Zur Kenntniss der Glycerinester der Benzoe- und Myristinsäure und über partielle Verseifung der Triglyceride;

von

A. Lipp und P. Miller.

[Mitteilung aus dem org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule München.¹⁾]

Alder Wright²⁾ vermutete zuerst, daß die Verseifung der Triglyceride in drei Stadien vor sich gebe, indem als intermediäre Produkte Di- und Monoglyceride auftreten.

Geitel³⁾ suchte durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes das notwendige Auftreten von Mono- und Diglyceriden bei der Hydrolyse von Triglyceriden zu beweisen und begründete seine Theorie durch physikalisch-chemische Versuche.

Bei der Bedeutung, welche diese Anschauungsweise nicht nur für die Analyse, sondern auch für die Technik hat, schien es Lewkowitsch⁴⁾ von Wichtigkeit, die, wenn auch nur vorübergehende Existenz von Mono- und Diglyceriden experimentell nachzuweisen. Bei der Aussichtslosigkeit, die in einem partiell verseiften Fette vorhandenen Mono- und Diglyceride quantitativ zu trennen, versuchte er diese durch Anwendung analytischer Methoden nachzuweisen. Er ging von der Erwägung aus, daß bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion eine partiell verseifte Probe nach dem Auswaschen des Glycerins keine Acetylgruppen aufnehmen könne, d. h. die Acetylzahl der unverseiften Fettmasse gleich Null sein müßte. Es gelang ihm in einer großen Reihe von Versuchen nachzuweisen, daß partiell verseifte Fette mit fortschreitender Verseifung anwachsende

¹⁾ Paul Miller, Diss., Techn. Hochschule, München 1912.

²⁾ Animal and vegetable fats and oils. London 1894, p. 10.

³⁾ Dies. Journ. [2] 55, 429 (1897); 57, 113 (1898).

⁴⁾ Ber. 33, 89 (1900); 36, 175 u. 3766 (1903).

Acetylzahlen zeigen. Diese Tatsache spricht für die Theorie der stufenweisen Verseifung.

Allerdings kann man nach Lewkowitsch bei praktischer Ausführung der Hydrolyse nicht erwarten, daß die drei Phasen in bestimmter Reihenfolge nacheinander Platz greifen. Man wird vielmehr finden, daß zu ein und derselben Zeit 1 Mol. Diglycerid in Monoglycerid und Fettsäure oder 1 Mol. Monoglycerid zu Glycerin und Fettsäure zerfällt, während 1 Mol. Triglycerid noch unzersetzt ist oder durch die erste Phase hindurchgeht.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung nimmt Henriques¹⁾ an, daß bei der Verseifung von Fetten Mono- und Diglyceride nicht gebildet werden. Bei seinen Verseifungsversuchen mit Leinöl und Mandelöl in alkoholischer Lösung fand er, daß schon bei Anwesenheit geringer Mengen Alkali nach ganz kurzer Einwirkungsdauer die Äthylester der Fettsäuren gebildet werden. Er konnte aber auch bei nur teilweiser Umsetzung in Äthylester im unverseiften Rückstand kein Mono- und Diglycerid finden, und schließt sich der alten, 1857 von Bouis²⁾ ausgesprochenen Ansicht an, welche sagt: „Man könnte glauben, es entstünde durch Behandeln des Stearins mit einer kleinen Menge Alkali Mono- und Distearin. Die zahlreichen und abgeänderten Versuche, die ich gemacht habe, liefern immer nur Glycerin und unverändertes Tristearin. — Die neutralen Fette sind betrachtet worden als bestehend aus 3 Äq. Säure und 1 Äq. Glycerin. Man wird also, wenn man 1 Äq. Säure durch 1 Äq. Base ersetzen läßt, ein neutrales Salz erhalten und infolge dieser molekularen Erschütterung wird die geringste Ursache hinreichen, um Wasser zu binden und die zwei anderen Äquivalente säurefrei zu machen“.

Zum Schlusse unterzieht Henriques die Arbeit Geitels einer Kritik. Er nennt die experimentellen Ergebnisse Scheinbeweise und erklärt gemäß seiner Erfahrung, daß Geitel bei seinen partiellen Verseifungsversuchen Äthylester, rein oder gemischt mit Glyceriden, unter den Händen gehabt hätte, und daß hierfür alle seine experimentellen Angaben stimmten.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 338 u. 697 (1898).

²⁾ Dies. Journ. 52, 308 (1857).

Bekräftigt werden die Ansichten von Henriques durch eine Arbeit des Italieners Balbiano¹⁾, welcher zeigte, daß den Versuchsergebnissen von Lewkowitsch keinerlei Beweiskraft innewohne, daß sie vielmehr häufig die alte Theorie stützen. Bei seinen partiellen Verseifungsversuchen, die er mit 10prozent. Natronlauge an Glycerintribenzoat ausführte, stellte der unverseifte Rückstand immer wieder unverändertes Tribenzoat dar. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse kann Balbiano die von Lewkowitsch aufgestellte Hypothese einer stufenweisen Hydrolyse nicht annehmen und tritt für den quadrimolekularen Verlauf des Verseifungsprozesses ein.

Auch J. Marcusson²⁾ konnte bei einer Überprüfung der Versuche von Lewkowitsch keinerlei Resultate erzielen, welche auf die Bildung von Mono- und Diglyceriden hinwiesen. Neben der Verseifung mit wäßrigen Alkalien zog Marcusson auch das enzymatische Fettspaltungsverfahren heran, hoffend, daß bei dem denkbar mildesten Eingriff in der Kälte sich Mono- und Diglyceride bilden könnten. Ferner suchte er eine Anreicherung dieser Körper zu erlangen durch Entfernung der freien Fettsäuren aus dem Reaktionsprodukt der unvollständigen Verseifung. Die Resultate ließen zwar den Schluß auf Gegenwart geringer Mengen Mono- und Diglycerid zu, jedoch glaubt Marcusson, die höheren Acetylzahlen richtiger auf Veränderungen der Fettsäuren, z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung usw., zurückführen zu müssen.

Fanto³⁾ erwägt noch den dritten möglichen Fall, welcher jedoch nur theoretisches Interesse besitzt, nämlich, daß die Reaktion genau genommen wohl stufenweise, praktisch aber quadrimolekular verläuft. Dieser Fall könnte eintreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verseifung von Diglycerid zu Monoglycerid und von Monoglycerid zu Glycerin und Fettsäure sehr groß sind, so daß in keinem Momente größere, analytisch bestimmbare Mengen des Di- und Monoglycerids sich vorfinden. Es würde dann die in Wirklichkeit stufenweise verlaufende Reaktion als eine quadrimolekulare erscheinen.

¹⁾ Ber. 36, 1571 (1903); 37, 155 (1904).

²⁾ Ber. 39, 3466 (1906) und 40, 2905 (1907).

³⁾ Mon. Chem. 25, 919 (1904).

Zum Nachweis eventuell auftretender Mono- und Diglyceride bei der partiellen Verseifung geht Fanto von der Erwägung aus, daß bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion in der Verseifungsflüssigkeit eine der verbrauchten Menge Kalilauge entsprechende Menge Glycerin vorzufinden sein müßte. Bei seinen Versuchen fand er nun nie weniger Glycerin, wie es einem quadrimolekularen Verlauf entsprechen würde.

Später stellten Fanto und Stritar¹⁾ Versuche über den Verlauf der Verseifung an und konstatierten, daß beim Verseifen im homogenen Systeme die in den unverseift gebliebenen Anteilen enthaltenen Glycerinmengen größer waren als im ursprünglichen Fett. Sie nahmen deshalb die Bildung von Zwischenstufen an. Dagegen sollte die Verseifung durch wäßrige Kalilauge direkt, d. h. tetramolekular verlaufen.

In der Folge erschienen Arbeiten von Kremann²⁾, welcher auf Grund physikalisch-chemischer Versuche und mathematischer Berechnung der Reaktionskinetik der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wäßriger Lösung einen bimolekularen Verlauf der Reaktion feststellte.

In einer theoretischen Untersuchung kommt Wegscheider³⁾ zu der Ansicht, daß die Verseifung der Glycerinester stufenweise unter Bildung aller möglichen Isomeren erfolgt. Besonders ist noch die Bemerkung Wegscheiders hervorzuheben, daß das Fehlen nachweisbarer Mengen von Mono- und Diglyceriden bei der Verseifung unlöslicher Triglyceride im heterogenen System durch wäßrige Lösungen auch bei stufenweiser Verseifung zu erwarten und daher kein Beweis gegen diesen Reaktionsmechanismus sei.

Die von uns erhaltenen Resultate haben diese Voraussetzung nicht bestätigt.

Für den stufenweisen Verlauf der Verseifung im homogenen System sprechen weiter Resultate, die Jul. Meyer⁴⁾ bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit an Glykoldi- und -monoacetat, sowie an Glycerintriacetat erhalten hat,

1) Mon. Chem. 28, 383 (1907); 29, 299 (1908).

2) Mon. Chem. 27, 607 (1906); 29, 23 (1908).

3) Mon. Chem. 29, 83 u. 233 (1908).

4) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 186 u. 485 (1907).

ferner die Resultate, welche Fortini¹⁾ bei analoger Untersuchung des Trioleins erhielt, die erst nach Abschluß unserer Arbeit veröffentlicht wurden. Fortini ermittelte auch noch die Acetylzahlen in den einzelnen Stadien der Verseifung, die für seine Annahme sprechen.

