

34. Ad. Grün und Franz Wittka: Zur Bestimmung der Konstitution von Glyceriden.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Firma Georg Schicht A.-G. in Außig a. d. E.]

(Eingegangen am 11. November 1920.)

Die Ausarbeitung einer neuen zwangsläufigen Synthese von α -Monoglyceriden durch Emil Fischer †, M. Bergmann und H. Bärwind¹⁾ ist um so dankbarer zu begrüßen, als dadurch einem Mangel abgeholfen wird, der den auf dem Gebiete der Fette Arbeitenden bereits seit längerer Zeit fühlbar ist, die Unsicherheit über die Konstitution der synthetischen Glyceride verschiedener anderer Typen, wenn auch noch nicht vollständig behoben, so doch wenigstens verringert wird. Die Annahme der genannten Forscher, daß man in den bereits vorliegenden Methoden eine Gewähr für die eindeutige Struktur der nach denselben synthetisierten Glyceride zu besitzen glaubte, ist nämlich nicht ganz, d. h. nicht in ihrer allgemeinen Fassung, zutreffend. Allerdings glaubte man eine Weile lang ziemlich allgemein, daß diese Methoden, an deren Ausarbeitung der eine von uns einigen Anteil hat, nicht nur zur Darstellung der Glyceride eines jeden Typus genügten (was auch weiterhin in Kraft bleibt), sondern auch durch ihre Zwangsläufigkeit die Stellung der Acyle mit völliger Sicherheit bestimmten. Diese Zuversicht erwies sich jedoch bald als unberechtigt; so äußerten Abderhalden und Eichwald²⁾ bereits vor 5 Jahren, daß »die Methoden zur Darstellung von Fetten bestimmter Konstitution viel von ihrer Beweiskraft verlieren«, wenigstens dann, wenn im Verlaufe der Synthese Halogenhydrin oder ein Monoacylo-monohalogenhydrin bei höherer Temperatur mit fettsaurem Salz umgesetzt wird.

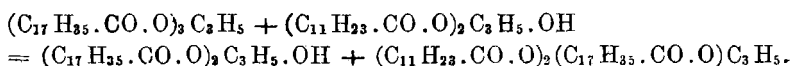
Wir haben nun diese Bedenken voll gewürdigt und sind sogar in der Kritik der synthetischen Methoden wesentlich weiter gegangen: Wir gelangten zur Überzeugung, daß nicht nur die Konstitution derjenigen Glyceride unsicher ist, bei deren Darstellung intermediär Glycid-Bildung eintreten kann, sondern auch die Konstitution der meisten anderen synthetischen Glyceride. Der Grund ist die außerordentliche Leichtigkeit, mit der Glyceride aller Art umgeestert werden. Nachdem jedes Glycerid, wie schon bekannt, bei Gegenwart von ein wenig Säure oder Alkali, oder auch — wie wir feststellten³⁾ — in Abwesenheit dieser katalytisch wirkenden Stoffe bei höherer Temperatur durch Alkohole (auch Glycerin) umgeestert wird, schlossen

¹⁾ B. 53, 1589 [1920].

²⁾ B. 48, 1849 [1915]

³⁾ Vergl. die folgende Mitteilung.

wir, daß auch Mono- und Diglyceride, die ja Alkohole bzw. Glykole sind, sowohl einander, als auch in Mischung mit Triglyceriden diese umestern könnten; z. B.:



Umesterungen dieser Art sind bei vielen Synthesen, wenn nicht wahrscheinlich, so doch wenigstens möglich.

Die Richtigkeit unserer Auffassung, die für uns auch der Ausgangspunkt ausgedehnter technischer Arbeiten war¹⁾, wird nun durch keinen Geringeren als Emil Fischer in seiner Abhandlung »Über die Wechselwirkung zwischen Ester- und Alkoholgruppen bei Gegenwart von Katalysatoren« bestätigt²⁾.

In der Erwägung, daß in manchen Fällen zwangsläufige Synthesen vielleicht überhaupt nicht möglich sind, gingen wir daran, die Bestimmung der Konstitution auf anderem Wege zu versuchen, zunächst für die Mono- und Diglyceride durch Oxydations- oder Substitutionsreaktionen. Daran sollte sich zur Konstitutionsbestimmung von Triglyceriden eine Kombination von stufenweisem Abbau zu Di- und Monoglyceriden mit Prüfung der Abbauprodukte in der angegebenen Weise schließen. Obwohl die ersten positiven Ergebnisse unserer Vorversuche schon vor ungefähr 4 Jahren vorlagen, haben wir — nachdem die beabsichtigte, gelegentliche Mitteilung derselben durch einen Zufall unterblieb³⁾ — bisher weder diese, noch die späteren Resultate veröffentlicht. Nachdem nunmehr durch Fischer und seine Mitarbeiter so schöne Erfolge in der Synthese von Glyceriden bestimmter Konstitution erzielt wurden, Erfolge, denen sich bei Weiterführung der Arbeiten sicher noch viele ähnliche anreihen werden, könnte man sich fragen, ob das von uns geplante System der Konstitutionsbestimmung gegenstandslos, die Fortsetzung der unvollendeten Arbeit und die Mitteilung der bisherigen Ergebnisse überflüssig geworden ist. Wir glauben es nicht. Die Konstitution der direkt aus Aceton-glycerin und andern Aceton Verbindungen darge-

¹⁾ Csl. P.-Anmeldungen P 2415 und P 2612.

²⁾ B. 53, 1634 [1920].

³⁾ Diese Mitteilung, eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche über die stufenweise Alkoholyse des Tristearins und die Bestimmung der Konstitution der Abbauprodukte, wurde im Februar 1917 Hrn. Prof. R. Wegscheider, Wien, zur Veröffentlichung in den Monatsheften eingesendet. Sie konnte aber, nach den bestehenden Vorschriften, nicht abgedruckt werden, weil eine vorläufige Mitteilung, obwohl sie nur einen Teil der Ergebnisse und namentlich nichts über die Konstitutionsbestimmungen enthielt, bereits im gleichen Monat in der »Chem. Umschau« (24, Heft 2, 3 und 4) erschienen war.

