

beim Verdünnen wieder in Lösung geht. Sie gibt die Ottosche Strychninreaktion.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität diente die Lösung in 2 Mol.  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

0.1506 g trockne Subst. (durch Umrechnung): Gewicht der Lösung 7.49, Prozentgehalt 2.01, Drehung im 1-dm-Rohr  $+0.37^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = + \frac{0.37 \cdot 100}{2.01 \cdot 1.01} = + 18.3^\circ.$$

Die Drehung blieb konstant.

Das Hydrat entstand nicht, als die Säure III einige Stunden lang auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Schwefeldioxyd erwärmt wurde.

#### 484. Ad. Grün: Über die Konsistenz- und Schmelzpunkts-Anomalien der Fette.

[Experimentell bearbeitet mit A. Custodis].

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

Nachdem bereits vor langer Zeit Duffy<sup>1)</sup>, Heintz<sup>2)</sup> und Lehmann<sup>3)</sup> zur Erklärung des doppelten Schmelzens von Tristearin das Bestehen einer besonderen Art von Isomerie angenommen hatten, gelang der experimentelle Nachweis, daß Glyceride tatsächlich in zwei Modifikationen auftreten können, deren Verschiedenheit in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. auf keine der bis jetzt bekannten Isomerieerscheinungen zurückzuführen ist. Kast hat gefunden, daß von Nitroglycerin eine labile und eine stabile Form existieren (Schmp.  $2.8^\circ$  bzw.  $13.1^\circ$ )<sup>4)</sup>. Grün und Schacht zeigten, daß die gleiche Erscheinung bei Fettsäure-glyceriden auftritt<sup>5)</sup>;  $\beta$ -Laurodistearin,  $\beta$ -Myristo-distearin und  $\beta$ -Myristo-dilaurin bestehen in je zwei Modifikationen, von denen die tiefer schmelzende durch Einsäen von Spuren der anderen in eine Form, die beide Schmelzpunkte zeigt, verwandelt wird, während beim längeren Lagern oder Schmelzen die höher schmelzenden Modifikationen zum Teil oder vollkommen in die niedriger schmelzenden übergehen.

Ähnliche Erscheinungen treten in mehr oder weniger abgeschwächter Weise bei vielen anderen Glyceriden auf; so erklären sich

<sup>1)</sup> J. 1852, 507.    <sup>2)</sup> Pogg. Ann. 84, 221; J. 1849, 342, 1854, 447.

<sup>3)</sup> Molekularphysik, Bd. I, 198.

<sup>4)</sup> Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen I, 252 [1906].

<sup>5)</sup> B. 40, 1778 [1907].

die relativ großen Differenzen zwischen den Schmelzpunkten bestimmter Glyceride je nach der Art ihrer Darstellung, dem Alter der Präparate, mitunter auch nach ihrem Vorkommen in den Naturprodukten, Differenzen, die manchmal bedeutend größer sind, als die Unterschiede in den Schmelzpunkten strukturisomerer Glyceride.

Z. B. schmilzt  $\alpha, \alpha'$ -Distearin nach Berthelot<sup>1)</sup> bei 58°, nach Hundeshagen<sup>2)</sup> bei 76.5°, während ich beide Schmelzpunkte beobachtete; das isomere  $\alpha, \beta$ -Distearin schmilzt bei 78.2°. Ein Präparat von  $\beta$ -Oleo-distearin schmolz kurz nach der Darstellung bei 42°, nach einjährigem Lagern bei 41° und 55°.

Durch diese Erscheinungen wird die Identifizierung der Glyceride, die sich ohnehin wegen ihrer Gleichartigkeit nur schwer kennzeichnen lassen, vollends mühsam und unsicher gemacht<sup>3)</sup>. Wahrscheinlich lassen sich alle diese Anomalien darauf zurückführen, daß die betreffenden Glyceride auch in verschiedenen Modifikationen auftreten. Um aber das Bestehen solcher Modifikationen zu erklären, das auf Polymorphie, Polymerie oder einer subtilen strukturechemischen Isomerie, vielleicht Moto-isomerie<sup>4)</sup>, beruhen könnte, bedarf es noch eines größeren experimentellen Materials.