Die umfassende Arbeit von J. Kellner²⁾ zeigt, daß die schwebende Frage nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch praktischen Wert besitze. Bei der allmonatlichen Betriebsabrechnung der von ihm geleiteten Autoklavenverseifung ergab sich ein regelmäßiger Verlust von 10—11% Glycerin der theoretischen Menge, welche gemäß der gebildeten Fettsäure hätte erhalten werden müssen. Da durch genaue Versuche festgestellt war, daß der durch die Betriebsverhältnisse bedingte Verlust an Glycerin nur ca. 0,9% der insgesamt abgespaltenen Menge betragen könne, so lag die Annahme nahe, daß der Verlust der Bildung von Di- und Monoglyceriden zuzuschreiben sei.

Zum experimentellen Nachweis untersuchte Kellner Proben partiell gespaltenen Palmkernöles, welche aus dem Autoklavenprozeß resultierten, und konnte feststellen, daß der Glyceringehalt derselben größer ist, als nach der Menge der freien, abgespaltenen Fettsäuren und unter Annahme einer quadrimolekularen Spaltung möglich wäre. Ferner lag die Verseifungszahl des nach der partiellen Verseifung isolierten Neutralfettes bedeutend unter dem Werte derjenigen des verwendeten Ausgangsmaterials. Kellner schloß daraus, daß sich in einem im Autoklaven partiell verseiften Fettkörper Mono- und Diglyceride vorfinden.

Ähnlich wie die Spaltung im Autoklaven verläuft nach seiner weiteren Veröffentlichung³⁾ die Hydrolyse der Fette bei Anwendung von Twitchells Reaktiv und dem Ferment des Ricinussamens.

Dem entgegen konnte er bei Verseifung eines gepreßten Palmkernöles mit Kalilauge und nach Kребitz mit Kalk keinerlei Resultate erzielen, welche auf einen bimolekularen Verlauf des Prozesses hinwiesen.

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 1117 (1912).

²⁾ Chem. Ztg 1909, S. 33, 453, 661, 993.

³⁾ Chem.-Ztg. 33, 661, 693 (1909).

Nach Abschluß unserer Versuche erschien eine Arbeit von Ad. Grün und O. Corelli¹⁾, welche die stufenweise Verseifung von Fetten mit Schwefelsäure behandelt, worin das Auftreten von Diglyceriden sehr wahrscheinlich gemacht wird. Monoglyceride wurden aber unter den Zersetzungsprodukten nicht aufgefunden.

In einer ebenfalls erst vor kurzem erschienenen Abhandlung von van Eldik Thieme²⁾ wird der Nachweis erbracht, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Trilaurin neben Di- auch Monolaurin entsteht.

Marcusson³⁾ kommt in einer Arbeit, die in jüngster Zeit veröffentlicht wurde, durch Bestimmung der Acetylzahlen in teilweise verseiften Fetten zu einer Ansicht, die von seiner früheren, weiter oben erwähnten abweicht, daß nämlich auch im inhomogenen System die Verseifung der Glyceride stufenweise erfolge.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß der molekulare Verlauf der Hydrolyse von Glyceriden vielfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen war, ohne daß sie, wenn man von dem Verhalten zu Schwefelsäure absieht, zu völlig sicheren Resultaten geführt haben, namentlich weil die zu erwartenden Zwischenprodukte, nämlich Mono- und Diglyceride, nicht isoliert werden konnten.

Im folgenden ist nun nochmals versucht worden, die Frage endgültig dadurch zur Lösung zu bringen, daß anstatt eines natürlichen Fettes chemisch reine Glycerinester in verschiedenen geleiteter Weise partiellen Verseifungen unterzogen wurden, und zwar mittels Ätzalkalien in verschiedenen Lösungsmitteln und mittels überhitzten Wassers. Man durfte so hoffen, Nebenreaktionen und Nebenprodukte zu vermeiden, welche bei Anwendung natürlicher Fette den Reaktionsverlauf verschleiern. Außerdem war es unter den erwähnten Bedingungen wahrscheinlicher, daß etwa auftretende Mono- und Diglyceride sich leichter würden nachweisen und isolieren lassen.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 665 (1912).

²⁾ Dies. Journ. [2] 85, 284 (1912).

³⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 26, 173 (1913).

Darstellung und Eigenschaften der Glycerinbenzoate.

Für unsere Versuche kamen nur die α -Mono- und α,α -Diester des Glycerins, sowie seine Triester in Betracht, weshalb wir die β -Mono- und α,β -Diester nicht berücksichtigten. Bisher sind das Mono- und Dibenzolat nach unseren Erfahrungen nicht im reinen Zustande beschrieben und wahrscheinlich auch nicht rein erhalten worden. Auch die Angaben über den Schmelzpunkt des Tribenzoats sind sehr verschieden, so daß man annehmen muß, es habe selten im reinen Zustand vorgelegen.

Um Wiederholungen für Vergleichszwecke zu vermeiden, seien die erforderlichen berechneten Konstanten der Benzoate in folgender Tabelle vorausgeschickt.

Nr.	Verbindung	Analyse		Verseifungszahl
		C	H	
1	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5$ Monobenzoat	61,22	6,12	286,5
2	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_2$ Dibenzoat	68,00	5,33	374,3
3	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Tribenzoat	71,29	4,95	417,0

a) Glycerinmonobenzoat.

Es wurde zuerst von Berthelot¹⁾ durch 15—20 stündiges Erhitzen von Benzoesäure mit Glycerin auf 275° erhalten. Nach Berthelot stellt es ein in Alkohol und Äther äußerst leicht lösliches Öl dar, das sich bei der Destillation zersetzt. Beim Innehalten von Berthelots Angaben erhält man ein ganz dunkles, nach Zersetzungsprodukten riechendes Präparat. Ein wasserhelles Produkt dagegen wird erhalten, wenn man die Luft in den Einschmelzröhren durch Kohlendioxyd ersetzt und nur auf 225° erhitzt.

Es wurden 40 g Benzoesäure (1 Mol.) und 30,5 g Glycerin (1 Mol.) im Bombenrohr 10 Stunden lang unter der erwähnten Bedingung auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die beiden Substanzen lösen sich beim Erhitzen leicht gegenseitig auf.

¹⁾ Chimie organ. 2, 108.

Nach dieser Reaktionsdauer bildet der Rohrinhalt ein wasserhelles, dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl. Es wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Benzoesäure mit 10 prozent. Sodalösung durchgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther erschöpft und sämtliche ätherischen Lösungen vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Es hinterblieben 31 g eines zähflüssigen Öles, von dem eine Probe zur Bestimmung der Verseifungszahl verwendet wurde. Die Bestimmung der Verseifungszahl nahmen wir in alkoholischer Lösung mit $n/2$ -alkoholischer Kalilauge durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen im Wasserbad unter Rückflußkühlung und Zurücktitrierung mit $n/2$ -Salzsäure vor.

Als Verseifungszahl wurde 338,2 gefunden; demnach liegt ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat vor. Die Trennung beider gelingt leicht und gründet sich auf die bisher unerwähnte Löslichkeit des Monobenzoats in Wasser, während das Dibenzoat darin unlöslich ist. Das Gemisch wurde fünfmal mit je 100 ccm warmem Wasser ausgezogen, die wäßrige Lösung auf dem Wasserbad abgedampft, einige Zeit lang in den Trockenschrank gebracht und schließlich im Vakuumexsiccator bis zur Konstanz getrocknet. Dadurch wurden 15 g eines farblosen, dickflüssigen Öles erhalten, welches sich nach Verseifungszahl und Analysenwerten als reines Monobenzoat erwies.

1,1850 g brauchten 12,1 ccm $n/2$ -Kalilauge = 0,3388 g KOH.

0,2256 g gaben 0,5056 g CO_2 und 0,1274 g H_2O .

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	285,8;	61,12	6,27 % . (Vgl. Tab.)

Der in Wasser unlösliche Rückstand (ca. 15 g) stellte ein zähflüssiges Öl dar, welches nach der ermittelten Verseifungszahl noch kein reines Dibenzoat war. Es wurde daher nochmals mit warmem Wasser behandelt, wodurch noch geringe Mengen Monobenzoat in Lösung gingen. Das unlösliche Öl wurde nun bis zur Gewichtskonstanz im Heißwasserschrank getrocknet.

0,8130 g verbrauchten 10,9 ccm $n/2$ -Kalilauge = 0,3052 g KOH.

0,2026 g gaben 0,5041 g CO_2 und 0,1024 g H_2O .

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	375,4;	67,86	5,62 % .

Es lag also reines Dibenzoat vor. Wir versuchten es aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert zu erhalten, was jedoch nicht gelang.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoesäure auf 1 Mol. Glycerin unter den oben erwähnten Bedingungen entsteht also nicht nur Mono-, sondern auch Dibenzoat. Tribenzoat bildet sich dabei nicht. Man darf wohl annehmen, daß es α - bzw. α, α -Derivate des Glycerins sind.

Aus der beim Ausschütteln mit 10 prozent. Sodalösung erhaltenen wäßrigen Flüssigkeit konnten nach dem Eindampfen noch einige Gramm Monobenzoat gewonnen werden, welche sich der Ausschüttelung mit Äther entzogen hatten.

Auch nach dem von Romburgh¹⁾, Krafft²⁾ und Guth³⁾ empfohlenen Verfahren, Glyceride künstlich herzustellen, versuchten wir direkt zum reinen Monobenzoat zu gelangen.

10 g α -Monochlorhydrin wurden mit 13 g Natriumbenzoat in einem Kolben vermengt und 2 Stunden lang im Ölbad auf 175° unter Rückflußkühlung erhitzt. Das Reaktionsprodukt war ein gelbbräunliches Öl, unter dem sich eine Chlornatriumkruste befand. Um sicher alles Chlorhydrin zur Reaktion zu bringen, wurde nochmals mit einem Überschuß von 5 g Natriumbenzoat in gleicher Weise eine Stunde lang erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde nun mit absolutem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 13,6 g eines zähflüssigen, bräunlichen Öles, welches chlorfrei war, jedoch schwach saure Reaktion zeigte. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 2 prozent. Sodalösung wurde die freie Säure weggenommen. Von einer Probe des aus der Ätherlösung gewonnenen Öles bestimmten wir die Verseifungszahl.

