

142. Paul Fritsch: Darstellung von Triglyceriden aromatischer Säuren.

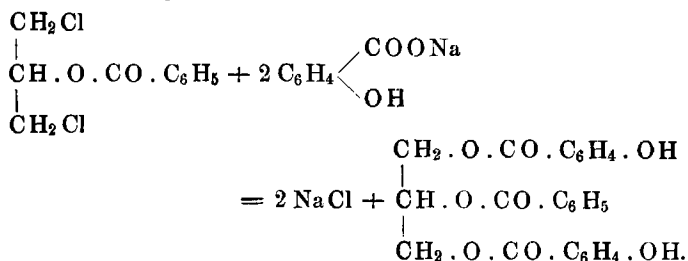
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Fette Oele und Fette hat Berthelot¹⁾ durch Erhitzen von Fettsäuren mit Glycerin dargestellt; auch das Triglycerid der Benzoësäure ist von ihm auf demselben Wege gewonnen worden. Romburgh²⁾ hat dieses Tribenzoïn durch Erhitzen von Tribromhydrin mit benzoësaurem Kalium erhalten.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene, meist nahezu quantitativ verlaufende Darstellung der Dichlorhydrinäther aromatischer Säuren ermöglicht in ausserordentlich einfacher Weise die Darstellung von einfachen und gemischten Triglyceriden aromatischer Säuren, welche man vielleicht als »aromatische Fette« bezeichnen könnte.

Je ein Molekül eines Dichlorhydrinäthers der Benzoë-, Salicyl-, *p*-Kresotin- oder Anissäure wird mit etwas mehr als zwei Molekülen der Natron- oder Kalisalze der genannten Säuren während einiger Stunden auf etwa 180—200° erhitzt. Beispielsweise verläuft die Umsetzung zwischen Benzodichlorhydrin und salicylsaurem Natrium nach folgender Gleichung:



Das Chlormetall wird durch heisses Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Triglycerid als dickes Oel zurückbleibt; oder das Reaktionsgemisch wird mit Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff extrahirt; nach dem Abdestilliren oder Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Triglycerid. Durch Auflösen in warmem Aether und Verdunstenlassen desselben erhält man die meisten Triglyceride krystallisirt; dieselben werden gut zerrieben, mit Alkohol einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen, abgeseugt und schliesslich aus Aether oder Methylalkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 304 und 92, 301.

²⁾ Beilstein, 2. Aufl., II, 729.

Es wurden so bisher vier einfache und zwei gemischte Triglyceride aromatischer Säuren dargestellt:

Tribenzoïn	}	Einfache Triglyceride;
Trisalicylin		
Tri- <i>p</i> -Kresotin		
Trianisin		
Dibenzosalicylin	}	Gemischte Triglyceride.
Disalicylbenzoïn		

Von diesen krystallisiren das Tribenzoïn (Schmelzpunkt 70.5°) in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, das Trisalicylin (Schmelzpunkt 79°) aus Aether in ebenfalls glänzenden Nadeln, das Trianisin (Schmelzpunkt 103.5°) in Nadeln, das Tri-*p*-Kresotin (Schmelzpunkt 118°) bildet eine undeutlich krystallinische, krümelige Masse; das Disalicylbenzoïn (Schmelzpunkt 95°) aus Aether in Nadeln, das Dibenzosalicylin bleibt ölig und krystallisirt nicht.

Die Triglyceride der aromatischen Säuren sind ebenso wie die natürlichen Fette unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Tribenzoïn.

0.2311 g gaben 0.6001 g Kohlensäure und 0.1061 g Wasser.

0.141 g gaben 0.3649 g Kohlensäure und 0.0641 g Wasser.

0.1273 g gaben 0.3315 g Kohlensäure.

		Berechnet		Gefunden		
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	C ₂₄	288	71.29	70.82	70.58*	71.02* pCt.
CH.O.CO.C ₆ H ₅	H ₂	20	4.95	5.10	5.05	— >
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	O ₆	96	23.76	—	—	— >
		404	100.00.			

Trisalicylin.

0.3341 g gaben 0.7762 g Kohlensäure und 0.1352 g Wasser.

0.2381 g gaben 0.5523 g Kohlensäure und 0.0951 g Wasser.

0.1703 g gaben 0.396 g Kohlensäure und 0.0717 g Wasser.

0.1604 g gaben 0.371 g Kohlensäure und 0.0663 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden			
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	C ₂₄	288	63.72	63.36	63.26	63.08*	63.42* pCt
CH.O.CO.C ₆ H ₄ .OH	H ₂₀	20	4.42	4.5	4.44	4.6	4.69 >
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	O ₉	144	31.86	—	—	—	— >
		452	100.00.				