In der Absicht, zu dessen Beschaffung beizutragen, habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. A. Custodis den besonders merkwürdigen Fall des  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin näher untersucht und dabei einige prinzipiell neue Tatsachen gefunden. Diese Verbindung entsteht nach unseren früheren Angaben (loc. cit.) durch Einwirkung von  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin auf Kaliumlaurinat in fester Form, hingegen aus Glycerin-dischwefelsäure und Laurinsäure als Flüssigkeit, die sich nur durch Einsäen von Krystallen der festen Form zum geringen Teil in diese umwandeln ließ.

Bei der weiteren Ausarbeitung der ersten Methode ergab sich nun, daß man auch aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin neben der festen die flüssige Modifikation erhalten kann und zwar — entgegen der früher geäußerten Ansicht, daß niedrige Temperatur das Entstehen des flüssigen Produkts begünstige — bei höherer Temperatur; bei 150° entstanden ca. 98 % festes und 2 % flüssiges Dilaurin, während bei

<sup>1)</sup> A. ch. [3], 41, 216 [1854].

<sup>2)</sup> J. pr. 28, 219 [1883].

<sup>3)</sup> Dies kann unter Umständen auch in der analytischen Praxis sehr stören. In letzter Zeit werden nämlich, z. B. bei der Nahrungsmittelkontrolle, zum Nachweis von Fetten, die keine Spezialreaktion geben, bestimmte Glyceride, die für diese Fette spezifisch sind, isoliert. Ihre Identifizierung erfolgt durch den Schmelzpunkt, oder besser durch die Differenz zwischen den Schmelzpunkten des Glycerids und dem des Gemisches der freien Fettsäuren.

<sup>4)</sup> Knoevenagel, B. 40, 515 [1907].

einer Reaktionstemperatur von 170—180° ca. 30 % festes und 70 % flüssiges Produkt gebildet wurden.

Bei den symmetrischen Triglyceriden, die in zwei Modifikationen auftreten, beträgt die Schmelzpunktdifferenz höchstens 16°. Es erschien daher von vornherein wahrscheinlich, daß das flüssige Dilaurin nur die unterkühlte Schmelze einer im normalen Zustand festen Modifikation dieser Verbindung sei. Das Experiment bestätigte diese Voraussetzung; es gelang tatsächlich, die flüssige Substanz zur Krystallisation zu bringen und zwar schmolzen die so erhaltenen Krystalle konstant (d. h. nach beliebig oft wiederholtem Umkrystallisieren) bei 40°, während die direkt fest erhaltene Modifikation (im gleichen Sinne konstant) bei 57° schmilzt. Bei langem Lagern verändern sich aber beide Formen; zwei Präparate zeigten nach mehreren Monaten den gleichen Schmelzpunkt von 45°. Ebenso schmolz dann eine Mischprobe der Substanzen scharf bei 45°; andere Präparate von Dilaurin, Schmp. 57°, erwiesen sich als stabiler, der Schmelzpunkt sank zwar, aber nicht bis auf 45°. Es unterliegt keinem Zweifel, daß beide Modifikationen strukturidentisch sind. Das zum Vergleich dargestellte  $\alpha, \beta$ -Dilaurin ist der höher schmelzenden Form des  $\alpha, \alpha'$ -Isomeren in vielen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber gar keine Umwandlungstendenz. Die Verschiedenheit der Dilaurin-Modifikationen bleibt in den Derivaten erhalten. Aus der bei 57° schmelzenden Form wurde durch Einwirkung von Laurinsäurechlorid in der Kälte ein krystallisiertes Trilaurin erhalten, das nach Schmelzpunkt (45°) und sonstigen Eigenschaften mit dem Naturprodukt aus Lorbeerfett<sup>1)</sup> und dem von Schey<sup>2)</sup> aus Laurinsäure und Glycerin synthetisierten Trilaurin identisch ist. Dagegen ergab die unter den gleichen Bedingungen ausgeführte Esterifizierung der flüssigen Form ein flüssiges Trilaurin, das erst nach langem Lagern weiche Krystalle gab, die bei Handwärme zerfließen und leichter löslich sind als die höher schmelzende Modifikation. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die überraschenden Resultate, daß die krystallisierten Verbindungen annähernd das einfache Molekulargewicht, die flüssigen Substanzen hingegen nur die Hälfte des berechneten Wertes aufweisen.