1,4218 g verbrauchten 17,6 ccm n/2-Kalilauge = 0,4928 g KOH.

V.-Z. = 346,6.

Demnach lag ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat vor, auch konnte Tribenzoat darin enthalten sein. Durch fünfmaliges Ausziehen mit warmem Wasser wurde daraus gelblich

¹⁾ J. B. 1881, S. 508.

²⁾ Ber. 36, 4339 (1903).

³⁾ Inaug.-Dissertation, Rostock 1902.

370 Lipp u. Miller: Zur Kenntniss der Glycerinester etc.
gefärbtes Monobenzoat, in überwiegender Menge jedoch wasserunlösliches Dibenzoat erhalten.

Vom Monobenzoat verbrauchten

0,7644 g 19,3 ccm n/5-Kalilauge = 0,2162 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 282,7;

vom Dibenzoat

1,2910 g 17,2 ccm n/2-Kalilauge = 0,4816 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 373,1.

Aus dem Dibenzoat konnten durch Auflösen in Alkohol und Stehenlassen der Lösung keine Krystalle von Tribenzoat abgeschieden werden. Nach unseren Erfahrungen lassen sich auf diese Weise leicht auch geringe Mengen des Tribenzoats von dem Dibenzoat trennen. Auch nach der Verseifungszahl konnte nur reines Dibenzoat vorliegen.

Wider Erwarten entsteht also bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf α -Monochlorhydrin nicht nur Mono-, sondern sogar in größerer Menge Dibenzoat. Es ist daher dieses Verfahren nicht so vorteilhaft, als es von verschiedenen Autoren bisher für die Gewinnung von Monoglyceriden angesehen wurde, wenigstens nicht für die Darstellung des betreffenden Benzoats. Diese Erfahrungen wurden später auch bestätigt durch die Resultate, welche van Eldik Thieme¹⁾ bei der Darstellung des Mono- und Diglycerids der Laurinsäure erhielt. Auch die Umsetzung zwischen Silberbenzoat und Monochlorhydrin findet nicht glatt statt.

Das Glycerinmonobenzoat ist im reinen Zustand ein farbloses, dickes Öl, welches sich bei der Destillation zersetzt. Mit heißem Wasser ist es in jedem Verhältnis mischbar, in kaltem dagegen ist es ziemlich schwer löslich. Es ist dies eine wertvolle Eigenschaft für seine Reingewinnung. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich, läßt sich jedoch aus wäßrigen Lösungen nicht leicht mittels Äther ausziehen. Schwer löst es sich in Petroläther, leichter in Benzol. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Beim Trocknen sind die letzten Spuren von Wasser nur schwer zu entfernen. In diesen beiden Eigenschaften und der Löslichkeit in Wasser gleicht es dem Glycerin, unterscheidet sich aber davon durch seine Löslichkeit in Äther.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 85, 284 (1912).

b) Glycerindibenzoat.

Über diese Verbindung finden sich in der Literatur ebenfalls nur ungenügende Angaben, es scheint bisher noch nicht im reinen Zustand erhalten worden zu sein. Zu seiner Darstellung gingen wir von Glycerin und Benzoesäure aus, nur wählten wir auf 1 Mol. Glycerin 2 Mol. Benzoesäure.

40 g Benzoesäure und 15,24 g Glycerin schlossen wir, wie bei der Darstellung des Monobenzoats, in ein Bombenrohr ein und erhitzen 10 Stunden lang auf 225°. Nach der unter a) angegebenen Methode wurde das Reaktionsprodukt weiter verarbeitet und 9,5 g in Wasser lösliches Monobenzoat und 24 g eines in Wasser unlöslichen Öles erhalten, welches die Konstanten des Dibenzoats besaß.

1,5172 g verbrauchten 20,2 ccm n/2-Kalilauge = 0,5656 g KOH.

0,1808 g gaben 0,4492 g CO₂ und 0,0882 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	372,8;	67,78	5,42 %.

Tribenzoat ließ sich darin nicht nachweisen.

Also auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Benzoesäure auf 1 Mol. Glycerin entsteht ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat nur mit dem Unterschied, daß unter diesen Bedingungen das Dibenzoat wesentlich vorwiegt.

Nach den in der Literatur gemachten Angaben sollte man erwarten, daß aus α -Dichlorhydrin und Natriumbenzoat ein ziemlich reines Dibenzoat entstehe, was jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall ist.

10 g α -Dichlorhydrin wurden mit 22,5 g Natriumbenzoat (2 Mol.) in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Ölbad 2 Stunden lang auf 190° erhitzt. Da sich das mittels Äthers vom gebildeten Kochsalz getrennte Reaktionsprodukt noch chlorhaltig erwies, wurde es nach guter Vermengung mit 5 g Natriumbenzoat nochmals 3 Stunden lang auf 190° erhitzt. Das nunmehr resultierende, gelblich gefärbte Öl wurde den beigemengten Salzen mit Äther entzogen und die ätherische Lösung mit wenig Sodalösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Die Verseifungszahl des getrockneten Produktes wurde zu 370,4 gefunden. Nach diesem Resultat würde ein nicht ganz reines Dibenzoat vorliegen. Die nähere Unter-

suchung ergab aber, daß ein Dibenzoat vorlag, dem geringe, sich gegenseitig kompensierende Mengen von Mono- und Tribenzoat beigemischt waren. Durch Digestion mit warmem Wasser konnten geringe Mengen eines Öles in Lösung gebracht werden.

0,2886 g davon verbr. 14,8 ccm n/10-Kalilauge = 0,0828 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 287,2.

Es war also Glycerinmonobenzoat. Durch dessen Wegnahme wurde die Verseifungszahl des in Wasser unlöslichen Teiles weit über die des Dibenzoats erhöht, nämlich auf 400,2. Es mußte daher ein Gemisch von Di- und Tribenzoat vorliegen. Zur Abscheidung des Tribenzoats wurde das Gemenge in 96 prozent. warmem Alkohol gelöst und die Lösung der Ruhe überlassen. Nach einiger Zeit schieden sich seidenglänzende, nadelförmige Krystalle aus, welche nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 76° besaßen und die Verseifungszahl des Tribenzoats gaben.

0,4610 g verbrauchten 6,8 ccm n/2-Kalilauge = 0,1904 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 413,0.

Als nach starkem Einengen der Mutterlauge keine Krystalle mehr zur Abscheidung kamen, wurde der Rest der Lösung vollkommen eingedunstet und das zurückgebliebene Öl im Vakuumexsiccator getrocknet.

1,5578 g verbrauchten 20,9 ccm n/2-Kalilauge = 0,5852 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 375,7.

Es war daher Dibenzoat.

Bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf α -Dichlorhydrin bildet sich also neben Dibenzoat, welches die Hauptmenge ausmacht, auch Mono- und Tribenzoat. Ähnliche Beobachtungen machte van Eldik Thieme¹⁾ bei der Darstellung des entsprechenden Laurinats.

Das von uns erhaltene Dibenzoat, wohl die α, α -Verbindung, stellt ein zähflüssiges Öl dar, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisiert erhalten werden kann und sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform ist es leicht, in Petroläther schwer, in Wasser unlöslich. Nach Baumann²⁾ soll es ein krystallisier-

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 19, 3218 (1886).

barer Körper vom Schmelzpunkt 70° sein. Was Baumann als Dibenzoat ansprach, dürfte nach unseren Versuchen unreines Tribenzoat gewesen sein.

In neuester Zeit hat Grün¹⁾ diesen Ester — „Flüssiges α, α -Dibenzoin“ — gleichfalls als ein zähes Öl erhalten, und zwar durch Erwärmen von festem Dibenzoin mit einer Mischung von 1 Teil Glycerin und 4 Teilen Schwefelsäure auf 80° . Grün gibt nicht genauer an, von welchem Dibenzoin er ausging; es scheint aber unreines Tribenzoat gewesen zu sein, wie man es nach Baumann erhält, weil er den Schmelzpunkt des festen Dibenzoats zu 70° anführt. Er nimmt an, daß das α, α -Dibenzoat in zwei Formen auftreten könne. In der einen sei es im überschmolzenen Zustand vorhanden, in der anderen bilde es eine feste, krystallinische Verbindung, die bei 70° schmelze. Diese Annahme ist nach den obigen Mitteilungen hinfällig, da das α, α -Glycerindibenzoat nicht fest erhalten werden kann. In Wirklichkeit hat Grün das Tribenzoat, welches in seinem Dibenzoin enthalten war, durch Erwärmen mit Schwefelsäure verseift, so daß er schließlich tatsächlich nur mehr Dibenzoat vor sich hatte.

c) Glycerintribenzoat.

Es diene als Ausgangsmaterial für die späteren Verseifungsversuche und wurde im Prinzip nach Baumanns Methode hergestellt. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycerin war schon öfter Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen. Stohmann, Rodatz und Herzberg²⁾ erhielten durch kräftiges Schütteln unter Abkühlung aus 1 Mol. Glycerin und 4—5 Mol. Benzoylchlorid in alkalischer Lösung zum überwiegenden Teil Glycerintribenzoat vom Schmp. $72,4^{\circ}$ — 73° .

Baumann³⁾ hingegen fand, daß bei diesem Verfahren ein festes Estergemenge gebildet wird, welches zum größten Teil aus Glycerindibenzoat vom Schmp. 70° bestehen soll. Ein Jahr später prüfte Dietz⁴⁾ die Reaktion und fand, daß bei Anwendung verschiedener Mengen von Benzoylchlorid gemäß

¹⁾ Ber. 45, 3691 (1912).