stellten Glyceride scheint freilich über jeden Zweifel erhaben, bei anderen Verbindungen dürfte dies doch nicht immer der Fall sein. Z. B. wird — auch von Fischer, Bergmann und Bärwind — die Veresterung freier Hydroxylgruppen in Glyceriden durch Einwirkung von Säurechlorid ausgeführt; dabei kann, wie der eine von uns mit Schacht schon bei der Einführung dieser Reaktion zeigte¹⁾, eine Umesterung eintreten. Was die Überführung der acylierten Halogenhydrine in Mono- und Diglyceride anbelangt, so scheint jede Unsicherheit dadurch behoben, daß Emil Fischer die beim Austausch des Halogens gegen Hydroxyl eintretende Umlagerung nachwies, so daß künftig die Formeln einfach zu vertauschen wären: α, β -Diacylo- α' -halogenhydrine gäben α, α' -Diglyceride, β -Acylo- α, α' -dihalogenhydrine gäben α -Monoglyceride usw. Es darf jedoch vielleicht Folgendes bemerkt werden: Emil Fischer hat die Methode von Grün und Theimer²⁾ — Überführung der Halogenverbindung mit Silbernitrit in den Salpetrigsäure-ester des Glycerids, der spontan unter Entweichen der salpetrigen Säure hydrolysiert wird — sehr verfeinert; statt die Chlorverbindung mit dem Silbernitrit bei 120° zusammenzubraten, führt er sie erst in die Jodverbindung über (was schon van Eldik-Thieme vorschlug³⁾) und behandelt diese in siedender, wäßrig-alkoholischer Mischung mit Silbernitrit. Es bleibt festzustellen, welche Rolle das Lösungsmittel spielt, ob beim Arbeiten nach dem ursprünglichen roheren Verfahren, ohne Lösungsmittel, die Umlagerung in allen Fällen gleich und vollständig erfolgt. Nach einer Beobachtung (s. Versuche A, 2) ist dies nicht der Fall.

Bei einer anderen Gruppe von Reaktionen, den Umsetzungen der Diacylo-halogenhydrine und der Acylo-dihalogenhydrine mit fettsauren Salzen, scheint die Gefahr von Umlagerungen und Nebenreaktionen geringer. Z. B. stimmt das aus α, β -Distearo-chlorhydrin und Kaliumlaurinat dargestellte Glycerid⁴⁾ mit dem von Fischer, Bergmann und Bärwind aus α -Monolaurin und Stearinsäurechlorid erhaltenen überein, ist also tatsächlich α -Lauro- α', β -distearin. Ferner scheint α, α' -Dichlorhydrin mit Kaliumstearat ohne Umlagerung zu reagieren. Immerhin wäre auch in solchen Fällen eine Konstitutionsbestimmung nach dem von uns geplanten System nicht überflüssig. Man darf auch nicht außer acht lassen, daß die Synthese von Triglyceriden bestimmter Konstitution schließlich nur Mittel zum Zweck ist und dieser auch nach erfolgreicher Durchführung aller Synthesen nicht völlig erreicht ist. Der Endzweck ist die Bestimmung der Konstitution aller

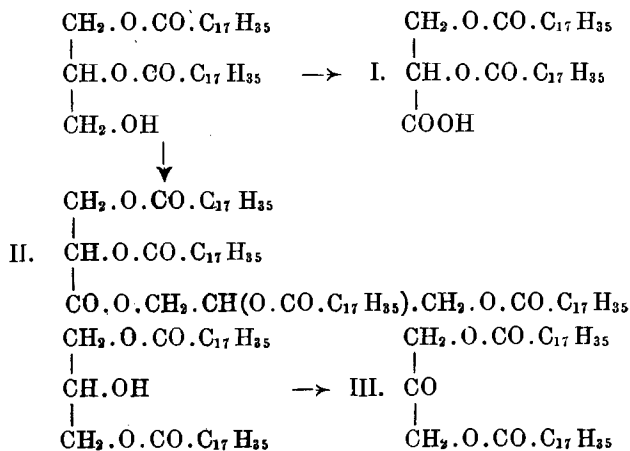
¹⁾ B. 40, 1778 [1907].

²⁾ B. 40, 1792 [1907].

³⁾ J. pr. [2] 85, 291 [1912]. ⁴⁾ Grün und Theimer, a. a. O., S. 1796.

in den natürlichen Fetten enthaltenen Glyceride. Die synthetischen Glyceride sollen letzten Endes nur zum Vergleich mit den natürlichen Glyceriden von gleicher Zusammensetzung dienen, wobei in erster Linie oder überhaupt nur die Schmelzpunkte verglichen werden. Nun ist aber ein solches Vergleichen bei Glyceriden sehr prekär. Es wird schon durch die Schmelzpunktsanomalien — Veränderungen beim Schmelzen bzw. Erstarren und beim Lagern, die auch Fischer, Bergmann und Bärwind bestätigen — erschwert, aber vielleicht noch mehr dadurch, daß ein und dasselbe Glycerid in zwei Modifikationen auftreten kann, die sich durch Löslichkeit und Beständigkeit, namentlich aber durch den Schmelzpunkt, unterscheiden. Diese subtile Isomerie-Erscheinung wurde längst von dem einen von uns und Schacht (a. a. O.) in 3 Fällen beobachtet, später durch weitere Fälle bestätigt¹⁾ und neuerdings als Koordinations-Isomerie zu deuten versucht²⁾.

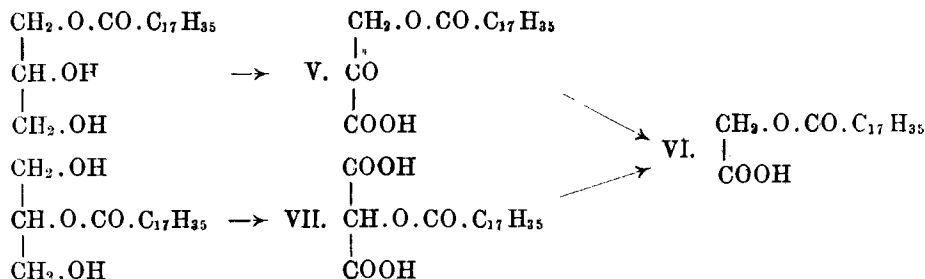
Zur Bestimmung der Konstitution von Diglyceriden hielten wir die Oxydation für am aussichtsreichsten. α, β -Diglycerid mußte dabei über den Aldehyd zur Diacylglycerinsäure oxydiert werden. Tatsächlich erhielten wir denn auch aus verschiedenen Präparaten, die nach ihrer Darstellung als α, β -Distearin anzusprechen waren bzw. dieses enthalten mußten, die Distearylglycerinsäure (I.) in Form ihres Distearinesters (II.). Die gemäßigte Oxydation von α, α' -Diglycerid sollte beim Dioxy-aceton-Derivat stehen bleiben. Distearyl-dioxy-aceton (III.) ließ sich zwar nicht isolieren, aber seine Anwesenheit unter den Oxydationsprodukten verschiedener Distearine durch die Carbonyl-Bestimmung nach Strache erweisen.



