als in seiner letzten Mitteilung nicht mehr davon die Rede ist, daß aus dem α, α -Dichlorhydrin hauptsächlich α, β -Dilaurin entstünde; er hält aber die Möglichkeit eines solchen Überganges indirekt doch aufrecht und verweist bezüglich der von mir vermißten Erklärung für diese angebliche Tatsache — die in der ganzen Strukturchemie kein Analogon fände — auf seine Hypothese, daß im weiteren Verlaufe der Einwirkung von trockner Seife auf Dichlorhydrin unter andrem Alkalihydroxyd in Freiheit gesetzt würde, was in einer Folge von Reaktionen zur Bildung aller Arten von Glyceriden führe. Diese Hypothese wird wiederum damit begründet, daß ein Seifen-Glycerin-Gemisch alkalisch reagiert⁶⁾. Hr. van Eldik Thieme überträgt ohne weiteres eine Reaktion des Glycerins auf die Halogenhydrine desselben und richtet an mich die Aufforderung, ich möge versuchen, eine (andre) Erklärung der Tatsache zu geben, daß bei der

¹⁾ S. 1653. ²⁾ B. 40, 1795 [1907]. ³⁾ B. 40, 1787 [1907].

⁴⁾ J. pr. [2] 85, 296 [1912].

⁵⁾ Ch. Z. 1913, 739, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissenschaften vom 2. Mai 1913.

⁶⁾ J. pr. [2] 85, 288 [1912].

Einwirkung trockner Seife auf α -Monochlorhydrin neben Monoglycerid auch Di- und Triglycerid auftritt. Diese Erklärung ist schnell gegeben: Die Glycerin-halogenhydrine zersetzen sich bei den Glycerid-Synthesen partiell unter Abspaltung von Halogen-Wasserstoff. Die Reaktionsgemische mit Seifen reagieren nicht alkalisch (wie Hr. Eldik Thieme anzunehmen scheint), sondern meistens sauer. Es wird also Fettsäure frei, die das primär entstehende Monoglycerid zu Di- und Triglycerid verestert. Bei der Anwendung von α, α -Dichlorhydrin treten aber diese Nebenreaktionen zurück, weil das Halogen in dieser Verbindung wesentlich fester gebunden ist und es wäre falsch, aus den, beim α -Monochlorhydrin und beim α, β -Dibromhydrin gemachten Beobachtungen ohne Einschränkung auf das Verhalten des α, α -Dichlorhydrins zu schließen. Noch unrichtiger ist es natürlich, eine Eigenschaft des Glycerins ohne weiteres bei den Halogenhydrinen vorauszusetzen, wie es Hr. Thieme tut.

Hr. Eldik Thieme hat auch versucht, meine Darstellung des labilen α, α -Dilaurins aus Glycerin-Schwefelsäure und Laurinsäure zu wiederholen; es ist ihm jedoch nicht gelungen, die Substanz zu isolieren. Hingegen gibt er an, neben Dilaurin Mono- und Trilaurin gefunden zu haben. Vielleicht ist das eine wie das andre darauf zurückzuführen, daß er entgegen meiner Vorschrift das Rohprodukt vor der Abtrennung der Schwefelsäure 24 Stdn. mit Äther und Ligroin schüttelte. In dieser langen Zeit können selbstverständlich durch die Schwefelsäure und noch mehr durch die Glyceridschwefelsäureester sowohl Abbau- als auch Aufbaureaktionen verlaufen. Es ist ja bekannt, daß organische Schwefelsäureester wie die Lipasen sowohl fettspaltend als auch synthetisierend wirken. Daß dem flüssigen Dilaurin Mono- und Trilaurin wenigstens in Spuren beigemengt sein könnten, habe ich übrigens selbst angegeben¹⁾.

Wie Hr. van Eldik Thieme dazu kommt, zu bemängeln, daß ich die Verseifungszahlen mit zu geringen Substanzmengen ausführe, so daß bei Titration mittels $\frac{1}{2}$ -Lauge und Ablesungsfehlern von je 0.1 ccm, Fehler von 5—15 Einheiten entstehen müßten, ist mir vollends unverständlich. Erstens sind die, in meiner letzten Mitteilung angegebenen Verseifungszahlen der Dilaurin-Präparate mit über 1 g Substanz ausgeführt. Zweitens verwende ich bei der Analyse geringerer Substanzmengen $\frac{1}{5}$ -n. Lauge und pflege Ablesungsfehler von 0.1 ccm nach Tunlichkeit zu vermeiden.