	Berechnet:	Gefunden:
Flüssiges Dilaurin . . .	456.4	233.8, 225.9, 219.7
Dilaurin, Schmp. 40° . .	456.4	517.4
»        »    57° . . .	456.4	511.3
Flüssiges Trilaurin . . .	638.6	305.9
»        »    Schmp. 45°	638.6	566.4

<sup>1)</sup> Marsson, A. 41, 330 [1842].    <sup>2)</sup> R. 18, 195 [1899].

Für diese Erscheinung, die vorläufig ohne jede Analogie dasteht, konnte keine plausible Erklärung gefunden werden.

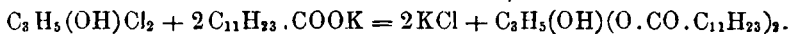
Es ist doch nicht gut möglich, eine Dissoziation der flüssigen Glyceride — etwa in Glycid-laurinat und Laurinsäure bzw. Laurinsäure-anhydrid — anzunehmen.

Es gelang bis jetzt nicht, einen dritten Fall dieser Art zu konstatieren.  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzoin, ebenfalls in Form einer unterkühlten Schmelze erhalten, zeigte sogar ein etwas höheres Molekulargewicht, als für die monomere Verbindung berechnet. Die Molekulargewichts-anomalie ist also nicht unbedingt an die Konsistenz-Anomalie gebunden. Immerhin müssen wohl zwischen beiden Erscheinungen Beziehungen bestehen.

### Experimentelles.

#### $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin.

##### 1. Darstellung aus Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dichlorhydrin und Kalium-laurinat,



Je 30 g scharf getrocknetes Kaliumlaurinat und 8 g  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin wurden unter Rückflußkühlung 9 Stunden auf 140—150° erhitzt, nach dem Erkalten mit ca. 100 ccm Äther extrahiert und der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende Rückstand mehrmals auf etwa 60° warmem Wasser umgeschmolzen. Zur Reinigung wurde das getrocknete Rohprodukt wiederholt aus einem Gemisch von 3 Tln. Äther und 1 Tl. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so 17 g festes Dilaurin in weißen, sehr schön ausgebildeten, langen Nadeln und etwa 0.1 g flüssiges Dilaurin. Die Krystalle schmelzen bei 57°, beim Lagern sinkt der Schmelzpunkt. Durch dreistündiges Erhitzen auf 150° in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre wird keine Umlagerung in die flüssige Form bewirkt, die Substanz bleibt dabei (im Gegensatz zum gleich behandelten, flüssigen Dilaurin) neutral.

0.1072 g Sbst.: 0.2798 g CO<sub>2</sub>, 0.1118 g H<sub>2</sub>O. — 0.1378 g Sbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.1432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.98, H 11.50.

Gef. » 71.18, 71.06, » 11.62, 11.60.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode ergab 511.3 (berechnet 456.4).

Das Acetylprodukt,  $\beta$ -Aceto- $\alpha, \alpha'$ -dilaurin wurde durch vierstündiges Erhitzen einer Lösung von 5 g Sbst. in 25 g Essigsäureanhydrid in einer Ausbeute von etwa 95% erhalten. Er krystallisiert aus Äther-Alkohol (3:1) in weißen Nadeln, die nach der Darstellung bei 34°, nach einem Jahr bei 32° schmolzen.

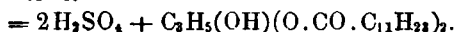
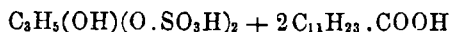
0.0705 g Sbst.: 0.1800 g CO<sub>2</sub>, 0.0710 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>29</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 69.82, H 10.94.

Gef. » 69.63, » 11.27.