¹⁾ Grün, B. 45, 3691 [1912].

²⁾ Grün, Öl- und Fettindustrie 1, 225, 252 [1919].

Bei der Oxydation der Monoglyceride sind die Verhältnisse weniger übersichtlich. Eine Aufzählung aller möglichen Zwischenprodukte ist sicher unnötig; es genügt, anzuführen, daß α -Monostearin über die Stearyl-oxy-brenztraubensäure (V.) schließlich Stearyl-glykolsäure (VI.), dagegen β -Monostearin als Endprodukt der gemäßigten Oxydation Stearyl tartronsäure (VII.) geben mußte. Es war allerdings zu befürchten, daß die Stearyl-tartronsäure höchst unbeständig ist und sofort in Stearyl-glykolsäure übergehen wird:



Die Stearyl-tartronsäure, die wir synthetisch darzustellen versuchten, erwies sich tatsächlich als höchst unbeständig. Unsere Versuche, bei denen wir aus verschiedenen Monostearin-Präparaten nur Stearyl-glykolsäure erhielten, sind somit zur Konstitutionsbestimmung unverwendbar. Weitere Versuche, etwa unter milderer Bedingungen und mit größeren Mengen zwecks Isolierung von Zwischenprodukten, wie Oxy-brenztraubensäure, erübrigen sich aber, nachdem nunmehr in der Kondensation von α -Monoglyceriden mit Aceton eine so einfache und sichere Reaktion zu ihrer Unterscheidung von den β -Verbindungen vorliegt. Auf diese Weise wird sich die Konstitution der beim stufenweisen Abbau der Triglyceride entstehenden Monoglyceride (s. unten) leicht bestimmen lassen. Für die Unterscheidung der Diglyceride dürfte die Oxydationsreaktion brauchbar sein, selbstverständlich erst nach der Ausarbeitung eines exakten Verfahrens, zu welcher die nachstehend beschriebenen Vorversuche ebeitragen bzw. anregen sollen.

Versuche.

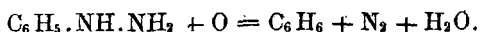
Analytische Vorversuche.

Nachdem zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Carbonyl-Verbindungen unter den Oxydationsprodukten der Glyceride die Anwendung der Methode von Benedikt und Strache¹⁾ in der von Kaufler-Smith²⁾ und Hans Meyer³⁾ verbesserten Aus-

¹⁾ M. 12, 524 [1891]; 13, 299 [1892]. ²⁾ Chem. N. 93, 83 [1906].

³⁾ Analyse organischer Verbindungen, Berlin 1916, S. 701.

föhrungsform) vorgesehen war, stellten wir zuerst fest, ob bei Ausführung derselben nicht etwa auch die Glyceride selbst reagieren. Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß man auf die Substanz einen gemessenen Überschuß von Phenyl-hydrazin einwirken läßt und dann mit Fehlingscher Lösung oxydiert, wobei das unverbrauchte Phenyl-hydrazin unter Entwicklung von Stickstoff reagiert:



Man mißt das Volumen des bei der Reaktion entwickelten Stickstoffs, ebenso den bei einem Blindversuch mit der gleichen Phenyl-hydrazin-Menge erhaltenen Stickstoff; die Differenz entspricht der Menge des verbrauchten Phenyl-hydrazins und kann, nachdem die Molekulargewichte und die spez. Gewichte von Stickstoff und Kohlenoxyd praktisch gleich groß sind, direkt auf Prozente Carbonyl umgerechnet werden. Es war nun wohl höchst unwahrscheinlich, daß bei der einzuhaltenden Temperatur eine Umsetzung von Distearin unter Bildung von Stearinsäure-phenylhydrazid erfolgt (die Aminolyse von Glyceriden erfordert viel höhere Temperaturen), übrigens werden nach den bisherigen Erfahrungen die Phenyl-hydrazide im Gegensatz zu den Phenyl-hydrazonen durch die Fehlingsche Lösung auch oxydiert, immerhin sollte jedem Einwand begegnet werden:

0.3736 g Distearin aus α, α' -Dichlorhydrin: 49.90 ccm N (22°, 745 mm) = 56.61 mg N, gegen 56.68 mg N beim Blindversuch; Differenz = 0.07 mg.
Gef. CO 0.02.

Wir prüften auch das Distearin aus α, β -Distearo-chlorhydrin:

0.4823 g Subst.: 50.2 ccm N (24°, 745 mm) = 56.68 mg N, gegen 56.68 mg N beim Blindversuch; Differenz = 0.
Gef. CO 0.0.

Zur Sicherheit analysierten wir auch einige Carbonylverbindungen und erhielten in allen Fällen genügende Resultate, z. B.

0.3184 g Methyl-nonyl keton (Kahlbaum): 11.2 ccm N (18°, 751 mm) = 12.98 mg N, gegen 56.0 ccm = 64.03 mg N beim Blindversuch; Differenz = 51.05 mg.

Ber. CO 16.46. Gef. CO 16.23.

Die Methode erwies sich somit als anwendbar.

A. Versuche mit Distearinen:

1. Synthetisches Distearin aus α, α' -Dichlorhydrin und Kaliumstearat.

Die nach dem Verfahren von Krafft und von Guth dargestellte, analysenrein fraktionierte Substanz schmolz nach längerem Lagern bei 74.5°. Je 5 g wurden in 150 ccm Eisessig verteilt, auf 35° erwärmt und unter heftigem Turbinieren 1.8 g feingepulvertes Kalium-

permanganat (für 2 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Distearin berechnen sich 1.7 g) in kleinsten Anteilen eingetragen. Die Substanz geht langsam in Lösung. Nach 6 Std. war alles Permanganat eingetragen. Die oxydierte Lösung wurde in Wasser gegossen, eine Lösung von Oxalsäure in doppeltnormaler Schwefelsäure zugefügt und bis zum Verschwinden des Braunsteins geschüttelt, hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt und aus der gewaschenen, getrockneten Chloroformlösung das Lösungsmittel bei 30° mittelst Kohlendioxyds abgetrieben. Der ein wenig mißfarbige Rückstand konnte durch einstündiges Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Tierkohle leicht entfärbt werden. Die Lösung reagierte vollkommen neutral. Sie schied zuerst 4.5 g einer Krystallfraktion aus, die sich durch Schmelzpunkt (74.5°), Mischprobe, Verseifungszahl (182.0) und durch den negativen Ausfall der Carbonyl-Bestimmung als unverändertes Distearin erwies.