²⁾ Dies. Journ. 36, 355 (1887).

³⁾ Ber. 19, 3221 (1886).

⁴⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 472.

seinen Analysenresultaten immer Gemische von Di- und Tribenzoat auftreten. Schließlich hatte Balbiano¹⁾ die Reaktion ausführlich untersucht und kommt zu dem Resultat, daß „das erste und auch einzige Produkt, welches beim Benzoylieren des Glycerins mittels der Baumannschen Methode entsteht, das Tribenzoin ist“.

Diese sich widersprechenden Angaben veranlaßten uns, den Verlauf dieser Reaktion eingehender zu studieren. Beim ersten Versuch ließen wir auf eine Lösung von 1 Mol. Glycerin in 10prozent. Natronlauge 5 Mol. Benzoylchlorid einwirken. 20 g Glycerin wurden in einem starkwandigen Gefäß mit 650 ccm 10prozent. Natronlauge gelöst und in einer Kältemischung gekühlt. Unter beständigem Rühren ließen wir dann 152,2 g Benzoylchlorid zutropfen. Die Temperatur stieg hierbei von -5° auf $+5^{\circ}$. Das Reaktionsprodukt bildete eine zähe, weiße Masse, welche sich schwer von dem überschüssigen Benzoylchlorid befreien ließ. Sie wurde in eine 2prozent. Natronlauge gebracht und häufig mit derselben durchgeschüttelt, wobei sie nach mehreren Stunden ganz erstarrte. Durch Verreiben des festen Körpers mit verdünnter Natronlauge in einer Reibschale verlor er den Geruch nach Benzoylchlorid alsbald völlig. Der gut ausgewaschene und getrocknete Körper, der in einer Ausbeute von 85% (auf das angewandte Glycerin bezogen) entstand, wurde in heißem Alkohol gelöst und in mehreren Fraktionen zur Krystallisation gebracht. Das Tribenzoat krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche sich charakteristisch zu Büscheln vereinigen. Die erste Fraktion, welche die Hauptmenge bildete, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte, schmolz bei 76° . Der Schmelzpunkt der folgenden Fraktionen lag zwischen 74° und 70° , konnte aber durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf 76° erhöht werden. In der Mutterlauge dieser Krystallfraktionen reicherte sich ein öliges, dickflüssiger Stoff an (ca. 0,5 g), welcher auch bei längerem Stehen nicht fest wurde und wohl in der Hauptsache aus Dibenzoat bestand. Die beim Umkrystallisieren des Tribenzoats aus der Mutterlauge erhaltenen geringen öligen Anteile hatten

¹⁾ Ber. 37, 155 (1904).

die Verseifungszahl 395,5 und bestanden daher aus einem Gemisch von Di- und Tribenzoat. In der ursprünglichen alkalischen Reaktionsflüssigkeit nebst den Waschwässern konnten nach dem Abscheiden der Benzoesäure noch 2,8 g Glycerin nachgewiesen werden. Trotzdem ein Überschuß von 2 Mol. Benzoylchlorid angewendet wurde, ist doch nicht alles Glycerin verestert worden.

Die Krystallfraktionen vom Schmp. 76° stellen reines Tribenzoat dar.

2,2130 g verbrauchten 33,0 ccm $n/2$ -Kalilauge = 0,9240 g KOH.

0,1546 g gaben 0,4041 g CO_2 und 0,0704 g H_2O .

	V.Z.	C	H
Gefunden:	417,5;	71,28	5,06 %.

Das Glycerintribenzoat krystallisiert in langen seiden-glänzenden Nadeln, die meist büschelig verwachsen sind. In der Literatur werden abweichende Angaben über seinen Schmelzpunkt gemacht: $70,5^{\circ}$ Fritsch¹⁾, $72,4^{\circ}$ — 73° Stohmann²⁾, 74° van Romburg³⁾, $71,5^{\circ}$ — 72° Balbiano.⁴⁾ Nur Skraup⁵⁾ gibt den Schmelzpunkt gleichfalls zu 76° — $76,5^{\circ}$ an.⁶⁾ Ein niedrigerer Schmelzpunkt kommt nach unseren Erfahrungen einem Tribenzoat zu, das mehr oder weniger mit Dibenzoat verunreinigt ist. Das Tribenzoat läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Bei einem Destillationsversuch unter 11 mm ging bei 240° Glycerin über, während sich der Hals des Fraktionskolbens mit Benzoesäure beschlug. Es ist ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Petroläther und unlöslich in Wasser.

Verwendet man auf 1 Mol. Glycerin nur 4 oder 3 Mol. Benzoylchlorid, so sinkt die Ausbeute an Tribenzoat auf 50—45%. Hierbei werden größere Mengen nicht krystallisierender, öligler Körper erhalten, deren Verseifungszahl 380,4 betrug, was wieder auf ein Gemisch von Di- und Tribenzoat hinweist, und zwar mit ersterem Ester in vorwiegender Menge.

In der alkalisch wäßrigen Lösung, welche anfangs von dem Benzoylprodukt getrennt wurde, konnte kein Monobenzoat

¹⁾ Ber. 24, 779 (1891).

²⁾ Dies. Journ. 36, 353 (1887).

³⁾ J. B. 1882, S. 650.

⁴⁾ Ber. 36, 1571 (1903).

⁵⁾ Mon. Chem. 10, 393 (1889).

⁶⁾ Vgl. Marcusson, Zeitschr. f. ang. Chem. 1913, S. 173.

nachgewiesen werden, wahrscheinlich ist dieses in der alkalischen Flüssigkeit der Hydrolyse anheim gefallen.

Ist bei der Benzoylierung ein Überschuß von Glycerin vorhanden, so entstehen neben Tribenzoat auch Di- und Monobenzoat.

Als in ganz ähnlicher Weise, wie oben erwähnt, zu 230 ccm 10prozent. Natronlauge und 100 g Glycerin (2 Mol.) 76 g Benzoylchlorid (1 Mol.) zugefügt wurden, bildete sich eine ölige Masse, die auch nach dem Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid nicht erstarrte. Die wäßrige Lösung wurde abgegossen, das Estergemisch in Äther gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 44 g eines wasserklaren, zähflüssigen Öles, in welchem sich bei längerem Stehen Krystalle ausbildeten. Die Masse wurde mehrere Male mit warmem Wasser extrahiert, wodurch 5 g Monobenzoat in Lösung gingen.

1,0276 g verbrauchten 10,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,2912 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 283,4.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde in warmem Alkohol gelöst und der Ruhe überlassen, wodurch 22 g Tribenzoat in den charakteristischen büschelig verwachsenen Nadeln sich abschieden. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie den Schmp. 76° und die richtige Verseifungszahl.

2,3216 g verbrauchten 34,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,9632 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,8.

Nachdem sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung keine Krystalle mehr ausschieden, wurde der Alkohol ganz verdunstet. Die letzten Reste Tribenzoat, welche das Dibenzoat noch gelöst enthalten konnte, wurden durch wiederholtes Ausziehen mit kleinen Mengen Petroleumäther entfernt. Das Tribenzoat ist in diesem Lösungsmittel bedeutend leichter löslich als das Dibenzoat. Eine Probe des so resultierenden, ca. 17 g betragenden dickflüssigen Öles besaß die Verseifungszahl des Dibenzoates.

1,4204 g verbrauchten 19,1 ccm n/2-Kalilauge = 0,5348 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 376,5.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Benzoylierung von Glycerin mit weniger als 5 Mol. Benzoylchlorid neben

Tribenzoat größere Mengen von Di- und Monobenzoat entstehen, ferner zeigen sie, wie man die drei Ester voneinander trennen kann. Bei Anwendung von 5 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Glycerin entsteht fast ausschließlich Tribenzoat. Die von Balbiano gemachte Angabe, daß bei der Benzoylierung des Glycerins nach der Baumannschen Methode das erste und einzige Produkt Tribenzoat sei, ist daher nicht richtig. Der von Balbiano für das Tribenzoat angegebene Schmp. von $71,5^{\circ}$ läßt im Gegenteil vermuten, daß er ein Tribenzoat in Händen hatte, das durch Dibenzoat verunreinigt war. Die Elementaranalyse gibt darüber keinen Aufschluß.

Zu bemerken ist noch, daß Petroläther zum Umkrystallisieren von Tribenzoat ungeeignet ist, wenn es geringe Mengen von Mono- und Dibenzoat enthält. Es bleiben nämlich dann stets gewisse Mengen dieser in Petroläther sehr schwer löslicher Körper beigemengt.

Versuche zur partiellen Verseifung des Glycerintribenzoats.

a) Verseifung in alkoholischer Lösung.

Die Verseifung von Glyceriden in alkoholischer Lösung ist von Kossel und Krüger¹⁾, Bull²⁾, Henriques³⁾, Fanto und Stritar⁴⁾, Kremann⁵⁾ und nach theoretischer physikalisch-chemischer Richtung von Wegscheider⁶⁾ studiert worden. Das Auftreten von Zwischenverbindungen ist zwar durch die Resultate dieser Arbeiten sehr wahrscheinlich gemacht, doch sind sie nicht isoliert worden.

Wir können die Behauptungen von Henriques, daß bei Anwendung einer zur völligen Verseifung ungenügenden Menge alkoholischen Alkalis unter Abspaltung der dem Alkali äquivalenten Menge Benzoesäure und des gesamten Glycerins sich glatt die entsprechende Menge Äthylester bildet, bestätigen.

Bei seinen Versuchen mit Leinöl konnte Henriques feststellen, daß es bei Anwendung von nur 10% der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkalis nicht mehr gelingt,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 321. ²⁾ Chem.-Ztg. 24, 814 (1900).

³⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 11, 338 u. 697 (1898).