Die Reaktion wurde bei höherer Temperatur, 160—170°, durchgeführt. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben unverändert. Das Reaktionsprodukt, eine weiche, plastische Masse wurde mit ein wenig Alkohol durchgeknetet und unter Kühlung scharf abgesaugt. Das feste Dilaurin blieb zum größten Teil auf dem Filter, eine kleinere Menge schied sich nach Abdunsten des Alkohols aus dem Filtrat, in dem auch das ganze flüssige Dilaurin enthalten war, ab. Die Gesamtausbeute war bedeutend höher als nach den ersten Versuchen, fast quantitativ; es resultierten ungefähr 20 g flüssiges und 8 g festes, bei 57° schmelzendes Dilaurin.

## 2. Darstellung aus Glycerin-schwefelsäure und Laurinsäure,



Man vermischt je 30 g Laurinsäure mit 40 g einer Lösung von Glycerin-dischwefelsäureester in überschüssiger Schwefelsäure (dargestellt durch allmähliche Zugabe von je 20 g eisgekühltem Glycerin zu 87 g Schwefelsäure); die klare Lösung wird 4 Stunden auf ca. 50—60° erwärmt, das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch in ca. 50 ccm Äther gelöst, mit Wasser gewaschen, der Äther abgedunstet und der Rückstand, bestehend aus Dilaurin und freier Laurinsäure, getrocknet.

0.1733 g Rohprodukt verbrauchten zur Neutralisation 0.18614 g KOH.

Säurezahl gefunden = 158.6, der Laurinsäure = 280.46.

Daraus berechnet sich der Gehalt des Produktes an:

Laurinsäure zu 56.6, Glycerid zu 43.5.

Zur Trennung von Glycerid und Säure wurde das Gemisch in wenig Alkohol gelöst, mit  $\frac{n}{4}$ -alkoholischer Kalilauge vorsichtig neutralisiert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Chlorcalciumstaub verrieben und mit Äther extrahiert.

Nach dem Vertreiben des Äthers blieben 8 g Dilaurin in Form eines leichtflüssigen, hellgelben, neutral reagierenden Öles zurück. Wahrscheinlich enthält die Substanz Spuren anderer Glyceride (Mono- oder Trilaurin) beigemischt, die den Schmelzpunkt erniedrigen.

0.4580 g Sbst.: 1.1982 g CO<sub>2</sub>, 0.4897 g H<sub>2</sub>O. — 1.5612 g Sbst.: 0.38045 g KOH.

C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.98, H 11.50, Vers.-Zahl 246.0.

Gef. » 71.35, » 11.96, » 243.7.

## Dilaurin, Schmp. 40°.

Nach längerem Stehen des flüssigen Dilaurins begann die Abscheidung von Krystallen, die nach mehreren Wochen zum Stillstand kam. Das feste Produkt — etwa ein Drittel der Gesamtmenge — wurde durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther in schön ausgebildeten, glänzenden, zentimeterlangen Nadeln erhalten. Die Verbindung schmilzt konstant bei 40°. Der Schmelzpunkt wird durch weiteres Umkrystallisieren nicht erhöht, hingegen durch Impfen der Lösungen mit Spuren des bei 57° schmelzenden Dilaurins, und zwar durch jede Impfung nur um 1°; beim langen Lagern steigt der Schmelzpunkt bis auf 45°.

0.1006 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O. — 1.0461 g Sbst.: 0.2544 g KOH.

C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 70.98, H 11.50, Vers.-Zahl 246.0.

Gef. » 70.93, » 11.49, » 243.2.

0.1227 g Sbst., in 16.1401 g Benzol gelöst, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung um 0.072°.

Mol.-Gew. Ber. 456.4. Gef. 517.4.

Dieser Wert stimmt mit dem, für die bei 57° schmelzende Modifikation gefundenen von 511.3 vorzüglich überein. Dagegen zeigte sich beim flüssigen Dilaurin eine ganz unerklärliche Molekulargewichts-anomalie.

0.6169 g Sbst., 15.765 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.82°.

0.4969 » » 19.596 » » » 0.55°.

Mol.-Gew. Ber. 456.4. Gef. 233.8, 225.9.