Die zweite Fraktion wog 0.3 g und schmolz bei 69°.

0.2800 g Sbst.: 2.59 mg N, entspr. 0.93% CO.

Für Distearyl-dioxy-aceton oder den isomeren Aldehyd berechnen sich 4.51% CO; die Fraktion enthielt demnach etwa 20% Carbonyl-Verbindung. Nachdem die qualitativen Reaktionen auf Aldehyd mittels ammoniakalischer Silberlösung, fuchsin-schwefliger Säure, Diazobenzol-sulfonsäure usw. negativ ausfielen, mußte ein Keton vorliegen, was auch mit den bei den folgenden Versuchen erhaltenen Ergebnissen übereinstimmt.

Ein zweiter Oxydationsversuch, unter sonst gleichen Bedingungen mit der doppelten Permanganat-Menge, also einem hundertprozentigen Überschuß, ausgeführt, ergab eine etwas bessere Ausbeute. Die erste Krystallfraktion, in einer Menge von 2 g erhalten, war praktisch unverändert: Schmp. 73°, Verseifungszahl 181.7, Carbonyl-Gehalt 0.01%. Die zweite Fraktion war diesmal bedeutend größer, 2.5 g vom Schmp. 68°; sie enthielt auch ein wenig mehr Carbonyl-Verbindung.

1.0016 g Sbst. verbr. zur Verseif. 183.72 mg KOH; Vers.-Z. 183.4. — 0.3526 g Sbst. gaben 4.32 mg N; CO = 1.25%.

Die Verseifungszahl liegt der von Distearin (179.6) und der von Distearyl-dioxy-aceton (180.3) so nahe, daß auch sie das Vorliegen eines Gemisches beider Verbindungen, ungefähr im Verhältnis 1:3, bestätigt. Die Erhöhung um 3 Einheiten deutet auf eine sehr geringe Beimengung von Distearyl-glycerinsäureester hin.

Vergleicht man dieses Resultat mit den Ergebnissen der unten beschriebenen Oxydationen anderer Distearine, bei denen immer beträchtliche Mengen des Esters und auch freie Säuren entstehen, so

ergibt sich, daß das untersuchte Präparat α, α' -Distearin mit einer ganz geringen Beimengung des α, β -Isomeren sein muß. Der niedrigere Schmelzpunkt des gealterten Präparates spricht nicht dagegen.

2. Synthetisches Distearin aus α, β -Distearo- α' -chlorhydrin.

Distearo-chlorhydrin wurde aus α -Monochlorhydrin und Stearinsäurechlorid wie üblich dargestellt und nach Grün und Theimer mit Silbernitrit in Distearin übergeführt. Das analysenreine Präparat schmolz nach den Angaben der Genannten bei 77.5°. Die Oxydation wurde in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wobei 3.6 g unverändertes Distearin zurückerhalten wurden, weshalb wir die Oxydation wiederholten. Die Aufarbeitung ergab nur 0.4 g saure Oxydationsprodukte, die nicht identifiziert werden konnten (anscheinend Glycerinsäure-Derivate), sonst nur neutrale Substanzen. Durch Umkrystallisieren derselben aus Alkohol, Äther und Gemischen beider erhielten wir neben kleinen Mengen unveränderten Distearins 2 Hauptfraktionen: 1 g bei 79° schmelzende Blättchen und 1.7 g einer weichen, bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse.

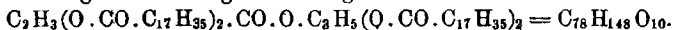
Die hochschmelzende Substanz ergab bei der Analyse:

0.2188 g verbr. zur Verseifung 40.17 mg KOH. — 0.3422 g gaben nach Strache-Kaufler 6.7 mg N.

Verseifungszahl = 183.6, Carbonyl = 2.0%.

Die Substanz zeigt keine Aldehyd-Reaktionen; es liegt somit ein Gemisch von fast gleichen Teilen Distearyl-dioxyaceton und unverändertem Distearin vor, dem nach der Verseifungszahl zu schließen eine minimale Menge Distearyl-glycerinsäureester beigemischt ist.

Die niedrig schmelzende Substanz enthielt kein Carbonyl und verbrauchte zur Verseifung von 0.8521 g: 191.15 mg KOH.



Verseifungszahl ber. 225.3; gef. 224.3.

Trotz des niedrigen Schmelzpunkts der Substanz glauben wir sie als Distearinester der Distearyl-glycerinsäure ansprechen zu dürfen, vielleicht ist sie eine niedrig schmelzende Modifikation desselben. Wir erhielten sie in einer Ausbeute von 34%. Folglich muß das Distearin aus α, β -Distearo-chlorhydrin wenigstens die entsprechende Menge α, β Distearin enthalten. Nimmt man an, daß auch die Distearin-Komponente des Esters die α, β -Verbindung ist (vielleicht entsteht der Ester aus intermediär gebildetem Distearyl-glycerinaldehyd durch die Cannizzarosche Disproportionierung), daß natürlich auch die bei der Oxydation gebildeten freien Säuren aus dem α, β -Distearin stammen, und daß dagegen die mit der Carbonyl-Verbindung Mischkrystalle (oder eine Chinhydrin-ähnliche Verbindung) bildende Di-

stearinmenge α, α' -Distearin ist, so enthält das untersuchte Präparat annähernd gleiche Teile α, α' - und α, β -Distearin.