Die mit * bezeichneten Analysen hat Hr. stud. Wilhelm Schuhmacher auszuführen die Güte gehabt.

Trianisin.

0.1390 g gaben 0.336 g Kohlensäure und 0.0727 g Wasser.

0.1686 g gaben 0.4073 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.

0.152 g gaben 0.3682 g Kohlensäure und 0.0757 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden			
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .O.CH ₃	C ₂₇	324	65.59	65.9	65.88	66.06	pCt.
CH.O.CO.C ₆ H ₄ .O.CH ₃	H ₂₆	26	5.26	5.81	5.74	5.53	»
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .O.CH ₄	O ₉	144	29.15	—	—	—	»
		494	100.00.				

Tri-*p*-Kresotin.

0.1542 g gaben 0.3646 g Kohlensäure und 0.0742 g Wasser.

0.1535 g gaben 0.3665 g Kohlensäure und 0.0749 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden			
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₃ (CH ₃)(OH)	C ₂₇	324	65.59	64.5	65.12	pCt.	
CH.O.CO.C ₆ H ₃ (CH ₃)(OH)	H ₂₆	26	5.26	5.35	5.42	»	
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₃ (CH ₃)(OH)	O ₉	144	29.15	—	—	»	
		494	100.00.				

Disalicylbenzoïn.

0.2114 g gaben 0.5096 g Kohlensäure und 0.0903 g Wasser.

0.1977 g gaben 0.4775 g Kohlensäure und 0.0837 g Wasser.

0.202 g gaben 0.491 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

0.1465 g gaben 0.354 g Kohlensäure und 0.063 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden			
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	C ₂₄	288	66.06	65.75	65.87	66.29*	65.91* pCt.
CH.O.CO.C ₆ H ₅	H ₂₀	20	4.59	4.75	4.70	4.74	4.78 »
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	O ₈	128	29.35	—	—	—	»
		436	100.00.				

Dibenzosalicylin.

0.1249 g gaben 0.3131 g Kohlensäure und 0.0544 g Wasser.

0.3597 g gaben 0.8985 g Kohlensäure und 0.1549 g Wasser.

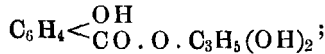
		Berechnet		Gefunden			
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	C ₂₄	288	68.57	68.37	68.13	pCt.	
CH.O.CO.C ₆ H ₄ .OH	H ₂₀	20	4.76	4.84	4.78	»	
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	O ₇	112	26.67	—	—	»	
		420	100.00				

Das Verfahren zur Darstellung der genannten Triglyceride habe ich zum Patent angemeldet.

N a c h t r a g.

Aus dem mir heute zugegangenen Heft 4 dieser Berichte (XXIV, 508) ersehe ich, dass Göttig seine im Jahre 1877 (diese Berichte X, 1817) begonnene Untersuchung über die Einwirkung des Chlorwasserstoff's auf in Glycerin gelöste Salicylsäure wieder aufgenommen und dabei den von mir in der ersten der vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Dichlorhydrinäther der Salicylsäure erhalten hat.

Damals erhielt Göttig den Salicylsäureglycerinäther



die beiden von ihm beigefügten Analysen stimmen sehr gut zu dieser Formel. Auffallend war mir das von Göttig angegebene specifische Gewicht 1.3655; (wohl nur in Folge eines Druckfehlers steht in Göttig's Arbeit die Zahl 0.13655). Ganz besonders auffallend aber ist es mir, dass Göttig jetzt, wo er das specifische Gewicht des Salicyldichlorhydrinäthers zu 1.331 findet, des früher erhaltenen Resultates mit keinem Worte Erwähnung thut, dass er sogar in den ersten Zeilen seiner Abhandlung behauptet, Berthelot habe aus erwärmten Gemischen von Säuren und Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure in einzelnen Fällen die bezüglichen Glycerinester erhalten. Ausdrücklich sagt Berthelot an der von Göttig citirten Stelle (Ann. Chem. Pharm. 92, 303), dass dabei Producte entstehen, in welchen Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der betreffenden organischen Säure verbunden sei.

Die Darstellung der in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Dichlorhydrinäther und Triglyceride habe ich im Juni 1890 im hiesigen Laboratorium begonnen. Anfangs August war die Arbeit zum grössten Theil so, wie sie jetzt vorliegt, fertig gestellt, und am 18. August meldete ich das Verfahren zur Darstellung der Triglyceride zum Patent an. Da seitens des Kaiserlichen Patentamtes zweimal eine Abänderung verlangt wurde, so ist die Veröffentlichung der Anmeldung verzögert worden und ich habe in Folge dessen auch die Veröffentlichung der erhaltenen Resultate in diesen Berichten bis jetzt hinausgeschoben.

Rostock, den 12. März 1891.

Paul Fritsch.