

wohl auch zu der Klasse der neuen Verbindungen gehörte. Nach meiner Ansicht war das nicht der Fall, und die schwarzen Rückstände sind wirklich arsenhaltig gewesen; denn ich habe mich überzeugt, dass sich reiner, durch Destillation im Wasserdampfstrom von Arsen befreiter Phosphor in wässrigem Ammoniak bei höherer Temperatur glatt und vollständig unter Bildung von Phosphorwasserstoffgas und Ammoniumhypophosphit auflöst.

218. Hans Kreis und August Hafner: Ueber natürlich vorkommendes und synthetisches Palmitodistearin.

(Eingegangen am 30. März 1903.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ haben wir über Fettsäureglyceride berichtet, die durch häufiges Umkrystallisiren von Schweinefett, Rindsfett und Hammelfett aus Aether gewonnen worden waren, und welche die auffällige Eigenschaft des doppelten Schmelzens besaßen. Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle konnten wir uns damals nur mit Vorbehalt dahin äussern, dass es gemischte Glyceride sein möchten. Heute sind wir dagegen in der Lage, mit Sicherheit behaupten zu können, dass dieselben in der That aus einem gemischten Glycerid und zwar aus Palmitodistearin bestehen. Die analytische Untersuchung dieser Körper bereitet insofern grosse Schwierigkeiten, als die hochmolekularen, Palmitin- und Stearin-Säure enthaltenden Fettsäureglyceride sich in ihrem procentischen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig von einander unterscheiden. Auch die Verseifungszahlen bieten nur dann eine Garantie für die Reinheit der Körper, wenn die Bestimmungen mit allen erforderlichen Cautelen, und unter Verwendung möglichst grosser Substanzmengen ausgeführt werden. Wir erachteten es deshalb für unumgänglich nothwendig, zu versuchen, die für uns in Betracht kommenden gemischten Glyceride, nämlich Palmitodistearin und Stearodipalmitin, synthetisch darzustellen, um sie als Vergleichsmaterial zu benützen. Diese Absicht ist auch von dem Einen von uns bereits im April des vergangenen Jahres angekündigt worden²⁾. Inzwischen ist eine Arbeit von Ferdinand Guth »über synthetisch dargestellte, einfache und gemischte Glycerinester fetter Säuren«³⁾ erschienen, in welcher die

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genuss-Mittel 1902, 1122.

²⁾ Chemikerzeitung 1902, 384.

³⁾ Zeitschr. für Biologie 44, N. F. 26, 1, 78 [1902].

erwähnten Glyceride bereits beschrieben sind. Wir wollen deshalb nicht verfehlen, unsere beim Arbeiten in dieser Richtung erhaltenen Resultate hiermit zur Kenntniss zu bringen.

A. Synthetisches Palmitodistearin.

Wir gedachten zunächst, Monostearin herzustellen, und haben zu diesem Zweck nach Berthelot's Vorschrift¹⁾ gleiche Gewichtstheile Stearinsäure vom Schmp. 69.2⁰ (C. A. F. Kahlbaum) und chemisch reines Glycerin vom spec. Gewicht 1.26 nach der Methode von Scheij²⁾ unter vermindertem Druck während 8 Stunden in einem Sandbade auf 200⁰ erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war keine freie Fettsäure mehr vorhanden. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des überschüssigen Glycerins mit heissem Wasser mehrmals ausgeschüttelt und der Rückstand so oft aus Aether umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Die Analyse ergab, dass das Product nicht das erwartete Monostearin, sondern Distearin war.

0.1931 g Sbst.: 0.5312 g CO₂, 0.2158 g H₂O.

C₃₉H₇₆O₅. Ber. C 74.93, H 12.28.

Gef. » 75.02, » 12.52.

Die Verseifungszahl durch Verseifen in der Wärme mit 2.7764 g und 2.5392 g Substanz ergab:

C₃₉H₇₆O₅. Ber. 179.8 Gef. 179.3 und 179.3.

Das Distearin hat nur einen Schmelzpunkt, nämlich 74.2⁰, und scheint demnach mit dem von Guth beschriebenen β-Distearin identisch zu sein. Es krystallisirt aus Aether oder Ligroin in zu Büscheln vereinigten, mikroskopisch kleinen Nadeln.

Monostearin hatte sich nur in geringer Menge gebildet und ist von uns vorerst noch nicht genauer untersucht worden.