3. *Durch stufenweise Spaltung von Tristearin entstehende Distearine.*

Schon vor längerer Zeit hat der eine von uns mit Corelli gezeigt, daß die Spaltung der Fette mit konz. Schwefelsäure stufenweise verläuft, Diglyceride (Distearin, Dipalmitin) isoliert, und sie auf Grund der Schmelzpunkte, der Mischproben sowie der leichten Substituierbarkeit des Hydroxyls durch Chlor als unsymmetrische Verbindungen angesprochen¹⁾. Diese unzulänglichen Konstitutionsbestimmungen waren zu überprüfen. Vorerst versuchten wir das Spaltungsverfahren und die Isolierung der Zwischenstufen zu verbessern. Um mit größeren Mengen arbeiten zu können, verwendeten wir als Ausgangsmaterial technisches Tristearin; der Gehalt an freier Stearinsäure und etwa 2% unverseifbaren Substanzen störte nicht. Aus vielen, in jeder Richtung variierten Versuchen (Menge und Konzentration der Schwefelsäure, Einwirkungsdauer, Zusatz freier Stearinsäure, Abkochen, usw.) ergab sich folgende vorteilhafte Arbeitsweise:

Je 200 g feingepulvertes Tristearin werden mit 70 g genau 100-proz. Schwefelsäure (3.2 Mole) gut vermischt; die Mischung wird schnell aufgeschmolzen, die klare Schmelze auf 70° erwärmt und sofort unter Turbinieren in 2 l siedende 2-proz. Natriumsulfat-Lösung einfließen gelassen. Dann setzt man 50 g Kochsalz zur Emulsion, nimmt vom Feuer, läßt 5—10 Minuten stehen, hebt die klar abgesetzte Fettschicht ab, wäscht sie auf Salzwasser mineralsäure-frei und trocknet sie mit Natriumsulfat.

Zur indirekten Bestimmung der Ausbeute an Abbauprodukten bestimmt man Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl sowie das Unverseifbare und berechnet aus diesen Zahlen den Gehalt des Gemisches an Glyceriden und die durchschnittliche Verseifungszahl derselben. Bei richtig durchgeführten Operationen liegt diese um 180, nahe der Verseifungszahl des Distearins (179.6). — Das Rohprodukt wird in der gleichen Menge Alkohol gelöst, mit schwächer alkoholischer Lauge in der Kälte neutralisiert, der Alkohol abgetrieben, der Seifenleim mit Chlorcalcium-Staub und etwas Soda umgesetzt, das Calciumstearat-Glycerid-Gemisch getrocknet und mit Aceton extrahiert.

Die Ausbeute an extrahierten Glyceriden ist geringer, als nach der Analyse des Rohproduktes berechnet wird, z. B. 27 statt 35%; einerseits infolge Spaltung des Monostearins (vergl. unten) — die

¹⁾ Z. Ang. 25, 655 [1912].

Extrakte enthalten auch immer 5—10% freie Säure —, andererseits weil ein Teil der Glyceride auch bei vielstündiger Extraktion nicht in Lösung geht (vielleicht wegen Bildung einer Aceton-Verbindung?).

Das extrahierte Glycerid-Gemisch wird zuerst aus Alkohol krystallisieren gelassen, wobei sich die höher schmelzenden Glyceride zum größten Teil abscheiden; der Rest wird aus den Mutterlaugen, die auch die gesamte freie Säure enthalten, nach der Entsäuerung durch Krystallisieren aus Aceton erhalten. Man fraktioniert weiter aus Alkohol, Äther, Aceton und Mischungen derselben. Beim Verarbeiten größerer Ansätze erhält man bald einen Teil des Distearins neben wenig Monostearin in analysenreiner Form, dann Mischfraktionen, die nur durch endloses Fraktionieren getrennt werden können; ein großer Teil, fast die Hälfte, kann meistens überhaupt nicht auseinanderfraktioniert werden, sammelt sich in den Mutterlaugen und bleibt nach Abdampfen des Lösungsmittels als weiche, bei Handwärme zerfließende Krystallmasse zurück. Wir erhielten bei der Spaltung von zusammen 3500 g Tristearin rund 1270 g Glycerid-Gemisch. Dieses gab an annähernd reinen Fraktionen nur 11 g Monostearin und 340 g Distearin. Könnte man annehmen, daß die Mischfraktionen nur aus je 2 Glyceriden: Mono- und Distearin bzw. Di- und Tristearin bestehen, so ließen sich ihre Zusammensetzungen aus den Verseifungs- und Hydroxylzahlen unter Berücksichtigung des Gehaltes an Unverseifbarem berechnen. Dann ergäben sich zusammen mit den einheitlichen Fraktionen:

$$\begin{array}{rcl} 29.7 \text{ g Monostearin} & = & 2.3\%, \\ 1011 \text{ » Distearin} & = & 79.7 \text{ »}, \\ 228 \text{ » Tristearin} & = & 18.0 \text{ »}. \end{array}$$

Die Menge des Monostearins ist also nur ein Zehntel von der des Tristearins; es ist daher begreiflich, daß bei der ersten Untersuchung über die Fettspaltung mit Schwefelsäure, bei der die Versuche mit je 10 g Triglycerid angesetzt wurden, keine Monoglyceride gefunden werden konnten¹⁾. Nachdem aber die durchschnittliche Glycerid-Verseifungszahl des Rohprodukts mit der des Distearins fast genau übereinstimmte, muß es viel mehr Monostearin enthalten haben, nämlich 2 Tle. auf 5 Tle. Tristearin. Das Monostearin wurde also zum

¹⁾ van Eldik-Thieme hat seinerzeit (J. pr. [2] 85, 285 [1912]) Grün und Corelli die Behauptung unterstellt, daß »bei der Schwefelsäure-Verseifung neben den Produkten der totalen Spaltung nur Diglyceride entstehen«. Das ist falsch; die Genannten gaben bloß an, daß es ihnen nicht gelang, die entstehenden Monoglyceride nachzuweisen, weil sie unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen zu schnell weitergespalten würden.

größten Teil bei der Aufarbeitung, wahrscheinlich bei der Neutralisation des Rohprodukts, gespalten.

Eine besondere Erwähnung verdient, daß es uns in einem Falle gelang, aus dem niedrigschmelzenden Glycerid-Gemisch der Mutterlaugen eine anscheinend reine Verbindung zu isolieren, in der vielleicht die niedriger schmelzende Modifikation eines Distearins vorliegt, die möglicherweise schon Berthelot¹⁾ in Händen hatte. Sie bildet weiße Krystallblättchen, die sich in allen Lösungsmitteln spielend lösen und bei 56° schmelzen. Nach Einsäen einer Spur Distearin, Schmp. 77.5°, in die ätherische Lösung krystallisierte etwa der zehnte Teil aus und zeigte dann den Schmp. 66°, der Rest unverändert 56°, während nach einjährigem Lagern die ganze Substanz bei 66° schmolz. Berthelot gab für sein Distearin den Schmp. 58° an, Grün und Schacht (a. a. O.) den doppelten Schmp. 58° und 76°.

Analyse: 2.0843 g Sbst. verbr. 375.87 mg KOH.

$C_{39}H_{76}O_5$. Verseifungszahl. Ber. 179.6. Gef. 180.3.

