

Eisessig auf Zusatz von Natriumnitrit weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändert. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich wieder die farblose Substanz ab. Die Lösung in Eisessig wird ferner durch Bichromatlösung auch beim Erwärmen nicht oxydirt.

Benzoylirung des Anthranils. Dieselbe erfolgt quantitativ erst beim Erhitzen von Anthranil mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 145–150°. Nach dreistündiger Einwirkung wurde die Masse mit Wasser und Sodalösung behandelt und 2.2 g Benzoylanthranil aus 1.2 g angewandtem Anthranil erhalten. Dieselbe Verbindung resultirt, wenn man die Benzoylirung in Pyridinlösung vornimmt. Bamberger¹⁾ hat schon angegeben, dass bei gewöhnlicher Temperatur Benzoylchlorid nicht einwirkt; dagegen erfolgt Reaction beim Erhitzen der Agentien auf dem Wasserbade. Bei Anwendung der fünffachen Menge Pyridin und der berechneten an Benzoylchlorid konnten nach einstündigem Erhitzen 75 pCt. des angewandten Anthranils als Benzoylanthranil abgeschieden werden.

Von grossem Werthe für die Beurtheilung der Constitution des Anthranils dürfte die Thatsache sein, dass dasselbe sich methylyren lässt. Die nähere Untersuchung bleibt vorbehalten.

475. Hans Kreis und August Hafner: Ueber natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride.

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir gezeigt, dass die von uns aus thierischen Fetten isolirten Krystalle gemischte Glyceride sind, und es ist uns ferner gelungen, nachzuweisen, dass die Krystalle aus Rinder- und Hammel-Fett aus α -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)$ ($C_{18}H_{35}O_2$), bestehen. Hinsichtlich der aus Schweinefett abgeschiedenen Verbindung, in der wir ein β -Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(C_{16}H_{31}O_2)$ ($C_{18}H_{35}O_2$), vermuthet haben, ergab indessen die nähere Untersuchung ein ganz unerwartetes und überraschendes Resultat. Schon die inzwischen durchgeführte Synthese des β -Palmitodistearins belehrte uns, dass dieses Glycerid, welches, beiläufig bemerkt, dem α -Palmitodistearin in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Krystallform) sehr ähnlich ist, nicht mit den aus Schweinefett abgeschiedenen Krystallen identisch sein konnte. Und während die Untersuchung der Fettsäuren bei

¹⁾ Diese Berichte 36, 822 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1123 [1903].

den aus Rinder- und Hammel-Fett gewonnenen Glyceriden unsere Ansicht über deren chemische Zusammensetzung vollkommen bestätigte, ergab sich bezüglich des Glycerides aus Schweinefett, dass dieses zwar auch Stearinsäure, aber als zweiten Componenten nicht Palmitinsäure, sondern eine Säure von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ enthalten müsse.

Synthese des β -Palmitodistearins.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir α -Distearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)(OH)(C_{18}H_{35}O_2)$, dargestellt aus α -Dichlorhydrin und Palmitinsäure nach Guth¹⁾, dessen Verfahren wir etwas vereinfacht zu haben glauben. Anstatt beispielsweise das Natriumsalz der Stearinsäure mit Hilfe von Natriumalkoholat und absolutem Alkohol zu bereiten, haben wir diese Säure einfach in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Phenolphthalein genau neutralisirt, den Alkohol abgedampft und die gepulverte Stearinseife in einem Kolben unter vermindertem Druck mit vorgelegtem Natronkalkrohr im Oelbade bei 125° getrocknet. Da ferner nach Guth die Einführung der Stearinsäure schon bei 140—150° vor sich gehen soll, während das α -Dichlorhydrin erst bei 176° siedet, so vermochten wir nicht einzusehen, zu welchem Zwecke das Reaktionsgemisch im zugeschmolzenen Rohre erhitzt werden sollte, und es hat sich denn auch in der That gezeigt, dass die Reaction in einem offenen, mit Natronkalkrohr versehenen Kolben beim Erhitzen im Oelbade auf 170° ebenso gut verläuft. Es hat dies noch den Vortheil, dass die getrocknete Stearinseife nicht mehr umgefüllt zu werden braucht. Nach zehnstündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt mit Wasser ausgekocht, die dabei sich abscheidende ölige Schicht in Aether gelöst und zum Umkrystallisiren hingestellt. Ein zweimaliges Umkrystallisiren aus Aether genügte meist zur Gewinnung eines ungefärbten Productes; war dies nicht der Fall, so wurde in Benzol gelöst, nach Zusatz von etwas Blutkohle während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht und nach dem Filtriren das Distearin durch Alkohol gefällt.