Das Distearin benutzten wir zur Darstellung des Palmitodistearins, indem 8 g Distearin mit 3.6 g Palmitinsäure vom Schmp. 62.5⁰ (Kahlbaum) (entsprechend 10 pCt. Ueberschuss) 16 Stunden lang unter vermindertem Druck auf 200⁰ im Sandbade erhitzt wurden. Zur Entfernung der überschüssigen Fettsäure wurde das Reactionsproduct mit heissem Wasser durchgeschüttelt, etwas Phenolphthalein und tropfenweise soviel Kalilauge zugesetzt, bis schwache Röthung eintrat. Nach dem Erstarren wurde dann das Glycerid durch wiederholtes Waschen mit heissem Wasser von anhaftender Seife befreit. Auf diesem einfachen Wege lassen sich die überschüssigen Fettsäuren am besten vollkommen entfernen. Behufs Reindarstellung wurde das Glycerid

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique [3], 41, 240 [1854].

²⁾ Recueil d. trav. chim. d. Pay-Bas et de la Belgique 18, 172 [1899].

in benzolischer Lösung mit Thierkohle gekocht, aus dem Filtrat durch Zusatz von Alkohol ausgefällt und nachher aus Aether umkrystallisirt.

Die Elementaranalysen und die Verseifungszahl (nach der Methode von Henriques)¹⁾ stimmen genau für Palmitodistearin.

0.1448 g Sbst.: 0.4052 g CO₂, 0.1644 g H₂O. — 0.1451 g Sbst.: 0.4065 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C₅₅H₁₀₆O₆. Ber. C 76.47, H 12.40.
Gef. » 76.31, 76.41, » 12.72, 12.54.

Die Verseifungszahl mit 1.5842 g Substanz bestimmt, ergab 195.0.

C₅₅H₁₀₆O₆. Ber. 195.2.

Das Palmitodistearin krystallisirt aus Aether in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, zeigt es deutlich zwei Schmelzpunkte, nämlich 52° und 63.2°. In krystallinischem Zustande schmilzt es nur einmal, bei 63.2°.

Guth giebt für sein α -Palmitodistearin den Schmp. 63° an. Eine von Willy Hansen²⁾ aus Hammel- und Rinds-Talg durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether abgeschiedene Substanz besass den Schmp. 62.5°, und wird von Hansen, allein auf Grund zweier mit nur 0.222 g und 0.4275 g Substanz ausgeführter Verseifungszahlen als Palmitodistearin angesprochen. Als besondere Eigenschaft dieses Palmitodistearins giebt Hansen an, dass es seinen Schmelzpunkt bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether, Benzol und Chloroform nicht geändert habe, wohl aber beim Umkrystallisiren aus siedendem Amylalkohol, wobei der Schmelzpunkt auf 66.8° stieg. Diese Erscheinung erklärt Hansen dadurch, dass er annimmt, das Palmitodistearin habe sich bei der Siedehitze des Amylalkohols in Tristearin und Tripalmitin umgelagert. Demgegenüber müssen wir feststellen, dass das von uns synthetisch dargestellte Palmitodistearin auch nach einstündigem Kochen mit Amylalkohol sich nicht im Geringsten verändert. Ebenso wenig berichtet Guth etwas davon, dass eines seiner synthetisch dargestellten gemischten Glyceride sich durch Erhitzen in einem Lösungsmittel in einfache Glyceride habe spalten lassen. Wir können demnach nicht anerkennen, dass die von Hansen abgeschiedene Substanz Palmitodistearin gewesen sei. Auch bezüglich des von Hansen beschriebenen Stearodipalmitins vom Schmp. 55° lassen sich berechnete Zweifel erheben, indem die von Guth dargestellten α - und β -Stearodipalmitine beide bei 60° schmelzen.

Die Beobachtungen Guth's über das doppelte Schmelzen der Triglyceride haben wir bestätigen können. Nach ihm beruht die Erscheinung darauf, dass die geschmolzenen und wiedererstarrten Glyceride

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chemie 1895, 720.

²⁾ Archiv f. Hygiene 42, 1 [1902].

ride noch nicht in den krystallinischen Zustand übergegangen sind. Werden sie nun wieder erwärmt, so wird in Folge der Umwandlung in den krystallinischen Zustand Wärme frei, welche bei kleinen Mengen Substanz genügt, um die ganze Masse vorübergehend zu schmelzen. In Uebereinstimmung mit seiner Erklärung zeigen die krystallisirten Triglyceride, in gepulverter Form in das Capillarrohr eingefüllt, in der That nur einen Schmelzpunkt, während man bei den gleichen Körpern, wenn sie in geschmolzenem Zustande in das Capillarrohr gebracht werden, auch nach 24 Stunden noch deutlich 2 Schmelzpunkte beobachten kann. Bei dieser Gelegenheit wollen wir anführen, dass der Schmelzpunkt der in das Capillarrohr aufgesaugten und erstarrten Substanz schärfer zu beobachten ist, als im krystallisirten Zustande.