Untersuchung des hochschmelzenden Distearins: Das durch Schwefelsäure-Spaltung erhaltene Distearin kristallisiert, wie schon Grün und Corelli (a. a. O.) angaben, in feinen, glashellen Nadeln, die bei 77.5° schmelzen. Mit Phenylisocyanat gibt die Verbindung (d. h. richtiger das vorliegende Gemisch der Isomeren) einen Phenylcarbamidsäureester, der bei 73° schmilzt.

0.7944 g Sbst.: 12.77 mg N (nach Kjeldahl).

$C_{46}H_{81}O_6N$. Ber. N 1.88. Gef. N 1.61.

Die Oxydation wurde zuerst in der schon oben beschriebenen Weise mit der berechneten Menge Permanganat ausgeführt, ebenso die Fraktionierung der Oxydationsprodukte vorgenommen. Wir erhielten aus 10 g Distearin wieder nur 0.5 g Säuren, 2.5 g des bereits beschriebenen Gemisches von Distearin und Distearyl-dioxyaceton und zuletzt 3 g Distearin-distearyl-glycerinsäureester. Die Hälfte des Esters erschien in Form feiner, weißer Krystallschuppen, die zu kugeligen Drusen vereinigt waren; sie lösten sich in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Äther und Petroläther. Schmp, 68°, Mischprobe mit dem bei 68.5° schmelzenden Ester aus dem durch Alkoholyse erhaltenen Distearin (s. unten) 68°. Die andere Hälfte bildete wieder die schon beobachtete weiche und tiefschmelzende Krystallmasse. Der Ester scheint tatsächlich in zwei verschiedenen Formen zu bestehen; die Verschiedenheit der Schmelzpunkte läßt sich nicht allein durch die Gegenwart einer geringen Beimengung (vielleicht von

¹⁾ A. ch. [3] 41, 420 [1854].

Monostearyl-glycerinsäureester) erklären, denn beide Präparate enthalten davon gleich viel.

Die Analysen beider Esterfraktionen stimmen nämlich absolut überein.

0.7408 g hochschmelzender Ester (I) verbr. 172.83 mg KOH.

1.3084 » tiefschmelzender » (II) » 304.80 »

$C_{78}H_{148}O_{10}$. Verseifungszahl von I. Gef. 233.3.

» • II. » 233.0.

Nachdem beim ersten Versuch nur 30 % der Theorie an Estern erhalten wurden, wiederholten wir die Oxydation unter Anwendung eines Überschusses von 50 % Kaliumpermanganat, d. i. 2.7 g auf 5 g Distearin. Die Oxydationsprodukte enthielten trotzdem noch weniger freie Säure, nur 0.3 g; die neutralen Anteile ließen sich in 4 Fraktionen zerlegen, von denen sich aber nur eine als einheitlich erwies. Die erste, ungefähr 1 g, enthielt weder Carbonyl-Verbindung noch Ester, sie war reines Distearin:

0.3755 g Sbst. verbr. 67.82 mg KOH.

Vers.-Zahl. Ber. 179.6. Gef. 180.6.

Die zweite Fraktion, ca. 2 g, war nach Verseifungszahl, Ausfällen der Aldehyd-Reaktionen und Carbonyl-Gehalt, die Mischung von ungefähr gleichen Teilen Distearin und Distearyl-dioxyaceton:

0.3078 g Sbst. gaben nach Strache-Kaufler 7.44 mg N.

CO = 2.4 %.

Die dritte Fraktion, etwa $3\frac{1}{2}$ g, und die vierte Fraktion, etwa $2\frac{1}{2}$ g, erwiesen sich als Mischungen von Distearin mit 20 % bzw. kaum 2 % Carbonyl-Verbindung und ein klein wenig Ester. Es gelang in keinem Falle, die Carbonyl-Verbindung von Distearin abzutrennen. Vielleicht liegt tatsächlich eine Art Additionsverbindung der beiden vor.

Zur Untersuchung des niedrigschmelzenden Distearins reichte die isolierte Menge nicht aus, weshalb wir zwecks vorläufiger Orientierung das Gemisch der niedrigschmelzenden Glyceride, aus dem die Verbindung fraktioniert worden war, nach der Oxydationsmethode untersuchten. In diesem Gemisch hatten sich natürlich alle unverseifbaren Beimengungen angereichert, so daß sein Gehalt an diesen rd. 5 % betrug. Die Glycerid-Verseifungszahl des Gemisches (d. i. die Verseifungszahl der Substanz auf den Glycerid-Anteil = 95 % des Gemisches umgerechnet, also um etwa 5 % erhöht) stimmte zwar genau auf Distearin, es war aber vorauszusehen, daß diese Übereinstimmung nur eine zufällige war und das Gemisch auch Mono- und Tristearin enthielt.

Bei der Permanganat-Oxydation wurden 20 % Säuren und 80 % neutrale Substanzen erhalten. Von den ersteren stimmt die Hälfte

nach den Säurezahlen (147.3 bzw. 149.2) auf Monostearyl-glycerinsäure (ber. 150), die andere Hälfte nach der Verseifungszahl (269.8) auf Distearyl-glycerinsäure (ber. 263.4); nachdem aber diese Säuren bei der Oxydation reiner Distearine und Monostearine nicht isoliert werden konnten, sind die Zahlen nicht beweiskräftig. Versuche zur Synthese der Stearyl-glycerinsäuren auf anderem Wege, die bis jetzt keine analysenreinen Produkte ergaben, werden fortgesetzt, um feststellen zu können, ob diese Verbindungen bei der Oxydation überhaupt als freie Säuren erhalten bleiben können.

Die neutralen Oxydationsprodukte erwiesen sich sämtlich als Gemische, in denen Distearyl dioxy-aceton vorwaltet. Die Hauptfraktionen zeigten Carbonyl-Gehalte von 3.40 bzw. 2.82 %. Distearyl-glycerinsäure-distearinester ist nur in geringen Mengen vorhanden. Die Gegenwart von Tristearin konnte nicht einwandfrei festgestellt werden. Sichergestellt ist nur — und das war ja der Zweck der Versuche — daß unter den Produkten der Spaltung des Tristearins mit Schwefelsäure auch α, α' -Distearin in größeren Mengen vorkommt. (Wir hatten zwar schon α, α' -Distearin in der hochschmelzenden Distearin-Fraktion vom Schwefelsäure-Abbau nachgewiesen, aber nur in kleineren Mengen, und außerdem ist diese Fraktion nur ein Bruchteil der Abbauprodukte; die Hauptmenge des α, α' -Distearins ist im Gemisch enthalten, wahrscheinlich als niedrigschmelzende Modifikation.) Ob das α, α' -Distearin ein primäres Abbauprodukt ist oder — was wahrscheinlicher ist — ein sekundäres Produkt, läßt sich nicht beweisen. Jedenfalls kann es sekundär und zwar entweder durch Synthese im Reaktionsgemisch aus Glycerinschwefelsäure und Stearinsäure oder durch Umlagerung des Isomeren entstanden sein.

