

23. L. Balbiano: Ueber die Theorie des Verseifungsprocesses.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. December 1903.)

Hr. Lewkowitsch¹⁾ hat meine erste, auf dieses Thema bezügliche Mittheilung²⁾ sechs Monate nach deren Erscheinen beantwortet, und ich finde mich nun genöthigt, die Discussion wieder aufzunehmen.

Ueber die Schwankungen von Hrn. Lewkowitsch's Zahlen und über die Ursachen, welche dieselben meiner Meinung nach hervorbringen, habe ich mich schon in meiner ersten Mittheilung ausgesprochen; ich werde in Folge dessen nicht wieder darauf zurückkommen. Was jedoch die Oxydirbarkeit der Oleinsäure anbetrifft, möchte ich Hrn. Lewkowitsch bitten, die Untersuchungen von Benedikt und Ulzer durchsehen zu wollen; diese Autoren fassen in der letzten Auflage ihres Lehrbuches die Ergebnisse ihrer Versuche mit den Worten: »Leitet man Luft durch auf 200° C. erhitzte Oelsäure, so wird dieselbe zum grössten Theil in Oxyölsäure übergeführt« zusammen. Es sind also nicht die Versuche, die mich im Stiche lassen: eher liess das Gedächtniss Hrn. Lewkowitsch im Augenblicke, als er jene Worte schrieb, im Stiche, da er sich dabei der Industrie der »geblasenen Oele« nicht erinnerte: diese Oele werden vermittelst eines durch das auf 120° erhitzte Oel hindurchgeblasenen Luftstromes oxydirt: Benedikt, ein anerkannter Fettstoff-Fachmann, drückt sich folgendermaassen aus (op. cit. S. 69): »Die oxydirten Oele enthalten Triglyceride von Oxyfettsäuren.« Die Oxydirbarkeit gewisser Fette ist so ausgeprägt, dass Rob. Henriques in einer Abhandlung, deren französische Uebersetzung ich im »Moniteur scientifique du Dr. Quesneville« (1898, S. 720) vorfand, Folgendes aussagt:

»Il se trouve que les éthers de l'huile de lin sont des substances extrêmement instables et très oxydables. Si on les abandonne pendant quelques jours dans des flacons pas tout-à-fait pleins, mais bien bouchés, ils deviennent faiblement acides, leur indice de saponification augmente, l'indice d'iode diminue et on trouve un indice d'acétyle considerable.«

Hr. Lewkowitsch wirft mir vor, dass die Analyse des in meinem ersten Verseifungsversuche erhaltenen Tribenzoïn einem 10 pCt. Dibenzoïn enthaltenden Producte entsprechen könnte: thatsächlich kann man für ein Gemisch in jenem Verhältnisse berechnen:

¹⁾ Diese Berichte 36, 3766 [Nov. 1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1571 [Mai 1903].

C 70.93, H 4.98.

Gef. » 70.75, » 4.99.

Ber. für Tribenzoïn » 71.26, » 4.95.

Hr. Lewkowitsch hütet sich jedoch sorgfältigst davor, hinzuzufügen, dass ich beim Umkrystallisiren desselben Körpers eine erste Serie von Krystallen erhielt, welche bei der Verbrennung C 71.16, H 5.02 ergaben, und dass die zur Trockenheit eingedampfte Mutterlauge ein Material mit C 71.44, H 5.11 lieferte: noch eine andere, äusserst wichtige Thatsache, die Hr. Lewkowitsch anzuführen unterlässt, besteht darin, dass der Schmelzpunkt der drei analysirten Substanzen constant bei 71—72° liegt.

Die Beständigkeit des Schmelzpunktes und die angegebenen Analysen entwerthen Hrn. Lewkowitsch's Kritik vollkommen.

Ich bleibe demgemäss meiner Meinung treu, dass die Schwankungen von Hrn. Lewkowitsch's Zahlen sich, ohne dass man zu der von Hrn. Lewkowitsch in Schutz genommenen Theorie der stufenweise verlaufenden Verseifung Zuflucht nehmen muss, erklären lassen: die von ihm angeführten Thatsachen sind also keine unwiderleglichen Grundlagen der neuen Theorie.

Ich werde es versuchen, vermittelt einer neuen Reihe mannigfaltiger Versuche Hrn. Lewkowitsch die Irrigkeit seiner Annahme einer stufenweise verlaufenden Verseifung der Triglyceride klar zu machen; über das Gelingen dieser meiner Absicht mache ich mir jedoch keine übermässigen Illusionen.