Das Präparat von einer dritten Darstellung zeigte das scheinbare Molekulargewicht 219.7, also wieder ungefähr die Hälfte des berechneten Wertes.

Obwohl die Analysen der Präparate gute Übereinstimmung mit der Theorie zeigten, zog ich doch in Betracht, daß Laurinsäure-äthylester (flüssig, Mol.-Gew. 228.2) oder ein Gemenge davon mit Dilaurin vorliegen könnte; die Entstehung des Äthylesters aus freier Laurinsäure, die in dem Rohprodukt von Dilaurin enthalten ist und dem zur Isolierung angewendeten Alkohol lag ja im Bereich der Möglichkeit. Die sorgfältige Prüfung auf Äthoxyl, sowohl mittels der Jodoformprobe als auch nach der sehr zuverlässigen Feistschen Methode (Überführung in Jodäthyl, Destillieren desselben in Dimethylanilin und Isolierung des Dimethyl-äthyl-phenyl-ammoniumjodids) ergab jedoch ein negatives, die Probe auf Glycerin ein positives Resultat.

Trilaurin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(O.CO.C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>3</sub>.

I. Zur Darstellung der normalen Modifikation wurden je 4.7 g Dilaurin, Schmp. 57°, mit 4 g Laurinsäurechlorid vermischt und

das Gefäß 2 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wodurch sofort eine intensive Chlorwasserstoffentwicklung eintrat, die in der Kälte weiterging. Nach ihrer Beendigung wurde in Äther gelöst, mit Soda-lösung neutralisiert, wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und filtriert.

Beim langsamen Verdunsten des Äthers bei 2—3° schied sich reines, neutrales Trilaurin in blendendweißen Krystallen ab, die bei 45° schmolzen. Der Schmelzpunkt wurde durch das Umkrystallisieren nicht mehr erhöht, die Ausbeute betrug 6.3 g, davon 5.1 g vollkommen reines Produkt.

0.1684 g Sbst.: 0.4515 g CO<sub>2</sub>, 0.1753 g H<sub>2</sub>O. — 0.9405 g Sbst.: 0.24973 g KOH.

C<sub>39</sub>H<sub>74</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.29, H 11.68, Vers.-Zahl 263.8.

Gef. „ 73.12, „ 11.64, „ 265.5.

Molekulargewichtsbestimmung 0.6230 g Sbst., 15.40 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.35°.

Mol.-Gew. Ber. 638.6. Gef. 566.4.

Die Abweichung vom berechneten Molekulargewicht ist größer, als durch Versuchsfehler bedingt sein kann.

Wahrscheinlich enthält die Substanz eine Beimengung von anomalem Trilaurin, das — wie unten gezeigt wird — scheinbar halbes Molekulargewicht aufweist. Daß bei Einwirkung von Säurechlorid auf normales  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin ein anomales Triglycerid entstehen kann, habe ich bereits mit P. Schacht<sup>1)</sup> beobachtet — wir erhielten aus Dilaurin, Schmp. 57°, und Myristinsäurechlorid statt des normalen, bei 43.5° schmelzenden  $\alpha$ -Lauro-dimyristins, die anomale, flüssige Form dieser Verbindung.

II. Das flüssige  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin gibt bei der Veresterung mit Laurinsäurechlorid unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen, welche eine Umlagerung nach Möglichkeit hintanhaltend, eine anomale, tiefschmelzende Form von Trilaurin. Aus 5 g Diglycerid und 4 g Laurinsäurechlorid wurden durch mehrstündige Reaktion in der Kälte, Entfernung des Chlorwasserstoffs und der freien Laurinsäure in üblicher Weise 5.4 g reines Trilaurin erhalten. Die Verbindung erschien als hellgelbes, neutral reagierendes Öl, das in Eiswasser erstarrte, aber bei Zimmertemperatur wieder schmolz und sich auch aus allen Lösungsmitteln, in denen sie viel leichter löslich ist als die normale Modifikation, in flüssiger Form abschied. Erst nach monatelangem Stehen begann die Abscheidung von schönen, aber sehr weichen und zerfließlichen Krystallnadeln, die etwa bei Handwärme schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 40, 1780 [1907].

