

400. Ad. Grün: Beitrag zur Synthese der Fette.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juni 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. D. Holde.)

Zur Darstellung der Glyceride höherer Fettsäuren besitzen wir zwei Methoden: die der directen Einwirkung von Glycerin auf die freien Säuren¹⁾ und die Reaction zwischen den Salzen derselben und Glycerinchlorhydrinen²⁾. Ich beobachtete nun, dass es in vielen Fällen vortheilhafter ist, von den Schwefelsäureestern des Glycerins, beziehungsweise der Chlorhydrine auszugehen und auf diese die Lösungen der Fettsäuren in concentrirter Schwefelsäure einwirken zu lassen. [Die Reaction ist somit in gewissem Sinne eine Anwendung der Esterificirung mittelst concentrirter Schwefelsäure, die in letzter Zeit von Hans Meyer vervollkommenet und in interessanter Weise interpretirt wurde³⁾.]

Die Esterificirung des Glycerins durch Schwefelsäure bleibt — auch bei Anwendung von grossen Ueberschüssen an Säure — bei der quantitativen Bildung von Glycerindischwefelsäure, $C_3H_5(OH)(OSO_2H)_2$, stehen; dementsprechend treten auch bei der Einwirkung der organischen Säuren auf diese Verbindung nur zwei Acyle in das Glycerinmolekül, man gelangt zu Diglyceriden. Die Reaction verläuft bei relativ niedriger Temperatur sehr schnell und giebt gute Ausbeuten. Die Bildung von Mono- und Tri-Glyceriden konnte beim Einhalten der unten angegebenen Bedingungen nicht constatirt werden, ebenso wenig die Bildung anderer Nebenproducte. Die Ausbeuten können nicht über ein bestimmtes Maass (70—80 pCt. der Theorie) gesteigert werden, da die Reaction umkehrbar ist. (Sogen. schwefelsaure Verseifung.)

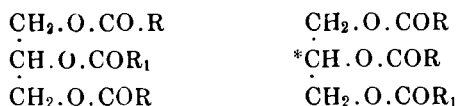
Bei dieser Reaction werden anscheinend nur die beiden primären Hydroxylgruppen des Glycerins verestert, während im α -Chlorhydrin die primäre und die secundäre Gruppe gleich leicht in Reaction treten. Man erhält dementsprechend einerseits $\alpha\alpha$ -, andererseits $\alpha\beta$ -Diglyceride. Ersetzt man in diesen Verbindungen Hydroxyl, bezw. Chlor nach den bekannten Methoden durch einen Fettsäurerest, der von den im Molekül bereits enthaltenen Acylen verschieden ist, so

¹⁾ Berthelot, Ann. de Chimie et de Phys. [3] 41, 420 [1854].

²⁾ Krafft, diese Berichte 36, 4339 [1903]; Guth, Zeitschr. für Biol. 44, N 26, I, 78.

³⁾ Monatsb. für Chem. 24, 840.

gelangt man leicht zu structurisomeren Paaren von symmetrischen und unsymmetrischen Triglyceriden:



Die unsymmetrisch constituirten Triglyceride müssen voraussichtlich in optisch-active Componenten spaltbar sein, und ich gedenke meine Untersuchung auch nach dieser Richtung auszudehnen.

Experimentelles.

Dipalmitin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_{15}\text{H}_{31})_2$.

Ein Theil Glycerin wurde in 4 Theilen Schwefelsäure von 98.3 pCt. gelöst, nach 15 Minuten war (wie die Titration einer Probe zeigte) die Reaction im Sinne der Bildung von $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{OSO}_3\text{H})$ beendigt. Nunmehr wurde die berechnete Menge Palmitinsäure, gelöst in der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Schwefelsäure, hinzugefügt und die so erhaltene klare, gelatinöse Lösung 3 Stunden lang im Luftbad auf 70° erwärmt. Hierauf wurde in Aether aufgenommen, die Schwefelsäure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser ausgefällt und abgezogen, der Aether abgedunstet und das Gemenge von Glycerid und Palmitinsäure durch wiederholtes Umschmelzen auf Wasser vollkommen von Schwefelsäure befreit.

Die Bestimmung der Säurezahl des Rohproductes ergab den Gehalt an freier Säure:

2.2530 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation ihrer kalten alkoholischen Lösung 0.2342 g KOH.

Säurezahl = 104, entsprechend ca. 47.7 pCt. Palmitinsäure.

Die Säure wurde durch Neutralisation mit $\frac{n}{2}$ Kali und Auswaschen der gebildeten Seife mit Wasser entfernt und der Rückstand dreimal aus Chloroform und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Das Dipalmitin krystallisirte in Form kleiner, wachsglänzender Nadeln, welche sich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol leicht lösen. (Nachdem mir die Löslichkeitsverhältnisse der Diglyceride bekannt waren, fand ich, dass wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol die rationellste Reinigungsmethode für dieselben ist.)

Schmp. 70° C (nach Guth, sowie Kreis und Hafner für α -Dipalmitin Schmp. 69° , für β -Dipalmitin Schmp. 67.2°).

$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_5$. Ber. C 73.87, H 12.08, Verseifungszahl ¹⁾ 196.5.

Gef. \times 73.86, \bullet 12.09, 195.4, 197.6.

¹⁾ Verseifungszahl = mg KOH pro 1 g Substanz.

Distearin, $C_3H_5(OH)(O.CO.C_{17}H_{35})_2$.

Die Verbindung wurde auf analoge Weise dargestellt und in einer Ausbeute von 76 pCt. erhalten; sie krystallisirt aus Chloroform in Form weisser Nadelchen, welche bei 58° stark sintern und bei 76° klar schmelzen, zeigt also, wenn auch unscharf, doppelten Schmelzpunkt.

