

Von Baeyer¹⁾ wurde aus einem Product $C_{12}H_{22}O$, das bei der Behandlung von Mesityloxyd mit Natriumamalgam entstanden war, durch Chlorzink ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$, Sdp. 170—180°, erhalten. V. Gasselín²⁾ erhielt aus reinem Aceton durch Einwirkung von Fluorbor einen öligen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{20}$, welcher im Vergleich mit unseren Kohlenwasserstoffen einen erheblich höheren Siedepunkt (280—282°) zeigte.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

549. J. Marcusson: Zur Theorie der Verseifung.

[Mittheilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gr. Lichterfelde W.]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Nach Lewkowitsch³⁾ sollen sich bekanntlich in unvollkommen verseiften Fetten Mono- bzw. Di-Glyceride finden und durch hohe Acetylzahlen nachweisbar sein. Da ausser Mono- und Di-Glyceriden noch eine ganze Reihe anderer Verbindungen (Oxysäuren, Lactone u. s. w.) durch die Acetylzahl angezeigt werden, und da auch von Balbiano⁴⁾ auf die Möglichkeit der Bildung solcher Stoffe bei der Verseifung hingewiesen ist, habe ich schon seit längerer Zeit die Versuche von Lewkowitsch in abgeänderter Weise wieder aufgenommen in der Absicht, etwa gebildete Mono- oder Di-Glyceride wenn möglich als solche zu isoliren und dadurch eine neue Stütze für die Theorie der stufenweisen Verseifung zu schaffen.

Lewkowitsch hat aus siedenden Mischungen von Fett und wässriger Alkalilauge von Zeit zu Zeit Proben entnommen und das aus diesen durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedene Fett zur Bestimmung der Säurezahl, Acetylzahl und Hehner-Zahl verwendet. Dabei wurde in den meisten Fällen bei zunehmender Säurezahl ein Ansteigen der Acetylzahl und gleichzeitiges Fallen der Hehner-Zahl, in einigen Fällen zickzackförmiges Auf- und Absteigen beider Zahlen beobachtet.

Eine Anreicherung etwa gebildeter Mono- oder Di-Glyceride glaubte ich nun durch Entfernen der freien Fettsäuren aus dem Reactionsproduct der unvollständigen Verseifung erzielen zu können. Demgemäss verfuhr ich folgendermaassen:

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 301.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [7] 3, 5—83.

³⁾ Diese Berichte 33, 89 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1571 [1903].

Die unvollständig verseifte Masse wurde nach Zusatz von Wasser zunächst in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine a wurde mit Salzsäure angesäuert, das ausfallende Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren wurde entsprechend dem Vorgehen von Lewkowitsch direct acetylirt.

Aus dem anderen Theil b wurden nach Abstumpfen überschüssigen Alkalis mit Salzsäure nach dem Verfahren von Spitz und Hönig die Seifen ausgezogen, das zurückbleibende Neutralfett wurde der Acetylirung unterworfen. In diesem Antheil hätten bei stufenweiser Verseifung in Folge Anreicherung der Mono- und Di-Glyceride höhere Acetylzahlen gefunden werden müssen, als in dem aus Theil a erhaltenen Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren.

Schliesslich wurden noch aus den vom Neutralfett getrennten Seifen (Theil b) die Fettsäuren abgeschieden und für sich acetylirt.

Die Bestimmung der Acetylzahlen (vergl. Tab. 1) ergab Folgendes: Das erwartete Anwachsen der Acetylzahlen beim Neutralfett konnte in keinem Falle beobachtet werden, vielmehr zeigte das aus Theil a erhaltene Gemisch von Neutralfett und freien Fettsäuren meistens noch ein wenig höhere Acetylzahlen als das Neutralfett. Die Acetylzahlen der aus den Seifen (Theil b) abgeschiedenen Fettsäuren lagen theils ebenso hoch, theils höher als diejenigen des Neutralfetts.

Dies Verhalten deutet nicht auf Gegenwart niederer Glyceride hin, vielmehr scheinen gewisse Veränderungen der Fettsäuren die erhöhten Acetylzahlen zu bedingen.

Hierauf lässt auch ein Vergleich der Ergebnisse von Versuch No. 7 und 7a der Tabelle 1 schliessen. Ein Theil der verseiften Masse war direkt nach Beendigung des Kochens angesäuert. Die Acetylzahl des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren war zu 22.3 gefunden worden (Versuch No. 7). Ein anderer Theil, und zwar die Hauptmenge der ziemlich festen Masse, blieb etwa 3 Wochen in offener Casserolle stehen und wurde dann erst weiter verarbeitet. Die Acetylzahl des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren betrug jetzt 38.3, die Acetylzahl des Neutralfetts und der ausgezogenen reinen Säuren war nur um einige Einheiten niedriger.