Die Aetherificirung der Alkohole mit Fettsäuren wird auf bequeme Weise vermittelt der Baumann'schen Methode¹⁾ bewerkstelligt: der Mechanismus dieses Processes scheint mir jedoch noch unklar. Baumann war der Erste, welcher durch Benzoylirung des Glycerins vermittelt eines Ueberschusses von Benzoylchlorid nur Dibenzoïn erzielte: ein Zeichen, dass in diesem Falle die Benzoylirung stufenweise verläuft. Diez²⁾ untersuchte ein Jahr später (1887) die Reaction quantitativ und kam zum Schlusse, dass man beim Einwirken des Benzoylchlorides, auch wenn dessen Menge im Vergleiche zu derjenigen des Glycerins begrenzt ist (im Verhältnisse 1 Mol: 1 Mol), ein Gemisch von Di- und Tri-Benzoïn erhält, da die Analyse der von ihm dargestellten Substanz C 69.34 pCt., H 4.83 pCt. ergab, während auf das Dibenzoïn C 68.00 pCt., H 5.33 pCt. und auf das Tribenzoïn C 71.26 pCt., H 4.95 pCt. kämen.

Die Thatsache jedoch, dass er 0.12 pCt. zu wenig Wasserstoff gefunden, lässt in mir den Zweifel aufkommen, dass die analysirte

¹⁾ Diese Berichte 19, 3218 [1886].

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 11, 472 [1887].

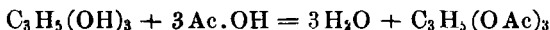
Substanz nichts weiter als durch kleine Mengen Benzoylchlorid verunreinigtes Tribenzoïn gewesen sei: da letzterer Körper 59.78 pCt. C und 3.60 pCt. H enthält, so wären die analytischen Differenzen erklärt; alsdann würden die Versuche von Diez zum Schlusse führen, dass das erste, bei der Baumann'schen Aetherificationsmethode entstehende Product gleich das vollständige Glycerid wäre, und dass in Folge dessen die Aetherification nicht stufenweise verlief.

Aus diesem Grunde habe ich folgenden Versuch unternommen: 11.7 g Glycerin (käuflich rein) wurden in 70 ccm Natronlauge, 8.47 pCt. Aetznatron enthaltend, gelöst; zur Lösung wurden unter lebhaftem Umrühren und fortgesetztem Kühlen 11.5 ccm (gleich 14 g) Benzoylchlorid hinzugefügt; für die stöchiometrischen Mengen $C_3H_5(OH)_3 + C_6H_5.COCl$ hätten 9.2 g Glycerin genügt. Die ersten, in die alkalische Glycerinlösung unter Rühren eingetragenen Tropfen Benzoylchlorid erzeugen sofort einen festen, krystallisirten Körper; man schüttelte die Masse bis zum vollständigen Verschwinden des Benzoylchloridgeruches, und extrahirte sodann das gebildete Glycerid mit Benzol. Das Benzol wurde wiederholt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser geschüttelt, sodann durch ein trocknes Filter filtrirt und destillirt. Es blieben zurück 3.8 g eines krystallisirten Rückstandes, welcher, im Heisswasserschrank bis zur völligen Vertreibung des Benzols getrocknet, beim Abkühlen in strahlenförmig gruppirten, bei 71.5° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte; dieselben ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

Gef. C 71.02, H 5.09.

Ber. für Tribenzoïn » 71.26, » 4.95.

Diesem Versuche zu Folge glaube ich mich zum Schlusse berechtigt, dass das erste und auch das einzige Product, welches beim Benzoyliren des Glycerins mittelst der Baumann'schen Methode entsteht, das Tribenzoïn ist; die Aetherificirung findet also nicht stufenweise statt, sondern geschieht sofort und für sämtliche Hydroxyle des Glycerins gleichzeitig, ohne dass dabei Nebenprocesse auftreten; sie verfolgt demnach denselben Gang wie die Verseifung. Die Reaction wird durch die Gleichung:



ausgedrückt.

Hrn. Dr. Settini drücke ich für die bei Ausführung dieser Versuche geleistete Beihilfe meinen besten Dank aus.

Rom. Chemisch-pharmaceutisches Institut der Universität.