⁴⁾ Mon. Chem. 28, 383 (1907); 29, 299 (1908).

⁵⁾ Das. 26, 783 (1905); 29, 23 (1908).

⁶⁾ Das. 29, 83 (1908).

die unverseiften Glyceride total in die Äthylester überzuführen. Bei der Untersuchung des bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden Rückstandes erhielt er ferner Zahlen, die seiner Ansicht nach auch auf Gemische von Di- und Triglyceriden bezogen werden konnten. Da er aber später bei einer partiellen Verseifung von Mandelöl Werte erhielt, welche nur wenig von denen des ursprünglichen Mandelöls abwichen, kam er von der Annahme entstandener Mono- und Diglyceride wieder ab und schrieb die früheren Resultate einer partiellen hydrolytischen Spaltung der Triglyceride bei der Wasserdampfdestillation zu. Es sollte nun an dem Glycerintribenzoat untersucht werden, ob bei teilweiser Überführung desselben in Äthylester der nicht umgewandelte Teil noch aus reinem Tribenzoat besteht oder ob nicht doch Mono- und Dibenzoat gebildet worden sind. Wir glaubten zunächst die Bildung des Benzoessäureäthylesters durch Anwendung von verdünntem Alkohol herabdrücken zu können. Aber auch bei Anwendung von 85- und 75prozent. Alkohol war das Resultat dasselbe wie bei Benutzung von 96prozent. Unter 75% konnte der Alkohol nicht gut verdünnt werden, da sonst zur Lösung des Tribenzoats zu große Mengen nötig gewesen wären. Wir versuchten nun durch Verminderung des zugesetzten Alkalis zum Ziele zu kommen.

10 g Tribenzoat wurden in 75 ccm 96prozent. Alkohol gelöst und die klare Lösung mit 7,4 ccm n/2-Kalilauge, das sind 5% der zur völligen Verseifung nötigen Menge, versetzt. Nach 24stündigem Stehen war alles Alkali verbraucht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Versetzen mit dem doppelten Volumen Wasser mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers ging der verbleibende Rückstand vollständig und rasch bei der Destillation mit Wasserdampf über. Er zeigte alle Eigenschaften des Benzoessäureäthylesters. Aus der wäßrigen Lösung wurden Benzoessäure und Glycerin isoliert. Wir erhielten:

- 10,1 g Benzoessäureäthylester, theoretisch 10,6 g.
- 0,4 g Benzoessäure, theoretisch 0,45 g.
- 2,12 g Glycerin, theoretisch 2,28 g.

Also war auch bei Anwendung von nur 5% der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkali und 24stündiger

Einwirkungsdauer eine totale Überführung des unverseiften Glycerids in Äthylester unter gleichzeitiger Abspaltung der ganzen Menge Glycerin erfolgt.

Eine nur teilweise Überführung des unverseiften Benzoats in den Äthylester konnte erst erreicht werden, als bei Anwendung von 5% der theoretischen Menge Alkali die Reaktion nach 2 Minuten durch Titration des noch freien Alkalis zum Stillstand gebracht wurde.

Wie beim vorigen Versuch wurden 10 g Tribenzoat in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 7,4 ccm n/2-Kalilauge versetzt und das Gemisch 2 Minuten lang gut durchgeschüttelt. Hierauf ist der Überschuß des Ätzkalis unter Verwendung von Phenolphthalein mit 4,3 ccm n/2-Salzsäure weggenommen worden. Die Reaktionsflüssigkeit verdünnten wir mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelten mit Äther aus. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand stellte ein zähflüssiges, gelblich gefärbtes Öl dar, welches den charakteristischen Geruch nach Benzoesäureäthylester besaß.

Bevor wir nun zur Trennung dieses Esters von unverändertem Tribenzoat und möglicherweise vorhandenen Abbauprodukten durch Wasserdampfdestillation schritten, versuchten wir durch Digestion mit warmem Wasser Monobenzoat in Lösung zu bringen. Der wäßrige Auszug lieferte nach dem Abdampfen 1,04 g eines geruchlosen, dickflüssigen Öles.

0,8430 g verbrauchten 21,4 ccm n/5-Kalilauge = 0,2403 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 285,1.

Es lag also Monobenzoat vor.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher in kurzer Zeit 4,2 g Äthylester der Benzoesäure übergingen, während 4,4 g eines geruchlosen, zähflüssigen Öles hinterblieben. Die Verseifungszahl desselben betrug 396,6, was auf ein Gemisch von Di- und Tribenzoat schließen ließ. Das Öl wurde daher in warmem 96 prozent. Alkohol gelöst, worauf beim Abkühlen seiden-glänzende Nadeln von Tribenzoat sich ausschieden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 76°.

0,7494 g verbrauchten 27,6 ccm n/5-Kalilauge = 0,3102 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,1.

Als nach dem starken Einengen der Mutterlauge von dem Tribenzoat sich keine Krystalle mehr bildeten, wurde der Rest des Alkohols vollständig verdunstet und als Rückstand 1,7 g eines gelblich gefärbten, zähflüssigen Öles erhalten. Die Verseifungszahl charakterisierte es als Dibenzoat.

0,9812 g verbrauchten 33,1 ccm n/5-Kalilauge = 0,3717 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 378,8.

Aus der ursprünglichen, von den unverseiften Estern durch Ausschütteln mit Äther befreiten wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit konnten noch 0,2 g Benzoesäure und 0,38 g Glycerin isoliert werden.

Aus diesen Resultaten folgt der sichere Beweis, daß das Triglycerid durch die Verseifung in alkoholischer Lösung stufenweise in Di- und Monoglycerid abgebaut wird und außerdem der Äthylester der entsprechenden Säure entsteht. Ferner folgt daraus, daß die Zwischenprodukte leicht und rasch weiter zerfallen, so daß man bisher nur das Endstadium der Reaktion beobachtete, nämlich den betreffenden Äthylester, Glycerin und das entsprechende Alkalisalz, welches durch Einwirkung des Alkalihydroxyds auf einen der vorhandenen Ester, wahrscheinlich auf das Monoglycerid, gebildet wird. Auffallend ist die Schnelligkeit, mit welcher der stufenweise Abbau des Triglycerids und damit die Bildung des Äthylesters der Benzoesäure stattfindet.

Nicht unerwähnt darf gelassen werden, daß bei der Behandlung einer Probe reinen Tribenzoats mit Wasserdampf von Siedehitze, wie sie zur Trennung des Benzoesäureäthylesters vorgenommen wurde, keinerlei Veränderung des Glycerids beobachtet werden konnte.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Da bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel bei der Verseifung von Glyceriden Äthylester entstehen, wodurch sich der Reaktionsverlauf komplizierter gestaltet, verwendeten wir für einen weiteren Versuch in homogener Lösung Aceton. Dieses löst nämlich das Tribenzoat schon in der Kälte leicht, ist mit Wasser mischbar und beteiligt sich an der Verseifungsreaktion nicht.

15 g Tribenzoat wurden in 100 ccm reinem Aceton gelöst. Die klare Lösung versetzten wir nach dem Abkühlen mit

12,4 ccm dreifach normaler Kalilauge (d. i. $\frac{1}{3}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) und ließen unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wurde Phenophtalein nicht mehr gefärbt. Es war also alles Ätzkali verbraucht worden. Nach dem Abdestillieren des Acetons versetzten wir den Rückstand mit Wasser und schüttelten mit Äther aus. Von der ätherischen Lösung wurde nach dem Waschen mit wenig Wasser das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das nicht unverändertes Tribenzoat sein konnte, um so weniger, als seine Menge 10,43 g betrug und doch nach dem Verbrauch von Ätzkali $\frac{1}{3}$ des angewandten Tribenzoats verseift sein mußte.

In dem Öl ließ sich unschwer wieder ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzoat feststellen und in oben erwähnter Weise trennen. Beim Behandeln mit warmem Wasser gingen 0,63 g eines farblosen Öles in Lösung.

0,6304 g verbrauchten 15,9 ccm n/5-Kalilauge = 0,1786 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 283,2.

Es war also Monobenzoat.

Das in Wasser unlösliche Öl hatte eine Verseifungszahl von 397,9 und mußte demnach ein Gemisch von Di- und Tribenzoat sein, welches durch Krystallisation aus Alkohol, wie weiter oben schon erwähnt, sich trennen ließ. Es wurden seidenglänzende, nadelförmige Krystalle erhalten, welche sich durch den Schmelzpunkt von 76° und die Verseifungszahl als reines Tribenzoat erwiesen.

1,1052 g verbrauchten 40,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,4581 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 414,6.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des Tribenzoats, aus der sich keine Krystalle mehr ausschieden, wurde ein Öl (4,6 g) erhalten, das nach seinen Eigenschaften und besonders nach der Verseifungszahl als Dibenzoat erkannt wurde.

0,9132 g verbrauchten 30,5 ccm n/5-Kalilauge = 0,3425 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 375,7.

Der durch diese Resultate erbrachte Beweis für die Anwesenheit von Mono- und Diglycerid findet eine weitere Bestätigung durch die unzureichende Menge Glycerin, welche in der ursprünglichen Verseifungsflüssigkeit gefunden wurde.

Durch Ansäuern der letzteren mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther wurde die der angewandten Menge Ätzkali entsprechende Menge Benzoesäure gewonnen (4,38 g statt 4,54 g nach der Theorie). Die mit Pottasche neutralisierte Lösung wurde vollständig eingedampft und der verbleibende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Es ergaben sich hierbei nur 0,38 g Glycerin, während bei einem tetramolekularen Verlauf der Reaktion 1,14 g hätten gefunden werden müssen.

Es ist also gelungen, die Bildung von Mono- und Diglycerid bei der partiellen Verseifung in homogener Lösung sicher nachzuweisen.

c) Verseifung mit Wasser bei höherer Temperatur.