Distearin von Berthelot Schmp. 58° , von Hundeshagen¹⁾ 76.5° , β -Distearin von Guth Schmp. 74.5° , von Kreis und Hafner 74.2° , α -Distearin von Guth Schmp. 72.5° .

$C_{39}H_{76}O_5$. Ber. Verseifungszahl 179.7. Gef. 180.6.

Diarachin, $C_3H_5(OH)(O.CO.C_{19}H_{39})_2$, wurde unter gleichen Bedingungen wie die anderen Diglyceride mit 63 pCt. Ausbeute (berechnet auf angew. Arachinsäure) dargestellt. Weisse Kryställchen, in Chloroform leicht löslich. Schmp. 75° (Diarachin von Berthelot, Schmp. 75°).

$C_{43}H_{84}O_5$. Ber. Verseifungszahl 165.0. Gef. 166.34.

 β -Acetodipalmitin, $C_3H_5(O.CO.C_{15}H_{31})(O.CO.CH_3)(O.CO.C_{15}H_{31})$.

Wirkt Essigsäureanhydrid im Ueberschuss auf eine Pyridinlösung von Dipalmitin ein, so ist nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur erst die Hälfte der angewendeten Substanz acetyliert. Hingegen ist die Reaction beim Kochen des Dipalmitins mit Essigsäureanhydrid schon nach 3 Stunden beendet.

Das Triglycerid wird aus Alkohol in Form sphärischer Krystalle erhalten, die in Chloroform, Aether und siedendem Alkohol leicht löslich sind. Die krystallisirte Substanz schmilzt bei 49° (unscharf) und erstarrt bei 29° . Die umgeschmolzene Substanz schmilzt constant bei 33° .

$C_{37}H_{70}O_5$. Ber. C 72.70, H 11.57.

Gef. » 72.87, » 11.54.

Dipalmito- α -chlorhydrin, $C_3H_5Cl(O.CO.C_{15}H_{31})_2$.

Zur Darstellung der Verbindung wurde α -Chlorhydrin in den Schwefelsäureester $C_3H_5Cl(OSO_3H)_2$ übergeführt und auf denselben die berechnete Menge Palmitinsäure 3 Stunden lang bei $60-70^{\circ}$ einwirken gelassen. Die Ausbeute betrug 55 pCt. Die Verbindung unterscheidet sich in Bezug auf die Krystallisations- und Löslichkeitsverhältnisse kaum von den entsprechenden Glycerinderivaten, sie scheidet sich aus Alkohol entweder als Oel, das später erstarrt, oder sofort in sehr kleinen, weichen Krystallen ab. Das Chlor ist fester

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 28, 219.

gebunden als im Ausgangsproduct, wird aber von alkoholischem Kali quantitativ abgespalten. Dementsprechend wurde die Chlorbestimmung durch Verseifung der Substanz und Fällung des Chlorsilbers aus der Lösung auf die übliche Weise vorgenommen.

Schmp. 48—50°.

$C_{35}H_{67}O_5$. Ber. C 71.53, H 11.52, Cl 5.93.
Gef. » 71.03, » 12.22, » 6.18.

α -Acetodipalmitin, $C_3H_5(O.CO.CH_3)(O.CO.C_{16}H_{31})_2$.

2 g Dipalmito- α -chlorhydrin wurden in der nöthigen Menge Eisessig aufgenommen und mit 2 g Silberacetat 3 Stunden lang im Einschmelzrohr erhitzt. Temperatur 140°. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden Krystalle, welche chlorfrei waren, auf Wasser umgeschmolzen, in Alkohol gelöst und aus der Lösung mit einem Tropfen Salzsäure Spuren von Silber entfernt. Zur Analyse wurde die Substanz 5 Mal aus Alkohol krystallisirt.

$C_{37}H_{70}O_5$. Ber. C 72.70, H 11.57.
Gef. » 72.50, » 10.76.

Die Krystalle sintern bei 52° und schmelzen bei 67°, die vorher geschmolzene Substanz schmilzt scharf bei 67°. [β -Acetodipalmitin (s. oben), Schmp. 49°, bzw. 33°.] Eine Mischprobe beider Acetylkörper schmolz halb bei 49—50° und wurde bei 63° klar.

Die Substanzmenge reichte nicht aus, um sie gründlicher mit dem aus Dipalmitin dargestellten Acetodipalmitin zu vergleichen; immerhin machen es die Befunde der Analyse und der Schmelzpunktbestimmungen im hohen Grade wahrscheinlich, dass beide Triglyceride nicht identisch, aber isomer sind.

Da das Triglycerid aus Dipalmito- α -chlorhydrin jedenfalls α -Acetodipalmitin ist, muss in dem Isomeren das β -Acetodipalmitin vorliegen, und in dem zugehörigen Dipalmitin das symmetrische ($\alpha\alpha$ -)Diglycerid.

Es ist daher anzunehmen, dass nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode aus Glycerin immer symmetrisch constituirte Diglyceride erhalten werden, sofern nicht Umlagerungen der primär gebildeten Producte eintreten¹⁾, was nach den diesbezüglichen Untersuchungen von Kreis nicht zu erwarten ist. Nichtsdestoweniger beabsichtige ich den Constitutionsnachweis für die so dargestellten Tri- und Di-Glyceride an Hand eines grösseren Materials auch noch auf anderem Wege durchzuführen.

Zürich, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vergl. Hansen, Zeitschr. für Hygiene 42, 1 [1902].