Zur Ausführung der Verseifung wurde 5—12-procentige wässrige Natronlauge verwendet. Das bei der Erhitzung verdampfende Wasser wurde ständig durch neues ersetzt. Bei den Versuchen 1—4 wurde überschüssige Lauge angewandt, die Verseifung wurde vorzeitig in verschiedenen Stadien unterbrochen. Bei Versuch 5, 6 und 7 kamen zur völligen Verseifung unzureichende Mengen Alkali zur Verwendung, das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis das Alkali ganz oder doch fast gänzlich verbraucht war.

Tabelle 1.
Verseifung mit Natronlauge in der Hitze.

Versuch No.	Menge und Art verwendeten Oeles	Verwendete Menge Aetznatron g	Dauer der Verseifung Stdn.	Beim Verseifen gebildete Fettsäure, ber. als Oelsäure pCt.	Acetylverseifungszahl			Acetylzahl		
					des Gemischtes von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes	der freien Fettsäuren	des Gemischtes von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes	der freien Fettsäuren
1	50 g Olivenöl a von der Säuresahl 1.4 und der Acetylzahl 7.9	18	3	30	193	189.5	—	14.6	10.4	—
2	desgl.	18	7	45	197.8	186.8	198.9	5.9	5.4	8.1
3	desgl.	24	6	45	198.1	—	—	9.4	—	—
4	desgl.	30	8	80	207.0	190.1	209.4	14.9	18.8	24.4
5	100 g Olivenöl b	7.2	10	55	198.4	193.1	204.4 } 204.9 205.4 }	—	—	—
6	100 g Cottonöl von der Säuresahl 0 und der Acetylzahl 13.2	7.2	6	60	204.6 } 204.2 203.7 }	201.2 } 201.8 202.4 }	213.1	17.2	17.3	17.0
7	desgl.	10.8	20	75	217.7	—	—	22.3	—	—
7a	Verseifte Masse von Versuch No. 7 nach 3-wöchigem Stehen in offener Schale				228.8	218.4	229.6	38.8	38.6	32.8

Die Acetylzahlen wurden nach dem von Lewkowitsch¹⁾ angegebenen Filtrationsverfahren bestimmt. Daneben wurden auch die Acetylverseifungszahlen ermittelt.

Im Anschluss an obige Versuche wurden noch einige Verseifungen in der Kälte ausgeführt. Das verwendete Olivenöl wurde in einer geschlossenen Stöpselflasche mit concentrirter wässriger Natronlauge vom spec. Gewicht 1.32 6 Stunden mittels einer Schüttelmaschine geschüttelt. Bei dieser Versuchsanordnung war die von Balbiano angenommene Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgeschlossen, andererseits waren die Bedingungen für stufenweise Verseifung in Folge der milden Einwirkung besonders günstig. Die Ergebnisse der Versuche in Tabelle 2 entsprechen den obigen, sie zeigen keinerlei Hindeutung auf Bildung von Mono- oder Di-Glyceriden.

Tabelle 2.

Verseifung mit concentrirter Natronlauge in der Kälte.

Versuch Nr.	Menge und Art des verwendeten Oeles	Beim Verseifen gebildete Fettsäure, ber. als Oelsäure pCt.	Acetylverseifungszahl		Acetylzahl	
			des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes	des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes
1	50 g Olivenöl a von der Säurezahl 1.4 und der Acetylzahl 7.9	17	199.9	192.5	8.7	4.7
2	desgl.	46	198.2	190.9	—	2.5

Zur weiteren Klärung des Vorganges bei der Hydrolyse der Fette habe ich noch das enzymatische Fettspaltungsverfahren²⁾ herangezogen, das schon in der Kälte und bei denkbar mildestem Eingriff verläuft. Bei diesem Verfahren war Bildung von Mono- oder Di-Glyceriden in erhöhtem Maasse zu erwarten, wenn die Hydrolyse stufenweise vor sich geht. In der That nimmt auch Lewkowitsch an, dass in ranzigen, unter dem Einfluss von Fermenten theilweise hydrolysirten Fetten Mono- und Di-Glyceride sich finden.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1897, 503.

²⁾ Diese Berichte 35, 3989 [1902].