Eine in der Technik in großem Maßstabe ausgeführte Art der Verseifung ist die mit gespanntem Wasserdampf im Autoklaven. Diesem Verfahren entsprechende Laboratoriumsversuche führte Henriques¹⁾ aus, indem er Mandelöl 8 Stunden hindurch auf 250°—270° erhitze. Nach der Destillation mit Wasserdampf zeigte der Rückstand nach dem Entfernen von freien Fettsäuren und Glycerin annähernd wieder die Konstanten des Mandelöls und ergab keine Acetylzahl. Dagegen kam J. Kellner²⁾ zu der Annahme, daß bei der partiellen Hydrolyse von Palmkernöl im Autoklaven Mono- und Diglyceride gebildet werden.

Zur Durchführung der partiellen Verseifung mit Wasser wurden von uns 10 g Tribenzoat mit 0,892 g destilliertem Wasser (d. s. $\frac{2}{3}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) 7 Stunden lang im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt ein zähflüssiges, öliges Aussehen. Mit Äther und Wasser wurde er in einen Scheidetrichter gebracht und zur Entfernung der Benzoesäure mit 10 prozent. Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Äthers ein wasserhelles, zähflüssiges Öl. Durch Behandeln desselben mit warmem Wasser gingen 0,68 g eines dickflüssigen Öles in Lösung.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 11, 697 (1898).

²⁾ Chem.-Ztg. 33, 453 (1909).

0,5020 g verbrauchten 12,7 ccm n/5-Kalilauge = 0,1426 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 285,1.

Es war also Monobenzoat.

Das in Wasser unlösliche Öl (ca. 6,05 g), mit der Verseifungszahl 388,8, war ein Gemisch von Di- und Tribenzoat. Durch Krystallisation aus warmem Alkohol konnte es in einen krystallisierten Körper und ein zähflüssiges Öl getrennt werden.

Die Krystalle hatten den Schmp. 76° und es verbrauchten 1,4640 g 21,7 ccm n/2-Kalilauge = 0,6076 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 415,0;

sie waren Glycerintribenzoat. Von dem davon getrennten Öl (ca. 3 g) verbrauchten

1,5924 g 21,4 ccm n/2-Kalilauge = 0,5992 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 376,6.

Es war also fast reines Dibenzoat.

Aus der beim Behandeln der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung erhaltenen wäßrigen Flüssigkeit konnten nach dem Abscheiden der Benzoesäure durch das schon oben erwähnte Verfahren 0,28 g Glycerin gewonnen werden, während bei einem tetramolekularen Verlauf der Reaktion 0,85 g hätten erhalten werden müssen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Verseifung eines Triglycerids mit Wasser bei höherer Temperatur stufenweise vor sich geht.

d) Verseifung mit wäßrigem Alkalihydroxyd.

Nach Albiano¹⁾ soll bei der unvollständigen Verseifung des Glycerintribenzoats mit wäßrigen Alkalien der unverseifte Rückstand reines Triglycerid sein. Albiano ging von einem Benzoesäureester von $71,5^{\circ}$ — 72° Schmelzpunkt aus; nach unseren Versuchen kommt aber dem reinen Tribenzoat der Schmelzpunkt 76° zu. Seine Versuchsergebnisse stützte er durch die Elementaranalyse, was schon von Lewkowitsch als anfechtbar bezeichnet wurde. Das Vorhandensein von mehreren Prozenten Mono- oder Diglycerid bedingt nämlich nur geringe Differenzen der Analysenwerte, die kaum größer sind, als die unvermeidlichen Analysenfehler.

¹⁾ Ber. 36, 1571 (1903).

Versuche, die wir mit sehr verdünnten wäßrigen Ätzkali- und Ätznatronlösungen vornahmen, führten zu keinem Resultat, da selbst nach mehrstündigem Kochen keine nennenswerte Einwirkung stattfand. Wir verwendeten daher wie Albiano 10prozent. Natronlauge.

10 g Tribenzoat vom Schmp. 76° wurden mit 25 cm 10prozent. Natronlauge 7 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Hierbei blieben ca. 6 g eines unverseiften Körpers zurück, welcher beim Abkühlen zu einer ziemlich festen Masse erstarrte. Diese wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der weiße Rückstand aus Alkohol fraktioniert und krystallisiert. Der Schmelzpunkt der ersten im Vakuum getrockneten Fraktion lag bei $74,5^{\circ}$, jener der zweiten bei $71,5^{\circ}$ und der dritten bei 70° . Die Verseifungszahl der ersten Fraktion war 417,1, die der dritten 414,4. Es lag also in der ersten Fraktion fast reines Glycerintribenzoat vor. Der tieferliegende Schmelzpunkt der sich folgenden Fraktionen, sowie die bei wiederholten Versuchen niedriger gefundenen Verseifungszahlen der dritten Fraktion rechtfertigen den Schluß, daß der unverseifte Rückstand neben der Hauptmenge unveränderten Tribenzoats auch geringe Mengen Dibenzoat enthält. Dies folgt ferner auch aus dem Umstande, daß beim Verdunsten der nur noch einige Kubikzentimeter betragenden letzten alkoholischen Mutterlaugen eine geringe Menge eines nicht krystallisierenden öligen Rückstandes hinterblieb, der zur Bestimmung der Verseifungszahl zwar nicht ausreichte, aber seinen Eigenschaften nach Dibenzoat war. Aus der wäßrigen Verseifungsflüssigkeit konnten 3,48 g Benzoesäure und ferner auf bekannte Weise 0,82 g Glycerin gegen 0,88 g der Theorie erhalten werden. Monobenzoat konnte nicht aufgefunden werden.

Nach diesen Resultaten stellte sich also auch die Verseifung des Tribenzoats mit wäßriger Natronlauge als eine stufenweise dar.

Das Vorhandensein so geringer Mengen von Dibenzoat und das Fehlen von Monobenzoat erscheint nicht auffallend.¹⁾ Das unlösliche Glycerintribenzoat schmilzt bei der gewählten

¹⁾ Vgl. Fanto, Mon. Chem. 25, 919 (1904).

Versuchsanordnung und bildet zähflüssige Ölkugeln, auf welche die Natronlauge nur an den Berührungsstellen einwirken kann. Bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit ist die weitere Veränderung des im ersten Stadium gebildeten Dibenzoats besonders begünstigt, während das bei weiterer Spaltung entstandene Monobenzoat infolge seiner Wasserlöslichkeit mit der Natronlauge in ein homogenes System eintritt und dann sehr rasch der Verseifung anheimfällt, schneller als das Dibenzoat.

Die Wasserlöslichkeit des Glycerinmonobenzoats stellt gegenüber der Unlöslichkeit der Monoglyceride höher molekularer aliphatischer Säuren eine Ausnahme dar. Demzufolge wird auch der Verseifungsverlauf ein anderer sein als bei den Glyceriden höherer Fettsäuren. Es wird das lösliche Monoglycerid der Benzoesäure mit wäßrigen Alkalien viel rascher verseift werden als letztere. Daher erschien es erforderlich, auch das Verhalten des Triglycerids einer höheren Fettsäure in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, wozu wir Myristinsäureglycerid wählten, besonders deshalb, weil von den höheren Fettsäuren die Myristinsäure verhältnismäßig leicht rein zu erhalten ist.

Darstellung der Myristinsäureglyceride.

Zu Vergleichszwecken und zur Vermeidung von Wiederholungen sei nachstehende Tabelle vorausgeschickt.

Verbindung	Analyse		Berechnete Verseif.-Zahl	Gefundene Schmelzpunkte
	C	H		
$C_3H_5(OH)_2OOC_{24}H_{47}$ Monomyristin	67,55	11,26	185,9	68°
$C_3H_5OH(OOC_{14}H_{27})_2$ Dimyristin	72,65	11,72	219,3	64,5°
$C_3H_5(OOC_{14}H_{27})_3$ Trimyristin	74,79	11,91	233,3	56,5°

Das Monomyristin mit dem Schmelzpunkt 68° wurde von Krafft¹⁾ durch Erhitzen von Kaliummyristat mit α -Monochlorhydrin auf 180° erhalten. Dabei entstehen nach Krafft geringe Mengen von Di- und Trimyristin.

¹⁾ Ber. 36, 4842 (1903).

Grün und Schreyer¹⁾ erhielten es aus Myristoglycerinchlorhydrin, indem sie das Chlor durch Einwirkung von Silbernitrit durch die Hydroxylgruppe ersetzten.

α, α -Dimyristin stellten Grün und Theimer²⁾ aus α, α -Dichlorhydrin gleichfalls durch Erhitzen mit myristinsaurem Kalium dar. Seinen Schmelzpunkt fanden sie bei 55° und nach dem Erstarren bei 61° . Wahrscheinlich ist das von Grün und Schacht³⁾ durch Behandeln von Glycerindischwefelsäure mit Myristinsäure erhaltene Dimyristin auch die α, α -Verbindung.

Da nach unseren Versuchen bei der Gewinnung der Glyceride der Benzoesäure aus den entsprechenden Chlorhydrinen immer Gemische entstehen, welchen Befund van Eldik Thieme⁴⁾ bei der Darstellung der Laurinate bestätigte, so gingen wir zur Gewinnung der Myristinate von freiem Glycerin und der freien Säure aus.