Das aus Aether umkrystallisirte α -Distearin hatte genau den von Guth angegebenen Schmp. 72.5°.

Die Darstellung des bisher noch nicht bekannten β -Palmitodistearins erfolgte genau in derselben Weise, wie wir es für das α -Palmitodistearin²⁾ beschrieben haben. Das β -Palmitodistearin krystallisirt aus Aether oder Ligroin in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, zeigt es deutlich zwei

¹⁾ Guth, Zeitschr. f. Biologie 44, N. F. 26, I, 85 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 1124 [1903].

Schmelzpunkte, nämlich 52.2° und 62° . In krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal bei 63° . Durch einstündiges Kochen mit Amylalkohol wird es nicht verändert.

Die Elementaranalyse und die Verseifungszahl stimmen genau für Palmitodistearin.

0.1511 g Sbst.: 0.4238 g CO_2 , 0.1690 g H_2O .

$\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{O}_6$. Ber. C 76.47, H 12.40

Gef. » 76.50, » 12.54.

Die Verseifungszahl, mit 2.0540 g Sbst. bestimmt, ergab 195.4.

$\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{O}_6$. Ber. 195.2.

Das von uns aus Schweinefett abgeschiedene Glycerid hat den Schmp. 51.8° und 66° , krystallisirt in länglichen Tafeln und kann demnach weder α - noch β -Palmitodistearin sein.

Untersuchung der Fettsäuren der natürlich vorkommenden gemischten Glyceride.

Die Schmelzpunkte der Fettsäuren fanden wir bei den Krystallen aus Rinderfett: 64° , aus Hammelfett: 64° , aus Schweinefett: 62° .

Das aus Palmitodistearin abgeschiedene Fettsäuregemisch schmolz bei 64° .

Die Stearinsäurebestimmungen nach dem Verfahren von Hehner und Mitchell¹⁾, welches wir früher schon²⁾ einer eingehenden Prüfung unterzogen haben und das sich, wie wir uns jetzt überzeugen konnten, gerade bei der Untersuchung von gemischten Glyceriden als ausserordentlich nützlich erweist, ergaben folgende Resultate.

Fettsäuregemisch der Krystalle aus:	Stearinsäuregehalt	
	gefunden	berechnet für das Fettsäuregemisch aus Palmitodistearin
Rinderfett	70.2 pCt.	
Hammelfett	71.1 »	69.0 pCt.
Schweinefett	69.0 »	

Für das Fettsäuregemisch aus dem synthetischen Palmitodistearin fanden wir 70.5 pCt. Stearinsäure. Da die Reinheit unserer Glyceride durch die früher erwähnten analytischen Befunde bewiesen ist, sind die hier beobachteten Differenzen allein auf die von uns bereits constatirten³⁾, dem Verfahren anhaftenden, unvermeidlichen Fehlerquellen zurückzuführen.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 19, 32 [1897].

²⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genuss-Mittel 6, Heft 1 [1903].

³⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genuss-Mittel 6, Heft 1 [1903].

Nachdem wir uns durch die Synthese des β -Palmitodistearins überzeugt hatten, dass das aus Schweinefett abgeschiedene Glycerid kein Palmitodistearin sein konnte, dass es aber, wie die Bestimmungen nach Hehner und Mitchell zeigen, doch zwei Moleküle Stearinsäure enthält, kam nur noch die Annahme in Betracht, dass der zweite Component eine Säure von der Formel $C_{17}H_{34}O_2$ sei. Um den Beweis hierfür zu erbringen, gab es kein anderes Mittel, als die Trennung der aus unseren Glyceriden abgeschiedenen Fettsäuregemische in ihre Bestandtheile.