0.1243 g Sbst.: 0.3322 g CO<sub>2</sub>, 0.1313 g H<sub>2</sub>O. — 0.8359 g Sbst.: 0.21825 g KOH.

C<sub>29</sub>H<sub>74</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.29, H 11.68, Vers.-Zahl 263.8.

Gef. » 72.89, » 11.82, » 261.1.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.7464 g Sbst.: 16.155 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.74°.

Mol.-Gew. Ber. 638.5. Gef. 305.9.

Das flüssige Trilaurin zeigt also in vollkommener Übereinstimmung mit dem flüssigen Dilaurin, aus dem es dargestellt wurde, scheinbar halbes Molekulargewicht.

Um festzustellen, ob die Molekulargewichtsanomalie der flüssigen Laurinsäure-Glyceride auch bei anderen Derivaten der Laurinsäure oder des Glycerins vorkommt, wurden einerseits Laurinsäure-äthylester, andererseits ein zweites (anomal-)flüssiges Glycerid, Di-benzoin, untersucht.

Laurinsäure-äthylester wurde nach der üblichen Methode durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf absolut-alkoholische Laurinsäurelösung dargestellt und quantitativ als hellgelbes, neutrales Öl, das übereinstimmend mit der Literaturangabe<sup>1)</sup> bei -10° erstarrt, erhalten.

0.3088 g Sbst.: 0.8304 g CO<sub>2</sub>, 0.3399 g H<sub>2</sub>O. — 0.5514 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.13454 g KOH.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.58, H 12.37, Vers.-Zahl 246.02.

Gef. » 73.34, » 12.32, » 244.00.

0.7170 g Sbst.: 17.6258 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.92°.

Mol.-Gew. Ber. 228.22. Gef. 216.7.

Flüssiges α, α'-Dibenzoin,

CH<sub>2</sub>(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH(OH).CH<sub>2</sub>(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

53 g Dibenzoin werden mit 106 g einer Lösung von 1 Tl. Glycerin in 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden im Wärmeschränk auf 80° erhitzt. Längere Reaktionsdauer vergrößert die Ausbeute nicht. Nach dem Erkalten wird vorsichtig das gleiche Volumen Wasser zugesetzt (Zusatz von mehr Wasser verringert die Ausbeute beträchtlich), mit Sodalösung neutralisiert und ausgeäthert. Der erste Auszug gibt 24 g Ausbeute, weitere Extraktionen noch einige Gramme. Die von freier Benzoesäure und Glycerin befreite Verbindung ist ein honiggelbes, zähes Öl, das bei tiefer Temperatur glasig wird — Dibenzoin aus Glycerin und Benzoylchlorid (vermutlich auch die α, α'-Verbindung) bildet bei 70° schmelzende Krystalle<sup>2)</sup>. Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln, be-

<sup>1)</sup> Görgey, A. 66, 295 [1848].

<sup>2)</sup> Baumann, B. 19, 3221 [1886].



sonders leicht auch in Essigsäureanhydrid, krystallisiert aber aus keinem dieser Solvenzien. Die Lösung reagiert neutral. In Ermangelung von Kennzeichen zur Beurteilung der Einheitlichkeit, wurden mehrere Präparate verschiedener Darstellungen analysiert.

0.1520 g Sbst.: 0.3775 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Sbst.: 0.3548 g CO<sub>2</sub>, 0.0723 g H<sub>2</sub>O. — 0.2562 g Sbst.: 0.6370 g CO<sub>2</sub>, 0.1241 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 67.96, H 5.38.

Gef. » 67.73, 67.71, 67.81, » 5.71, 5.67, 5.41.

$\alpha, \beta$ -Dibenzoin, CH<sub>2</sub>(OH).CH(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>(O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Auch das  $\alpha, \beta$ -Dibenzoin kann in einer dauernd flüssigen Form bestehen.