Wir haben auch bereits die Untersuchung des Distearins, das wir schon vor längerer Zeit durch stufenweise Umesterung von Tristearin erhielten¹⁾, in Angriff genommen. Die Resultate werden später mitgeteilt.

B. Versuche mit Monostearinen.

1. Monostearin vom Abbau des Tristearins mit Schwefelsäure.

Die Verbindung wurde aus Alkohol-Äther in Form kleiner, glänzender Krystall-Aggregate, aus Äther-Petroläther als weißes, glanzloses Krystallmehl erhalten, war analysenrein und schmolz konstant bei 80°. Zur Oxydation wurden 5 g in 50 ccm Eisessig verteilt, auf 30° erwärmt und unter intensivem Rühren 6 g fein gepulvertes

¹⁾ Chem. Umschau 24, Heft 2, 3 und 4 [1917].

Kaliumpermanganat eingetragen. Die Temperatur stieg während der $\frac{3}{4}$ -stündigen Reaktionszeit nur um wenige Grade. Nach Entfernung des Braunsteins mittels 4 g (ber. 3.5 g) Oxalsäure in 50 ccm 2-n Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther und Umkrystallisieren aus Petroläther erhielten wir 1 g neutrale Substanz und 4 g Säure. Die erstere erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Monostearin, die zweite als unreines Oxydationsprodukt, aus dem sich durch weiteres Fraktionieren fast 3 g reine Substanz abscheiden ließ.

Die Substanz krystallisiert in glänzend weißen, schneeähnlichen Nadel-Aggregaten, löst sich spielend in Äther, Alkohol, auch gut in Chloroform, schwerer in Petroläther und Aceton; sie schmilzt konstant bei 89°; denselben Schmelzpunkt zeigt die synthetisch erhaltene Stearyl-glykolsäure (s. unten) und eine Mischprobe. Auch die Analysen stimmen eindeutig auf diese Verbindung.

1.1090 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 179.84 mg KOH und zur Verseifung 360.78 mg KOH.

$C_{20}H_{38}O_4$. Säurezahl. Ber. 164.3. Gef. 162.3.

Verseifungszahl. » 328.6. » 327.0.

2. Monostearin von der stufenweisen Alkoholyse des Tristearins.

Das in einer Menge von 200 g aus 3000 g Tristearin. also in unvergleichlich besserer Ausbeute als bei der Spaltung mit konz. Schwefelsäure, erhaltene Monostearin haben wir bereits früher in unserer Mitteilung über die stufenweise Alkoholyse (a. a. O.) beschrieben.

Je 4 g Monostearin wurden in 40 ccm Eisessig geköst und mit 4.8 g Permanganat in der oben angegebenen Weise oxydiert. Die Aufarbeitung ergab 0.8 g unverändertes Glycerid und 2.9 g reines Oxydationsprodukt, das sich nach dem scharfen Schmp. 89°, der Mischprobe, den Löslichkeitsverhältnissen und den Analysen mit der Stearyl-glykolsäure identisch erwies.

0.8900 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 145.60 mg KOH, zur Verseifung 289.59 mg KOH.

$C_{20}H_{38}O_4$. Säurezahl. Ber. 164.3. Gef. 163.6.

Verseifungszahl. » 328.6. » 325.4.

Nach diesen Resultaten konnte die Gegenwart einer noch so geringen Beimengung von Stearyl-tartonsäure (Säurezahl = 290, Verseifungszahl = 436) nicht in Betracht kommen; auch eine Beimengung von Monostearyl-glycerinsäure, deren Säurezahl (150.8) und Verseifungszahl (301.6) bedenklich näher liegen, war im Hinblick auf die Übereinstimmung der Substanz mit synthetischer Stearyl-glykolsäure nicht zu befürchten.

Bei der Behandlung der Stearyl-glykolsäure mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol tritt neben der Veresterung auch Umesterung ein, wir erhielten Stearinsäure-äthylester, der durch den Schmelzpunkt und die Verseifungszahl charakterisiert wurde.

Wir versuchten noch, durch eine Variation der Reaktionsbedingungen eine Zwischenstufe der Oxydation — Stearyl-tartronsäure oder Monostearyl-glycerinsäure — zu erhalten. 15 g Monostearin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst und eine Lösung von 18 g Permanganat (wie oben die für Entbindung von 4 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Monostearin berechnete Menge) in 300 ccm Eisessig und 200 ccm Aceton, die wir mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten, ganz allmählich zugefügt. Nach 2 1/2-stündiger Reaktionsdauer wurde wie oben aufgearbeitet, dabei konnte aber kein einheitliches Reaktionsprodukt isoliert werden. Die höchstschmelzende Fraktion (85°), etwa ein Drittel der Menge, erwies sich als unreine Stearyl-glykolsäure. Säurezahl = 148.0, Verseifungszahl 312.4.

3. Andere Darstellungs- und Bildungsweisen der Stearyl-glykolsäure.

Zur Ergänzung der vorstehenden Versuche war die Stearyl-glykolsäure synthetisch darzustellen und auch die Möglichkeit ihrer Bildung aus Stearyl-tartronsäure zu erweisen.

5 g Monochlor-essigsäure und 15 g Stearinsäure wurden in je 20 ccm Alkohol gelöst, die Lösungen mit alkoholischem Kali neutralisiert, vereinigt und eingedampft. Den weichen, zähen Trockenrückstand erhitzen wir 6 Stdn. auf 110°, verrieben das zähe gebliebene Reaktionsprodukt erst mit etwas Alkohol, dann mit Wasser, säuerten den erhaltenen Brei mit Schwefelsäure an und nahmen die ausgeschiedenen Säuren in Äther auf. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und aus Aceton stieg der Schmelzpunkt der Hauptfraktion (9.3 g) auf 89° und blieb dann konstant. Aus Aceton erhielten wir schwach glänzende verfilzte Nadelchen, aus anderen Lösungsmitteln kleine kompakte Drusen. Die Substanz stimmte wie im Schmelzpunkt und im Aussehen, auch in der Löslichkeit mit den bei der Monostearin-Oxydation erhaltenen Präparaten vollkommen überein.