Dieses Ziel gedachten wir zunächst durch fractionirte Destillation im Vacuum zu erreichen, wozu uns Hr. Professor Kahlbaum in zuvorkommendster Weise eine seiner Luftpumpen zur Verfügung stellte. Wir wollen nicht verfehlen, ihm hierfür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank zu sagen. Leider mussten wir uns bei der Destillation eines Gemisches von gleichen Theilen Stearinsäure und Palmitinsäure überzeugen, dass auf diesem Wege eine Trennung nicht möglich sei, indem ein solches Gemisch unter nahezu 0 mm Druck zum grössten Theil bei $151-152^\circ$ überging, obwohl für sich destillirt unter gleichen Druckverhältnissen die Stearinsäure bei $163-164^\circ$, die Palmitinsäure bei $145-146^\circ$ siedete.

Es ist uns aber gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, welches die beabsichtigten Trennungen in verhältnissmässig einfacher Weise durchzuführen gestattete.

Handelt es sich um ein Gemisch von Stearin- und Palmitin-Säure, so bestimmt man zunächst nach Hehner und Mitchell den Gehalt an Stearinsäure und damit indirect auch den Gehalt an Palmitinsäure. Sodann löst man, unter Berücksichtigung der von uns festgestellten Thatsache, dass in 100 ccm Alkohol von 95 Vol.-pCt. bei 0° 0.56 g Palmitinsäure gelöst bleiben¹⁾, das Fettsäuregemisch in soviel Alkohol auf, dass beim Abkühlen auf 0° die vorhandene Palmitinsäure in Lösung bleibt. Hierzu bedient man sich zweckmässig der von Hehner und Mitchell beschriebenen Eiskiste. Nach 12—14 Stunden wird abfiltrirt. Der Filtrerrückstand, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, besteht sodann aus reiner Stearinsäure. Das Filtrat, welches nun nur noch 0.12 g Stearinsäure in 100 ccm enthält, wird auf die Hälfte concentrirt und mit so viel alkoholischer Magnesiumacetatlösung versetzt, als der in der Lösung gebliebenen Menge Stearinsäure äquivalent ist. Nach 12—14-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird von dem ausgeschiedenen Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat die Fettsäure abgeschieden und deren Schmelzpunkt bestimmt. Wir fanden denselben

¹⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genuss-Mittel, Heft 1 [1903].

beispielsweise nach der ersten Fällung bei 60°. Die Säure wird nun wieder in soviel Alkohol gelöst, dass sie bei Zimmertemperatur nicht auskrystallisirt, und $\frac{1}{3}$ der vorher zugesetzten Menge Magnesiumacetat hinzugegeben. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operation und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reine Palmitinsäure vom Schmp. 62.3°. Die einheitliche Natur dieser Säure haben wir durch Umkrystallisiren aus Alkohol constatirt, wobei die auskrystallisirte, sowie die in der Mutterlauge verbliebene Säure den gleichen Schmelzpunkt aufwiesen. Das vorstehend beschriebene Verfahren, bei dem der grösste Theil der Stearinsäure von vorn herein durch eine einfache Krystallisation entfernt wird, führt wesentlich rascher zum Ziele, als die bisher übliche Methode, nach welcher man das Fettsäuregemisch gleich von Anfang an durch fractionirte Fällung zu trennen versucht. Nach diesem Verfahren haben wir aus dem Palmitodistearin aus Rinder- und Hammel-Fett die Stearinsäure und die Palmitinsäure in reiner Form abgeschieden.

Als wir aber auf dieselbe Weise das aus Schweinefett gewonnene Glycerid verarbeiteten, beobachteten wir ein ganz anderes Verhalten.

Es gelang zunächst auch, die Stearinsäure in reiner Form zu gewinnen; allein die in der Mutterlauge gelöste Säure wies nach wiederholten Fällungen mit Magnesiumacetat immer einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt auf, als Palmitinsäure, nämlich zuletzt 55–56°. Um ganz sicher zu sein, dass nicht ein Säuregemisch, sondern eine einzige Säure vorliege, haben wir folgende Versuche gemacht:

1. Die Säure wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die auskrystallisirende und die aus der Mutterlauge gewonnene Säure den gleichen Schmelzpunkt (55–56°) besaßen.

2. Die Säure wurde in Alkohol gelöst und mit soviel Magnesiumacetat versetzt, dass $\frac{1}{3}$ der Säure ausfallen musste: die aus der Magnesiumfällung und die aus der Mutterlauge abgeschiedene Säure hatten den gleichen Schmelzpunkt.