Zur Ausführung der Spaltung wurde entschälter und gemahlener Ricinus-Samen verwendet, der durch erschöpfendes Ausziehen mit Aether in der Kälte völlig von Ricinusöl befreit war. Er stellte ein graues, lockeres Pulver dar. Die Arbeitsweise war folgende: 1 g des entfetteten Ricinussamens (bei Versuch No. 4 der folgenden Tab. 3 $\frac{1}{2}$ g) wurde mit einigen Cubikcentimetern Olivenöl und mit Essigsäure eben angesäuerten Wassers zu einem dünnen Brei angerührt. Dieser wurde zu einer Mischung von 40 g Olivenöl, 20 ccm Wasser und 0.1 ccm Essigsäure bezw. 100 g Olivenöl, 40 ccm Wasser und 0.2 ccm Essigsäure hinzugesetzt, dann wurde kräftig durchgeschüttelt. Die Ansatztemperatur betrug etwa 25° , bei dieser wurde die Probe unter häufigem Durchschütteln noch 2—4 Tage belassen. Bei Versuch No. 3—6 in der Tab. 3 auf S. 3471 wurde behufs Erzielung weitgehender Spaltung nach 1-tägigem Stehen noch 1 g Ricinussamen nachgefügt.

Wenn die Spaltung des Fettes weit genug vor sich gegangen war, wurde das Reactionsproduct mit stark verdünnter Schwefelsäure versetzt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Fett mit Aether aufgenommen und im Scheidetrichter möglichst von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. In der Aetherlösung suspendirte Eiweiss-Theilchen wurden durch Absaugen der Aetherlösung mittels Büchner-Trichters leicht entfernt, das Filtrat wurde mineral säurefrei gewaschen und vom Lösungsmittel befreit.

In einem Theil des Rückstandes wurde die Säurezahl und nach dem Acetyliren die Acetylzahl bestimmt. In einem anderen Theil wurden nach Lösen in Petroläther die freien Fettsäuren durch Schütteln mit $\frac{1}{4}$ -n. alkoholischer (Alkohol 50 proc.) Natronlauge neutralisirt und in Form ihrer Natronseifen nach dem Verfahren von Spitz und Hömig vom Neutralfett getrennt. Durch besondere Versuche war festgestellt worden, dass Dipalmitin und Distearin bei analoger Behandlung durch Natronlauge nicht angegriffen werden.

Das Neutralfett, sowie die aus den Seifen abscheidbaren Fettsäuren wurden acetylirt. Die ermittelten Acetylzahlen sind ebenfalls in Tab. 3 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, dass bei enzymatischer Spaltung nicht, wie erwartet wurde, sehr hohe Acetylzahlen in den Spaltungsproducten erhalten werden (höchste beobachtete Zahl 28.6). Die Acetylzahl des Neutralfettes wurde zwar höher als diejenige des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren, sowie die der reinen Fettsäuren gefunden, indessen betrug die Differenz höchstens 9 Einheiten (bei Versuch 1, 2 und 5), bei Versuch 3 und 4 dagegen weniger als 5 Einheiten. Bei dieser geringen Diffe-

Tabelle 3.
Enzymatische Fettspaltung.

Versuch No.	Menge und Art des verwendeten Oeles	Verwendete Menge des entfetteten Ricinus-samen g	Dauer der Spaltung ¹⁾ Tage	Bei der Spaltung gebildete Fettsäuren, ber. als Oelsäure pCt.	Acetylverseifungszahl			Acetylzahl		
					des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes	der freien Fettsäuren	des Gemisches von Neutralfett und freien Fettsäuren	des Neutralfettes	der freien Fettsäuren
1	50 g Olivenöl a	1	2	25	201.4	203.7	—	13.0	21.6	—
2	desgl.	1	2	33	206.6	210.8	—	19.2	28.6	—
3	desgl.	2	3	50	208.0	204.7	213.3	20.8	23.7	21.2
4	100 g Olivenöl b	1.5	3	35	207.6 { 208.5	205.2 { 205.3	209.5 { 212.2	14.1 { 15.0	17.5 { 20.2	11.9 { 14.1
5	desgl.	2	4	64	203 { 203	202.4 { 202.8	204.2	11.7 { 14.4	22.6 { 20.3	12.2

¹⁾ Durch die Aetherbehandlung ist offenbar die Wirkung des Fermentes bedeutend geschwächt, Unbehandelter Ricinus-samen spaltet ganz erheblich schneller.

renz erscheint es bedenklich, auf Gegenwart von niederen Glyceriden zu schliessen. Wahrscheinlicher ist, dass die höheren Acetylzahlen des Neutralfettes durch Anreicherung oxysäurehaltiger Fettbestandtheile oder durch Eiweiss-Zersetzungsproducte (aus dem Ricinussamen) bedingt seien. Die Prüfung dieser Frage ist eingeleitet, aber noch nicht abgeschlossen. Da Dioleïn die Acetylzahl 84.7, Monooleïn die Acetylzahl 255 hat, können aber auch im günstigsten Falle nur ausserordentlich geringe Mengen von Mono- oder Di-Glyceriden gebildet sein.