Für Hrn. Thiemes Art, zu zitieren, ist übrigens charakteristisch, daß er mir vorwirft, ich hätte in meiner Habilitationsschrift²⁾ eine mit 0.1890 g Substanz bestimmte Verseifungszahl angegeben, jedoch übersieht, daß dies nur die Kontrollanalyse einer, mit der fast dreifachen Menge ausgeführten Bestimmung ist, daß ferner beide Analysen nur um eine Einheit vom theo-

¹⁾ Ich habe übrigens bereits viel früher als Hr. Eldik Thieme nachgewiesen, daß — unter passend gewählten Reaktionsbedingungen — aus Glycerinschwefelsäure und Fettsäure neben Diglyzerid auch nennenswerte Mengen von Monoglyzerid gebildet werden können. (Über die Konstitution der Fette, Habilitationsschrift, Zürich 1907, S. 100.)

²⁾ S. 94.

retischen Wert (der in der Mitte liegt) abweichen und daß die Elementaranalyse der gleichen Substanz für Kohlenstoff und Wasserstoff auf 0.01 % mit der Theorie übereinstimmt.

Noch bezeichnender ist vielleicht das folgende Beispiel: Er schreibt¹⁾: »Auch Grün und Theimer haben das Dilaurochlorhydrin dargestellt. Ihre Behauptung, »daß außer Dilaurin keine Nebenprodukte entstehen«, ist nicht richtig. Auch Monolauro-chlorhydrin wird gebildet«. Ich begnüge mich, dieser Angabe einfach den betreffenden Passus aus der Mitteilung von Theimer und mir gegenüber zu stellen²⁾:

Man erhält so 50 % Ausbeute und außer wenig Dilaurin keine Nebenprodukte, während nach den sonst eingehaltenen Bedingungen fast untrennbare Gemische von **Monolauro-** und **Dilauro-chlorhydrin** in Mengen von 60 — 70 % der angewandten Laurinsäure entstehen«.

Schließlich muß ich Hrn. Eldik Thiemes Behauptung, daß ich die Methode von Guth verurteile und diesbezüglich mit ihm »völlig einig« sei, entschieden zurückweisen.

Ich habe zwar die Mängel der Methoden von Krafft und Guth früher als er bemerkt und sie gelegentlich — wie es die Pflicht eines jeden Beobachters ist — erwähnt. Damit habe ich mir aber kein Richteramt angemaßt, und hätte mich — auch wenn ich die Methoden für weniger brauchbar hielte, als sie es in der Tat sind —, nicht für befugt gehalten, sie nach dem Vorgange des Hrn. Eldik Thieme zu »verurteilen« und zu »verwerfen«.

Außig a. E. Wissenschaftliches Laboratorium der Firma Georg Schicht A. G.

282. Hermann Leuchs, Johannes Wutke und Erich Gieseler: Über vier verschiedene Anhydride der Dibenzyl-essigsäure; über die katalytische Wirkung der Metaphosphorsäure auf aromatische Säurechloride.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juni 1913.)

Vor längerer Zeit wurde der Versuch unternommen, die Dibenzyl-malonsäure mit Hilfe von Thionylchlorid in das entsprechende Säurechlorid zu verwandeln, das für synthetische Zwecke³⁾ benötigt wurde. Es zeigte sich jedoch, daß dabei fast ausschließlich das Dibenzyl-essigsäurechlorid erhalten wird, während das Derivat der Malonsäure nur in sehr geringer Menge entsteht. Nach einer seitdem erschienenen Arbeit von H. Staudinger und E. Ott⁴⁾

¹⁾ loc. cit. S. 294. ²⁾ B. 40, 1798 [1907].

³⁾ Vergl. B. 45, 182 [1912].

⁴⁾ B. 41, 2208 [1908].