3. Eine mit Bleiacetat ausgeführte Fällung ergab dasselbe Resultat: Die Fettsäure aus der Bleifällung besass denselben Schmelzpunkt wie diejenige aus der Mutterlauge.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 ccm Alkohol von 95 Vol.-pCt. lösen bei 0° 0.97 g dieser Säure. Die Löslichkeit der Palmitinsäure beträgt unter den gleichen Umständen 0.56 g, diejenige der Stearinsäure 0.12 g. Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Titration mit $\frac{1}{10}$ n.-Lauge ergab:

1.1310 g Subst. erfordern 0.2349 g KOH, entsprechend einem Molekulargewicht von 270.5.

$C_{17}H_{34}O_2$. Ber. 270.3.

0.1314 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.1490 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.1580 g H₂O.

C₁₇H₃₄O₂. Ber. C 75.47, H 12.69.
Gef. » 75.51, 75.39, » 12.71, 12.74.

Damit ist erwiesen, dass das Glycerid aus Schweinefett keine Palmitinsäure, sondern eine Säure von der Formel C₁₇H₃₄O₂ enthält. In Anbetracht des Schmelzpunktes kann nur Daturinsäure oder ein derselben sehr ähnliches Isomeres vorliegen. Der Schmelzpunkt der Daturinsäure wird zu 54.5—57¹⁾ angegeben. Bekanntlich hat Holde²⁾ im Olivenöl eine Säure C₁₇H₃₄O₂ nachgewiesen, die mit grösster Wahrscheinlichkeit Daturinsäure ist.

Das von uns aus Schweinefett abgeschiedene gemischte Glycerid wäre demnach eine Verbindung von der Formel C₃H₅(C₁₈H₃₅O₂)₂. C₁₇H₃₃O₂, wobei wir über die Stellung der Säure C₁₇H₃₄O₂ natürlich noch nichts aussagen können.

Erfolgversprechende Versuche, die von uns zuerst aus einem thierischen Fett isolirte Säure C₁₇H₃₄O₂ in grösserer Menge direct aus Schweinefett zu gewinnen, sind im Gange.

Synthese ölsäurehaltiger, gemischter Glyceride.

In seiner Abhandlung: Ueber synthetisch dargestellte einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren erwähnt Guth³⁾: »Einige Versuche, ein Oleodipalmitin und Oleostearopalmitin zu gewinnen, waren nicht von Erfolg begleitet; die bei der Darstellung theilweise verharzten Producte liessen sich nicht in reinem Zustand abscheiden.«

Da Guth Mono-, Di- und Tri-Olein hat darstellen können, so erschien es auffallend, dass bei der Einführung von Oelsäure, in stearin- oder palmitin-säurehaltige Diglyceride Verharzung eintreten sollte. In der That haben denn auch unsere Versuche gezeigt, dass die Synthese oleinhaltiger Glyceride möglich ist, obwohl die Reaction nicht so einfach verläuft, wie bei der Herstellung von gemischten Glyceriden aus Palmitin- und Stearin-Säure allein. Die dabei sich einstellenden Schwierigkeiten bestehen aber nicht in Verharzungen, welche der Isolirung des Reactionsproductes hinderlich wären, sondern es hat sich die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass bei der Einwirkung von Oelsäure auf Dipalmitin und Distearin ganz beträchtliche Mengen von

¹⁾ Lewkowitsch; Laborat.-Buch f. d. Fett- und Oel-Industrie, Tabelle 6 [1902].

²⁾ Holde, diese Berichte 34, 2402 [1901]; Mittheil. a. d. kgl. techn. Versuchsanstalt 62 [1902].

³⁾ Zeitschr. f. Biologie 44, N. F. 26, I, 99 [1902].

Tripalmitin bezw. Tristearin gebildet werden, während die Ausbeute an Oleodipalmitin und Oleodistearin verhältnissmässig gering ist. Es ist klar, dass unter diesen Umständen, d. h. in Anbetracht der hierbei stattfindenden molekularen Umlagerungen, eine Beurtheilung der Stellung der verschiedenen Säuregruppen in den ölsäurehaltigen Glyceriden nicht möglich ist.