Wir erhitzen 18,4 g (1 Mol.) entwässertes Glycerin und 45,6 g (1 Mol.) Myristinsäure in mit Kohlendioxyd gefüllten Bombenröhren während 10 Stunden auf 250° . Im geschmolzenen Zustande trat keine gegenseitige Lösung der beiden Stoffe ein. Nach dem Erkalten war eine bedeutende Volumabnahme der unten befindlichen Schicht des Glycerins zu konstatieren, darüber befand sich eine wachsähnliche Masse, welche mit Äther aufgenommen wurde. Durch Schütteln dieser Ätherlösung mit 10prozent. Pottaschelösung wurde die nicht in Reaktion getretene Säure weggenommen. Sollte sich eine bleibende Emulsion bilden, so kann diese durch Zusatz von Baryumacetat vernichtet werden. Es fällt unlösliches Baryummyristat aus, welches abfiltriert wird. Nach sorgfältigem Waschen der vereinigten ätherischen Auszüge mit Wasser wurde der Äther abdestilliert und als Rückstand ein fester weißer Körper (ca. 37 g) von unscharfem Schmelzpunkt erhalten. Nach dem Trocknen lösten wir diesen in 750 ccm warmem Petroläther. Beim Abkühlen der Lösung bildete sich eine Krystallisation von seidenglänzenden Blättchen (ca. 23 g), welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 68° schmolzen, sie bestanden aus reinem Monomyristin.

¹⁾ Ber. 45, 3420 (1912).

²⁾ Ber. 40, 1792 (1907).

³⁾ Ber. 40, 1778 (1907).

⁴⁾ A. a. O.

- I. 1,3870 g verbrauchten 23,2 ccm n/5-Kalilauge = 0,2605 g KOH.
 II. 0,2166 g gaben 0,5374 g CO₂ und 0,2210 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	187,8;	67,66	11,34 %.

Eine zweite aus der Petrolätherlösung erhaltene Fraktion schmolz bei 62° und stellte nach der Verseifungszahl, die zu 222,7 gefunden wurde, ein Gemisch von Di- und Trimyristin dar. Zur Trennung beider lösten wir in warmem 96prozent. Alkohol und kühlten hierauf die Lösung ab, wodurch eine geringe Menge kugeligcr Krystallaggregate vom Schmp. 56,5° zur Ausscheidung kamen.

Von der verbliebenen Mutterlauge des Monomyristins wurde der Petroläther vollständig abdestilliert und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Die aus dieser Lösung beim Abkühlen erhaltene erste Krystallisation vom Schmp. 56,5° vereinigten wir mit den oben erwähnten, aus Alkohol erhaltenen Krystallen. Ebenso wurden auch die alkoholischen Mutterlaugen beider Fraktionen gemeinsam weiter verarbeitet. Die wiederholt aus Alkohol umkrystallisierten ersten Fraktionen zeigten den Schmp. 56,5° des reinen Trimyristins, für welches auch die Analysenwerte und die Verseifungszahl stimmen.

- I. 1,0824 g verbrauchten 22,3 ccm n/5 Kalilauge = 0,2504 g KOH.
 II. 0,2072 g gaben 0,5673 g CO₂ und 0,2246 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	231,4;	74,67	12,04 %.

Die weiteren, aus den alkoholischen Mutterlaugen sich ausscheidenden Fraktionen stiegen im Schmelzpunkt sukzessive bis 64,5° und konnten durch weiteres Umkrystallisieren nicht über diesen Punkt hinausgebracht werden. Es liegt in den bei 64,5° schmelzenden Fraktionen Dimyristin vor.

- I. 1,4160 g verbrauchten 27,7 ccm n/5-Kalilauge = 0,3110 g KOH.
 II. 0,1814 g gaben 0,4844 g CO₂ und 0,1920 g H₂O.

	V.-Z.	C	H
Gefunden:	219,7;	72,83	11,76 %.

Grün und Theimer¹⁾ geben für α, α -Dimyristin aus α, α -Dichlorhydrin und Kaliummyristat den Schmp. 55°, nach dem Erstarren und Wiederschmelzen 61° an. Trotzdem wir den Schmelzpunkt etwas höher fanden, so glauben wir doch, daß nach der Gewinnungsweise α, α -Dimyristin vorliegt.

¹⁾ Ber. 40, 1792 (1907).

Aus diesen Resultaten geht hervor, daß bei 10stündigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Glycerin und Myristinsäure auf 250° neben dem als Hauptprodukt entstehenden Monomyristin auch Di- und Trimyristin gebildet werden.

Die Trennung eines aus den drei Glyceriden bestehenden Gemisches läßt sich leicht bewerkstelligen, einerseits durch die Schwerlöslichkeit des Monomyristins in kaltem Petroläther und andererseits durch die größere Löslichkeit des Dimyristins in Alkohol gegenüber Trimyristin.

Es erübrigt noch über das eigenartige Verhalten des Tri- und Monomyristins beim wiederholten Schmelzen einiges zu erwähnen. Das Dimyristin schmilzt immer bei 64,5°.

Den Schmelzpunkt des krystallisierten Trimyristins fanden wir zu 56,5°, während B. C. Reimer und W. Will¹⁾ als Schmelzpunkt des Trimyristins aus den Früchten von *Myristica surinamensis* 55° angeben. Im übrigen können wir die weiteren Angaben dieser Autoren über eine zweite Modifikation des Trimyristins mit dem Schmp. 49° bestätigen. Bei raschem Abkühlen des auf 58° erwärmten Trimyristins, oder wenn nach langsamem Abkühlen längere Zeit bis zum neuen Schmelzen verstrich, ist die bei 49° schmelzende Modifikation nicht zu beobachten.

Erhitzt man geschmolzenes Monomyristin auf 70° und läßt dann langsam abkühlen, so erstarrt es bei 54°. Erwärmt man, wenn das Thermometer etwa auf 44° gesunken ist, neuerdings, so zeigt es den Schmp. 55°. Bei langsamem weiteren Erwärmen wird die geschmolzene Substanz bei ca. 60° wieder fest und schmilzt dann wie ursprünglich bei 68°.

Die von uns aufgeführten Schmelzpunkte beziehen sich immer auf die aus einem Lösungsmittel krystallisierten Glyceride, die einen konstanten Schmelzpunkt besitzen.

Partielle Verseifung des Trimyristins.

a) Verseifung in alkoholischer Lösung.

10 g Trimyristin wurden nach dem Lösen in 50 ccm 96prozent. warmen Alkohols mit 20 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge (ca. $\frac{1}{4}$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge)

¹⁾ Ber. 18, 2011 (1885).

versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Allmählich schied sich ein krystallinischer Niederschlag von Kaliummyristat ab. Nach der erwähnten Zeit war die zugesetzte Kalilauge vollkommen verbraucht.

Die Verseifungsflüssigkeit verdünnten wir mit 50 ccm Wasser und schüttelten mehrmals mit Petroläther aus. Nach dem Waschen dieser Auszüge mit Wasser wurde das Lösungsmittel abdestilliert und als Rückstand 8,0 g einer farblosen leicht beweglichen, angenehm riechenden Flüssigkeit erhalten.

0,7583 g verbrauchten 14,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,1662 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 219,1,
während der Myristinsäureäthylester 219,3 verlangt.

Das Öl destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 295° und erstarrt beim Abkühlen auf 10°—11°. Diese Eigenschaften kommen dem Myristinsäureäthylester zu.

Aus der vom Äthylmyristat befreiten alkoholisch-wäßrigen Lösung konnten 2,15 g Myristinsäure (statt 2,28 g, welche dem angewandten Ätzkali entsprechen) und 1,24 g Glycerin (statt theoretisch 1,27 g) isoliert werden.

Man ersieht hieraus, daß unter den gewählten Bedingungen das Trimyristin in alkoholischer Lösung eine vollständige Überführung des unverseift bleibenden Anteils in den Äthylester der Myristinsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des gesamten Glycerins erleidet; entsprechend dem Verhalten des Tribenzoats.

Wie bei der Verseifung des letzteren in alkoholischer Lösung, so versuchten wir auch bei Trimyristin, die Reaktion so zu leiten, daß nur eine partielle Bildung von Äthylester stattfinden kann, und reduzierten zu diesem Zweck die Alkalimenge auf 5% der theoretisch nötigen.

Die abgekühlte Lösung von 10 g Trimyristin in 100 ccm 96prozent. Alkohol wurde mit 5 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge versetzt und das Gemisch 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Die Verseifung geht viel träger vor sich als beim Tribenzoat, so daß eine vorzeitige Unterbrechung der Reaktion nicht nötig ist. Nach Ablauf der angegebenen Zeit ist kein freies Alkali mehr vorhanden. Die Verseifungsflüssigkeit wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, zur Verhütung einer hydrolytischen Spaltung des Kaliummyristats mit einigen

Kubikzentimetern Pottaschelösung versetzt und zur Isolierung des Unverseiften mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der erhaltenen Lösung hinterblieb ein weicher salbenartiger Rückstand, der nach dem Äthylester der Myristinsäure roch. Die Masse wurde auf einer Nutsche möglichst gut abgesaugt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit (3,6 g) ließ sich mit Wasserdampf destillieren, ihr Erstarrungspunkt lag bei 10° — 11° , ihr Siedepunkt bei 295° , ihre Verseifungszahl betrug 223,1. Es war daher dieser flüssige Teil Myristinsäureäthylester.

Der auf der Nutsche verbliebene feste Rückstand wurde in warmem Petroläther gelöst und einige Zeit der Ruhe überlassen. Es schieden sich seidenglänzende Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 68° besaßen, außerdem wurden sie durch die Verseifungszahl als Monomyristat identifiziert.

0,5828 g verbrauchten 9,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,1101 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 188,8.

Von der Mutterlauge des Monomyristats wurde der Petroläther nun vollständig abdestilliert und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Eine erste aus dieser Lösung abgeschiedene Fraktion zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. $56,5^{\circ}$ und besaß die dem Trimyristin zukommende Verseifungszahl.

0,5099 g verbrauchten 10,6 ccm n/5-Kalilauge = 0,1190 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 233,8.