B. Palmitodistearin aus thierischen Fetten.

Ehe wir auf die Beschreibung der von uns aus Rinds-, Hammel- und Schweine-Fett abgeschiedenen, schön krystallisirenden Körper eintreten, wollen wir nicht unterlassen, noch besonders darauf hinzuweisen, dass es nach unserer Erfahrung durch blosses Umkrystallisiren der erwähnten Fette aus Alkohol, Aether, Benzol und Amylalkohol nicht möglich ist, oleinfreie Krystallisationen zu erhalten. Vielmehr erwiesen sich unsere Krystalle, auch nachdem sie bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Aether ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten, immer noch als oleinhaltig.

Aehnliches berichten Holde und Stange¹⁾ von ihren Untersuchungen der festen Pressrückstände aus Knochenöl.

So fanden wir bei unseren Krystallen:

aus Schweinefett die Jodzahl 0.15, entspr. 0.2 pCt. Olein
» Rindsfett » » 0.85, » 1.0 » »
» Hammelfett » » 2.5, » 2.9 » »

Wir mussten uns sagen, dass diese geringen Mengen Olein nicht chemisch gebunden, sondern nur beigemischt sein können, und es ist uns denn auch die Entfernung der so fest anhaftenden Verunreinigung auf folgendem Wege gelungen.

Die Krystalle wurden mit überschüssiger Hübl'scher Lösung, wie zur Bestimmung der Jodzahl, behandelt, und unsere Voraussetzung, dass das hierbei entstehende Chlorjodproduct sich durch Umkrystallisiren werde entfernen lassen, hat sich als zutreffend erwiesen. Die Behandlung mit Hübl'scher Lösung lieferte zunächst halogenhaltige Producte, die aber durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol und hernach aus Aether vollkommen halogenfrei er-

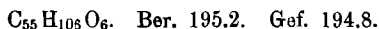
¹⁾ Diese Berichte 34, 2402 [1901].

halten wurden. Die Eigenschaften der von uns abgeschiedenen Glyceride sind folgende.

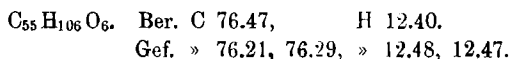
1. Palmitodistearin aus Rindsfett und Hammelfett.

Der Körper krystallisirt aus Aether oder Ligroin in glänzenden Schüppchen, die aus mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln bestehen. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt derselbe erst bei 52° und dann bei 63', in krystallisirtem Zustand bei 63.5°.

Die Verseifungszahl nach Henriques, mit 3.2075 g Substanz bestimmt, ergab:

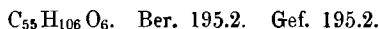


0.1484 g Sbst.: 0.4147 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.1550 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.1724 g H₂O.

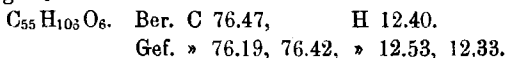


Das Palmitodistearin aus Hammelfett ist im Aussehen, in der Krystallform und bezüglich der Schmelzpunkte vollkommen identisch mit der aus Rindsfett abgeschiedenen Verbindung.

Die Verseifungszahl nach Henriques, mit 2.4308 g Substanz bestimmt, ergab:



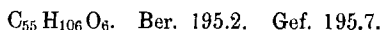
0.1526 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.1708 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.4680 g CO₂, 0.1837 g H₂O.



2. Palmitodistearin aus Schweinefett.

Das aus Schweinefett abgeschiedene Glycerid unterscheidet sich im Aussehen, in der Krystallform und im Schmelzpunkt ganz wesentlich von dem Palmitodistearin aus Rinds- und Hammel-Fett. Die Krystallisation aus Aether oder Ligroin bildet grosse Blättchen, die unter dem Mikroskop als wohlausgebildete, längliche Tafeln mit schief abgeschnittenen Enden erscheinen. Aus dem Schmelzfluss erstarrt, schmilzt es erst bei 51.8° und dann bei 66°, in krystallisirtem Zustande bei 66.2°.

Die Verseifungszahl nach Henriques, mit 2.6817 g Substanz bestimmt, ergab:



0.1621 g Sbst.: 0.4530 g CO₂, 0.1786 g H₂O. — 0.1364 g Sbst.: 0.3817 g CO₂, 0.1506 g H₂O.