Ebenso stimmt die Analyse:

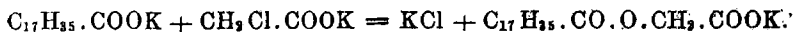
0.1455 g Sbst. verbr. zur Neutralisation 23.82 mg KOH.

0.8253 " " " " Verseifung 275.12 " "

Säurezahl = 163.7.

Verseifungszahl = 333.3.

Die Reaktion verlief somit nach der Gleichung:



Es ist nicht uninteressant und darf daher noch Erwähnung finden, daß unverbrauchte Stearinsäure mit der Estersäure zu einer

recht beständigen Additionsverbindung zusammentritt, Wir fanden in den Mutterlaugen 4.5 g in Form farbloser, glänzender Blättchen, die scharf bei 76° schmolzen, sich in allen Lösungsmitteln etwas leichter als die Estersäure selbst lösten und sich aus denselben unzersetzt umkrystallisieren ließen.

0.1979 g Subst. verbr. zur Neutralisation 35.42 mg KOH.

0.5702 » » » » Verseifung 146.32 »

$C_{38}H_{74}O_6$. Säurezahl. Ber. 179.2. Gef. 179.1.

Verseifungszahl. » 258.8. » 257.6.

Bei den Versuchen zur Darstellung von Stearyl-tartronsäure gingen wir von Tartronsäure aus, die nach den Angaben von Behrend und Osten¹⁾ aus Weinsäure über die »Nitro-weinsäure« verhältnismäßig leicht in genügender Ausbeute erhalten wird. Die Säure schmolz bei 185° und zeigte die Säurezahl 814.5, gegen ber. 813.0, war also ganz rein. Zur Veresterung lösten wir je 1.2 g Tartronsäure in 30 ccm Pyridin und versetzten nach dem Erkalten mit 3.7 g Stearylchlorid; die Lösung wird schwach angewärmt und 5 Stdn. geschüttelt. Hierauf findet man das salzsaure Pyridin als Bodenkörper, den man abtrennt, nimmt die obere Schicht in Äther auf, wäscht die Lösung pyridin-frei, trocknet sie und konzentriert ohne Temperaturerhöhung durch Abblasen mit Kohlendioxyd oder Stehenlassen über Phosphorpentoxyd, Schwefelsäure oder Öl. Wie immer man vorgeht, es tritt in konzentrierteren Lösungen doch Kohlendioxyd-Abspaltung ein. Die nach genügendem Einengen ausfallenden Fraktionen zeigen Säurezahlen zwischen 200 und 250 statt 290.7, sind also Gemische von Stearyl-tartronsäure mit Stearyl-glykolsäure und Stearinsäure. Die beiden letzteren konnten ausfraktioniert und identifiziert werden, dagegen gelang es nicht, die Stearyl-tartronsäure zu fassen. Ob eine Darstellung aus brom-malonsaurem Kalium und Kaliumstearat, trotz der vorauszusehenden Nebenreaktionen, mehr Erfolg hätte, kann dahingestellt bleiben. Unser Zweck war nur der Nachweis, daß die Stearyl-tartronsäure höchst unbeständig ist und unter den Bedingungen der Oxydation des Monostearins in Stearyl-glykolsäure übergehen muß. Diesen Zweck glauben wir erreicht zu haben. Die Oxydation der untersuchten Monostearine zu Stearyl-glykolsäure beweist somit nicht, daß die α -Monoglyceride vorliegen. Die Prüfung ihres Verhaltens gegen Aceton wird endgültig erweisen, ob beim stufenweisen Abbau ausschließlich oder wenigstens vorwiegend β -Monoglyceride entstehen.

¹⁾ A. 343, 152 [1905].

Nachtrag.

Der eine von uns und v. Skopnik haben angegeben, daß β -Monolaurin bei Einwirkung von Phenylisocyanat wider Erwarten nur einen Mono-phenylcarbamidsäureester gibt, α -Monolaurin überhaupt kein Phenyl-urethan, sondern nur Diphenyl-harnstoff, was vielleicht auf eine Glycid-Bildung zurückzuführen sei¹⁾. Emil Fischer, Bergmann und Bärwind haben nunmehr gezeigt, daß α -Monolaurin leicht in ein Di-phenyl-urethan übergeführt werden kann, ebenso das α -Monobenzoin. Sie sind damit unserer Richtigstellung zuvor gekommen.

1 g Monostearin aus α -Monochlorhydrin und Kaliumstearat, Schmp. 80° , wurde mit 0.5 g Phenylisocyanat 10 Min. auf 115° erwärmt, das Reaktionsgemisch 2 Tage stehen gelassen und der entstandene Krystallbrei aus Benzol-Essigester umkrystallisiert. Wir erhielten 1.3 g — also fast quantitative Ausbeute — einer bei 86° schmelzenden Substanz, die sich als das gesuchte Di-phenyl-urethan des Monostearins erwies.

0.6607 g Sbst.: 29.90 mg N (nach Kjeldahl).

$C_{35}H_{52}O_6N_2$. Ber. N 4.70. Gef. N 4.52.

1 g Monostearin vom Abbau des Tristearins mit Schwefelsäure gab, in derselben Weise behandelt, ebenfalls das Di-phenylurethan, allerdings nur in einer Ausbeute von 0.2 g. Der Schmelzpunkt wurde bei 89° gefunden, während der des ersten Präparats nicht so hoch getrieben werden konnte.

0.3459 g Sbst.; 16.28 mg N.

Ber. N 4.70. Gef. N 4.70.

Auch das durch stufenweise Alkoholyse erhaltene Monostearin gab nur 0.2 g Di-phenyl-urethan, Schmp. 89° . Das Hauptprodukt der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die durch Abbau erhaltenen Monostearine war aber in beiden Fällen Diphenyl-harnstoff, während neben dem in fast quantitativer Ausbeute erhaltenen Di-phenyl-urethan des Monostearins aus Monochlorhydrin nur Spuren von Diphenyl-harnstoff entstanden. Nach den bisher geltenden Annahmen über die Konstitution des Monostearins aus α -Monochlorhydrin einerseits und die Konstitution der durch Abbau erhaltenen Monostearine andererseits, schienen diese Resultate schwer verständlich und einer Überprüfung bedürftig, die aber jetzt nicht mehr in Frage kommt.

Aussig, im November 1920.

¹⁾ B. 42, 3750 [1909].