Nach der Abscheidung des Trimyristins wurden aus der alkoholischen Mutterlauge weitere Fraktionen erhalten, welche ansteigende Schmelzpunkte aufwiesen. Durch Umkrystallisieren aus warmem Alkohol konnte daraus ein Körper vom Schm. 64° erhalten werden. Seine Verseifungszahl kommt der theoretischen des Dimyristins sehr nahe.

0,2912 g verbrauchten 11,6 n/10-Kalilauge = 0,0651 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 223,6.

Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung, die nach der Verseifung mit Äther erschöpft wurde, ließen sich 0,54 g Myristinsäure (gegen 0,57 g nach der Menge des angewandten Ätzkalis) und 0,24 g Glycerin gewinnen, während bei tetramolekularem Verlauf der Reaktion 0,50 g Glycerin vorhanden sein mußten.

Diese Resultate bestätigen den stufenweisen Verlauf der Verseifung des Trimyristins in alkoholischer Lösung, ebenso wie dies beim Tribenzoat festgestellt wurde.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Zu einem weiteren Verseifungsversuch in homogener Lösung wurde als Lösungsmittel Aceton verwendet, das sich beim Tribenzoat so vorzüglich bewährt hatte. Leider ist die Löslichkeit des Trimyristins in kaltem Aceton eine sehr geringe (1 g braucht etwa 200 ccm Aceton zur Lösung), so daß von einer Verseifung in der Kälte abgesehen werden mußte.

Zur Verseifung wurden 15 g Trimyristin und 200 g reines Aceton in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und durch das Kühlrohr tropfenweise 6,9 ccm dreifach normale Kalilauge zugefügt ($\frac{1}{3}$ der zur totalen Verseifung nötigen Menge).

Unter der Acetonlösung sammelte sich allmählich eine Schicht einer zähflüssigen Masse an, welche aus geschmolzenem myristinsaurem Kalium bestand. Nach 4 Stunden wurde das noch vorhandene freie Alkali mit 19,2 ccm $n/2$ -Salzsäure neutralisiert, das Aceton abdestilliert und der Rückstand, der bei gewöhnlicher Temperatur fest war, mit Äther und Wasser aufgenommen. Nach wiederholtem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser destillierten wir den Äther ab und lösten den Rückstand in warmem Petroläther.

Beim Abkühlen dieser Lösung schieden sich seidenglänzende Krystalle vom Schmp. 68° ab, welche durch die Verseifungszahl als Monomyristin identifiziert wurden.

0,7858 g verbrauchten 12,9 ccm $n/5$ -Kalilauge = 0,1449 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 184,4.

Bei längerem Stehen der Mutterlauge oben erwähnter Krystalle schied sich eine geringe Menge eines ganz fein krystallisierten Niederschlags aus, welcher bei $62,5^{\circ}$ schmolz. Wegen der geringen Menge konnte diese Fraktion nicht weiter untersucht werden.

Der Petroläther wurde nun abdestilliert und der verbleibende Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Die erste hieraus erhaltene Krystallisation schmolz nach nochmaligem Umkrystallisieren bei $56,5^{\circ}$ und war auch nach der Verseifungszahl Trimyristin.

1,3780 g verbrauchten 28,8 ccm n/5-Kalilauge = 0,3234 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 234,5.

Die weiteren Fraktionen aus der alkoholischen Lösung zeigten eine allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes. Durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es, Dimyristin vom Schmp. 64,5° zu isolieren. Nach dem Trocknen im Vakuum verbrauchten

0,2336 g 9,3 ccm n/10-Kalilauge = 0,0521 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 222,9.

Aus der anfangs von der ätherischen Lösung getrennten wäßrig-alkoholischen Lösung konnten 2,5 g Myristinsäure (gegenüber 2,52 g theoretisch) und 0,06 g Glycerin gewonnen werden, während bei tetramolekularem Verlauf 0,34 g Glycerin hätten erhalten werden müssen.

Also auch in diesem Fall der Verseifung in homogenem System ist sie stufenweise erfolgt, ganz analog wie beim Glycerintribenzoat.

c) Verseifung mit Wasser bei höherer Temperatur.

Sie wurde in gleicher Weise wie die entsprechende Verseifung des Glycerintribenzoats vorgenommen.

10 g Trimyristin wurden mit 0,5 g Wasser (d. i. so viel, daß alles Tri- in Monoglycerid verwandelt werden könnte) im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck im Rohr, der Inhalt erstarrte zu einer weißen wachsähnlichen Masse. Die ätherische Lösung derselben wurde zur Entfernung der abgespaltenen Myristinsäure mit 10prozent. Pottaschelösung durchgeschüttelt und gut mit Wasser gewaschen. Um zu sehen, in welchem Umfange die Verseifung stattfand, wurden die gesammelten wäßrigen Lösungen mit Schwefelsäure angesäuert. Es wurden dadurch 3,62 g trockene Myristinsäure erhalten, demnach sind 38,2% der gesamten Fettsäure abgespalten worden. Aus dem Filtrat davon waren nur Spuren von Glycerin zu isolieren, woraus schon hervorgeht, daß in der ätherischen Lösung neben Trimyristin noch Di- und Monomyristin enthalten sein muß.

Der beim Abdestillieren des Äthers erhaltene feste Rückstand wurde in der Wärme in Petroläther gelöst. Beim Abkühlen schieden sich weiße seidenglänzende Kryställchen mit

dem Schmp. 68° ab. Nach der Verseifungszahl waren sie Monomyristin.

0,4296 g verbrauchten 7,1 ccm n/5-Kalilauge = 0,0797 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 185,6.

Eine zweite aus der Petrolätherlösung abgeschiedene Fraktion zeigte einen unscharfen Schmp. von 61° , welcher sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol auf $64,5^{\circ}$ erhöhte. Es war Dimyristin.

0,5465 g verbrauchten 10,6 ccm n/5-Kalilauge = 0,1190 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 217,8.

Aus der Mutterlauge dieser Fraktion wurde der Petroläther abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen. Die erste hierbei erhaltene und durch Umkrystallisieren gereinigte Fraktion stellte nach dem Schmp. $56,5^{\circ}$ und der Verseifungszahl Trimyristin dar.

0,6180 g verbrauchten 12,9 ccm n/5-Kalilauge = 0,1448 g KOH.

Gefunden: V.-Z. = 234,4.

Diese Ergebnisse beweisen den stufenweisen Verlauf der Hydrolyse des Trimyristins bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf.

d) Verseifung mit wäßrigem Alkalihydroxyd.

Verdünnte Lösungen der Alkalien sind fast ohne Einwirkung auf das Myristin. Wir wählten daher zur partiellen Verseifung 10 prozent. Natronlauge.

15 g Trimyristin wurden mit 16,62 ccm 10 prozent. Natronlauge unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach einer Stunde gab Phenolphthalein keine Rotfärbung mehr. Die zähflüssige Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und mit Äther durchgeschüttelt. Infolge der Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von Natriummyristat bildete sich eine nur langsam verschwindende Emulsion. Nach viermaliger Behandlung der trüben ätherischen Lösung mit je $\frac{1}{2}$ l Wasser unter Zusatz von etwas Pottaschelösung wurde dieselbe klar. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser destillierten wir das Lösungsmittel ab. Es hinterblieb ein fester, weißer Rückstand von ca. 4,5 g, den wir in 100 ccm Petroläther in der Wärme auflösten. Beim Erkalten schieden sich seidenglänzende Krystalle vom Schmp. 68° ab.

Die Menge des hier vorliegenden Monomyristins war für eine genaue Bestimmung der Verseifungszahl zu gering, weshalb eine Elementaranalyse ausgeführt wurde.

0,0858 g gaben 0,2128 g CO_2 und 0,0866 g H_2O .

Gefunden: C 67,57 H 11,22 %.

Diese Werte stimmen für Monomyristin. Von der Mutterlauge dieser Krystalle wurde der Petroläther verdampft und der erhaltene Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle vom Schmp. $56,5^\circ$ ab, welche die Verseifungszahl 232,8 besaßen und also Trimyristin waren.

0,4294 g verbrauchten 8,9 cem n/5-Kalilauge = 0,0995 g KOH.

Eine zweite aus der alkoholischen Lösung erhaltene Fraktion war ebenfalls Trimyristin vom Schmp. $56,5^\circ$.

Die Mutterlauge davon hinterließ beim Verdunsten eine geringe Menge eines weißen Körpers, der unscharf zwischen 61° und 62° schmolz. Er zeigte schwach saure Reaktion, die von einer geringen Menge freier Myristinsäure herrühren konnte. Aus der ätherischen Lösung wurde dieselbe mittels Pottaschelösung entfernt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Rückstand vom Schmp. $64,5^\circ$. Seine Menge war gering, so daß sie zu einer Analyse nicht ausreichte. Es kann aber nach dem charakteristischen Schmelzpunkte kein Zweifel bestehen, daß Dimyristin vorlag. Aus dem wäßrigen Teil der Verseifungsflüssigkeit konnten 9,5 g Myristinsäure (gegen 9,47 g der Theorie) und 1,05 g Glycerin (gegen 1,27 g bei tetramolekularem Verlauf der Verseifung) isoliert werden. Die geringe Menge von Glycerin bestätigt die Bildung von Mono- und Dimyristin.

Die erhaltenen Resultate liefern den sicheren Beweis, daß die Verseifung des Glycerintribenzoats und Glycerintrimyristats sowohl im homogenen als auch im inhomogenen System stufenweise erfolgt. Daraus darf man wohl auch den Schluß ziehen, daß die übrigen Triglyceride sich ebenso verhalten. Bestimmend auf den Verlauf der Reaktion im einzelnen wirken Löslichkeit und Verseifbarkeit des angewandten Triglycerids und seiner Abbauprodukte.