Zur Darstellung eines Oleodistearins erhitzt man beispielsweise α -Distearin mit Oelsäure unter vermindertem Druck in einem Sandbade während 10 Stunden auf 200° . Dabei leitet man zweckmässig durch eine Capillare während der ganzen Operation Wasserstoff ein. Auf die Ausbeute scheint es ohne wesentlichen Einfluss zu sein, ob man äquivalente Mengen oder einen mässigen Ueberschuss von Oelsäure anwendet. Die immer nur ganz schwach gefärbte Reaktionsmasse wird zur Entfernung von überschüssiger Fettsäure genau so behandelt, wie wir es in unserer letzten Mittheilung¹⁾ beim α -Palmitodistearin beschrieben haben. Hierauf löst man die fettsäurefreie Masse in Aether und lässt bei 15° stehen. Dabei krystallisirt schon der grösste Theil des gleichzeitig entstandenen Tristearins heraus.

Es wird filtrirt, der Aether zur Hälfte abdestillirt und wieder bei 15° stehen gelassen. Es ist auf diese Weise möglich, das Tristearin nahezu vollständig zu entfernen. Zur Gewinnung des Oleodistearins wird der Aether verjagt, der öartige Rückstand in wenig Benzol gelöst und mit soviel Alkohol versetzt, dass der hierbei entstandene Niederschlag sich beim Erwärmen eben wieder auflöst. Dann kühlt man unter fortwährendem Schütteln in Eiswasser ab, worauf sich das Oleodistearin in weissen Flocken abscheidet. Es wird rasch abgesaugt und zur weiteren Reinigung so oft aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant bleibt.

Das aus α -Distearin gewonnene Oleodistearin krystallisirt in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, zeigt es deutlich zwei Schmelzpunkte, nämlich $28-30^{\circ}$ und 42° . In krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal bei 42° .

Die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl ergab:

0.4676 g Subst.	Jodzahl 28.60,
0.3422 g »	» 28.51.
$C_{57}H_{108}O_6$. Ber. 28.45.	

In natürlich vorkommenden Fetten ist Oleodistearin bereits von Mehreren nachgewiesen worden, so von Heise²⁾ im sogen. Mkaniffet

¹⁾ Diese Berichte 36, 1124 [1903].

²⁾ Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540 und 1897, 306; Chem. Revue über d. Fett u. Harz-Industrie 6, 45 [1899].

und in der Kokumbutter, von Henriques und Künne¹⁾ im Mkanifett und neuestens von Fritzweiler²⁾ in der Cacaobutter.

Die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung stimmen ziemlich befriedigend überein, sind aber, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, durchweg um 2–4° höher als der Schmelzpunkt unseres synthetischen Oleodistearins.

Oleodistearin	Schmelzpunkt
aus Mkanifett (Heise)	27–28° u. 44–45°
» » (Henriques u. Künne)	39–40° u. 45–46°
» Kokumbutter (Heise)	27–28° u. 44–44.5°
» Cacaobutter (Fritzweiler)	44.5–45°
Synthet.Oleodistearin (Kreis u. Hafner)	28–30° u. 42°.

Dieser Unterschied im Schmelzpunkt lässt vermuthen, dass das natürlich vorkommende Oleodistearin nicht dasselbe Isomere sei, wie das bis jetzt bekannt gewordene synthetische Oleodistearin.

Auffällig ist, dass eine von Hansen³⁾ aus Rinderfett abgeschiedene und von ihm als Oleodipalmitin betrachtete Substanz einen wesentlich höheren Schmelzpunkt (48°) aufweist, als die oben erwähnten Oleodistearine.

Wir sind im Begriff, zur Aufklärung dieser und anderer Fragen auch die ölsäurehaltigen Glyceride aus β -Distearin und den beiden Dipalmitinen darzustellen, sowie die Einwirkung von Oelsäure auf Tristearin und Tripalmitin zu studiren.

Hierüber, sowie über die näheren Einzelheiten der vorstehend mitgetheilten Untersuchungen, wird Hr. Hafner in seiner Dissertation berichten.

Technisch-chemisches Laboratorium der Universität Basel.

1) Chem. Revue über d. Fett- u. Harz-Industrie 6, 45 [1899]; diese Berichte 32, 387 [1899].

2) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1902, 371.

3) Arch. f. Hygiene 42, 1 [1902].