Man erhält die Verbindung aus wasserfreiem Kaliumbenzoat und  $\alpha, \beta$ -Dibromhydrin durch zweistündiges Erhitzen auf 150—170° in guter Ausbeute, aber mit einer Beimengung von Benzobromhydrin, von der sie sich kaum vollständig befreien läßt. Die Darstellung aus benzoesaurem Silber gibt geringere Ausbeuten, aber reinere Produkte.

Je 9 g frisch gefälltes, trocknes Silberbenzoat wurden mit etwas weniger als der berechneten Menge  $\alpha, \beta$ -Dibromhydrin innig gemengt, 1½ Stunden auf 120—130° erhitzt. Nach dem Extrahieren des Kolbeninhalts mit Äther blieb ein Gemenge von 6.3 g Bromsilber und 1.7 g Silberbenzoat zurück, entsprechend einem Gesamtverbrauch von 7.3 g benzoesaurem Silber = 81 %. Der ätherische Auszug enthielt 2.5 g Dibenzoin und 1.8 g Benzoesäure (diese wurde jedenfalls infolge Zersetzung von Dibromhydrin in Bromwasserstoff und Epibromhydrin aus dem Silbersalz abgeschieden).

Nach Abtrennung der freien Säure hinterbleibt das Glycerid als gelbes, zähflüssiges, nicht krystallisierbares Öl. Es gibt keine Halogenreaktion, die Lösung reagiert neutral. Verschiedene Präparate zeigten die Verseifungszahlen 364.5, 362.9, 363.5 [ber. 373.8], was auf kleine Beimengungen von Monobenzoin schließen ließ. Nach sorgfältiger Reinigung wurde der richtige Wert gefunden.

0.2572 g Sbst.: 0.0959 g KOH.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Vers.-Zahl. Ber. 373.8. Gef. 372.7.

Das flüssige  $\alpha, \alpha'$ -Dibenzoin zeigte im Gegensatz zum Dilaurin einfaches Molekulargewicht.

0.8563 g Sbst.: 19.9752 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.68°. — 0.6736 g Sbst.: 15.895 g Benzol, Gefrierpunktserniedrigung 0.54°.

Mol.-Gew. Ber. 300.1. Gef. 308.9, 384.5.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Nachtrag.

Welche Verwirrung diese Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien bewirken können, zeigt am besten eine vor kurzer Zeit erschienene Abhandlung: »Ueber die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin<sup>1)</sup>. Sie enthält u. a. Versuche zum Abbau von Fetten nach dem von mir und Theimer vor Jahren angegebenen Verfahren<sup>2)</sup> und auch die Nacharbeitung der Synthese von Laurinsäureglyceriden. Der Autor schreibt, er könne meine Angabe, daß aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin und Kaliumlaurinat  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin entsteht, nicht bestätigen, es entstände vielmehr hauptsächlich das  $\alpha, \beta$ -Dilaurin.

Eine Erklärung für diesen angeblichen Übergang aus der Reihe der  $\alpha, \alpha'$ - in die der  $\alpha, \beta$ -Substitutionsprodukte des Glycerins, hat er nicht gegeben. Es hätte nicht erst der im Obigen mitgeteilten Überprüfung und Bestätigung meiner früheren Angaben bedurft, um zu erkennen, daß die Behauptung Eldik-Thiemes: vom  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin leiteten sich  $\alpha, \beta$ -Diglyceride ab, falsch ist. Der Irrtum des genannten Autors kam auf folgende Weise zustande: Aus Glycerinschwefelsäure und Laurinsäure erhielt natürlich auch er das flüssige  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin, aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin die normale, bei 57° schmelzende Modifikation dieser Verbindung. Er hielt nun die flüssige Substanz (die er nicht zur Krystallisation zu bringen vermochte) ohne weiteres für die normale Form von  $\alpha, \alpha'$ -Dilaurin und schloß, daß folglich das feste Dilaurin aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorhydrin  $\alpha, \beta$ -Dilaurin sein müsse!

Abgesehen von diesem Konstitutionsbeweis hat Eldik-Thieme natürlich keine weiteren erbringen können, anscheinend auch nicht einmal versucht (was bei der großen allgemeinen Bedeutung, die seine Beobachtung — wenn sie richtig wäre — hätte, einigermaßen befremdet).

Auch verschiedene andere falsche Angaben oder Schlußfolgerungen des Autors sind auf Unkenntnis oder Nichtbeachtung des doppelten Schmelzens und der anderen Schmelzpunktanomalien der Glyceride zurückzuführen; ihre Widerlegung an dieser Stelle ist nicht beabsichtigt.

Hingegen darf es nicht unwidersprochen bleiben, wenn Hr. Eldik-Thieme am Schlusse seiner Arbeit postuliert, die Methode von Guth und Krafft zur Darstellung von Mono- und Diglyceriden sei »zu verwerfen« und wenn er an deren Stelle die zuerst von mir und Theimer (loc. cit.) beschriebene Einwirkung von Silbernitrit auf die Acylochlorhydrine empfiehlt<sup>3)</sup>, ein Verfahren, das er durch Verwendung

<sup>1)</sup> B. W. van Eldik Thieme, J. pr. [2] 85, 284 [1912].

<sup>2)</sup> B. 40, 1800 [1907].

<sup>3)</sup> Allerdings ohne uns zu nennen.

der Jodide an Stelle der Chloride unwesentlich modifizierte. Die Arbeiten von Krafft und von Guth waren der größte Fortschritt auf dem Gebiete der Fettsynthese seit Berthelot; beide Forscher schufen — unabhängig von einander — die erste Methode zur Darstellung gemischter Glyceride von bestimmter Konstitution, deren Wert durch kleine Mängel, die ihr anhaften, nicht beeinträchtigt wird.

#### 485. D. Holde: Bemerkungen zur Arbeit von W. Kremann und R. Schoulz über die Synthese der Fette<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 27. November 1912.)

Vor längerer Zeit<sup>2)</sup> hatte ich anlässlich von Untersuchungen über die gemischten, niedrig (bei etwa 30°) schmelzenden Glyceride des Olivenöls die Ansicht geäußert, daß durch die Gegenwart von sogen. gemischten Glyceriden, in denen also die festen Säuren, Palmitinsäure, Stearinsäure usw. ( $\frac{2}{3}$ ) im Molekül mit der Ölsäure ( $\frac{1}{3}$ ) gemeinsam an Glycerin gebunden wären, die bei Zimmerwärme flüssige Beschaffenheit der gewöhnlich als »Öle« bezeichneten Fette bedingt wäre.

Diese Schlußfolgerung ergab sich für mich aus Folgendem:

Im Olivenöl sind etwa 15 % fester Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, kleine Mengen Arachinsäure usw.) nachgewiesen; die Triglyceride dieser Säuren schmelzen aber so hoch, z. B. Tripalmitin bei 62.6°, Tristearin bei 56° bzw. 72°, daß deren Gegenwart in so großen Mengen in Mischung mit Triolein das Olivenöl bei gewöhnlicher Temperatur nach Analogie anderer Löslichkeitsverhältnisse, z. B. von Paraffin in Mineralölen usw., starr machen müßte. Wenn die genannten festen Säuren aber in chemischer Verbindung bzw. fester Lösung oder isomorpher Mischung mit Ölsäuren oder anderen flüssigen Säuren als niedriger schmelzende sogen. gemischte Glyceride in den sogen. fetten Ölen vorkommen, wie es tatsächlich von mir und Stange im Olivenöl nachgewiesen wurde, ist der flüssige Zustand der sogen. Öle bei Zimmerwärme begreiflich.

Durch die kürzlich erschienenen schönen Untersuchungen von W. Kremann und R. Schoulz<sup>3)</sup> über die Schmelzpunkte von Mischungen von Tristearin, Tripalmitin und Triolein sowohl im binären als im ternären System dürfte die von mir früher ausgesprochene Annahme nunmehr eine weitgehende Stütze für alle flüssigen Fette erhalten haben, welche die genannten festen Säuren hauptsächlich als in obigem Sinne gemischte Glyceride in Verbindung mit Ölsäure

<sup>1)</sup> M. 33, 1063 [1912].

<sup>2)</sup> B. 35, 4307 [1902].

<sup>3)</sup> s. oben.