Noch weit langsamer als bei der Einwirkung von Ricinussamen und Essigsäure verläuft die Hydrolyse beim Ranzigwerden der Fette. Es lag daher nahe, ranzige Fette auf Gegenwart von Mono- und Di-Glyceriden zu untersuchen.

Nun ist in einem natürlichen Fette bereits in einem allerdings vereinzeltten Falle ein Diglycerid gefunden worden: das Dieruceïn in altem Rüböl¹⁾. Diesem Befunde ist eine grosse Bedeutung für die Theorie der stufenweisen Hydrolyse der Fette beigemessen worden, meines Erachtens nach den folgenden, bisher nicht beachteten Umständen mit Unrecht. Nach Stohmann und Kerl²⁾ kommt nämlich Dieruceïn nur in dem mittelst Schwefelsäure raffinierten Oele, nicht im Rohöl vor. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass Dieruceïn ein bei der Fabrication in Folge der Schwefelsäurebehandlung entstandenes Spaltungsproduct des Trieruceïns ist. Die verseifende Einwirkung der Schwefelsäure auf Fette kann nun aber nicht mit der Hydrolyse durch Alkalien oder Enzyme auf eine Stufe gestellt werden, sie ist vielmehr als ein secundärer Vorgang anzusehen.

Als primäres Product bilden sich nach Geitel³⁾ und Lewkowitzsch⁴⁾ complicirte Sulfoverbindungen, die erst bei nachfolgender Behandlung mit heissem Wasser gespalten werden. Somit kann die Auffindung des Dieruceïns nicht als Beweis für stufenweise Hydrolyse gelten.

Zur Prüfung auf Mono- und Di-Glyceride wählte ich einen Hammeltalg, der Jahre lang im Kgl. Materialprüfungsamt aufbewahrt war. Der Talg war schwach gelblich und roch stark ranzig, er hatte die Säurezahl 55.8. Die Untersuchung wurde zunächst in gleicher Weise wie bei dem enzymatisch gespaltenen Olivenöl (s. oben S. 3470) vorgenommen, es wurden Neutralfett und freie Fettsäuren isolirt. Das Neutralfett war heller und härter als der ursprüngliche Talg, die Fettsäuren waren braun und hinterliessen beim Behandeln mit Petrol-

¹⁾ Diese Berichte 19, 3320 [1886]. ²⁾ Muspratt 1891 [3], 650.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 37, 53 [1888].

⁴⁾ Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse 1905, I, 45—46.

äther merkliche Mengen dunkler, unlöslicher Oxysäuren. Folgende Acetylzahlen wurden ermittelt:

	Acetylverseifungszahl	Acetylzahl
Ursprünglicher Talg	270.0	94.2
Neutralfett	235.0 } 236.3	50.3 } 51.1
	237.5 }	51.9 }
Freie Fettsäuren	283.9	89.6

Die hohe Acetylzahl des Neutralfettes 51.1 konnte durch Mono- bzw. Di-Glyceride, durch Oxysäuren oder durch flüchtige Säuren bedingt sein. In ersterem Falle musste die Acetylzahl der aus dem Neutralfett herstellbaren Fettsäuren = 0 oder sehr gering sein. Gefunden wurde die Acetylverseifungszahl der wasserunlöslichen Säuren zu 229, die Acetylzahl zu 26.8. Die Säuren waren in Petroläther nicht ganz löslich, enthielten also Oxysäuren.

Ausser wasserunlöslichen Säuren waren im Neutralfett auch merkliche Mengen wasserlöslicher Säuren enthalten. Ihre Sättigungszahl, analog der Acetylzahl bestimmt¹⁾, wurde zu 16.2 ermittelt. Diese Zahl muss zu der Acetylzahl 26.8 der unlöslichen Fettsäuren addirt werden, wenn festgestellt werden soll, ob nur auf die Natur der Säuren (Oxysäuren und wasserlösliche Säuren) die Acetylzahl 51.1 des Neutralfettes zurückzuführen sei. Die Summe ersterer Zahlen ergibt 43.0, die Differenz gegenüber 51.1 beträgt also nur 8.1 Einheiten. Diese dürften wohl eher auf die Fehler der Methode, als auf Gegenwart niederer Glyceride zurückzuführen sein.

Ganz ähnlich lagen die Verhältnisse bei einem stark ranzigen Olivenöl von der Säurezahl 98.9. Die Acetylzahl des Neutralfettes wurde zu 23.3, diejenige der daraus abgeschiedenen wasserunlöslichen Fettsäuren zu 11.5, die Sättigungszahl der wasserlöslichen Fettsäuren zu 6.0 gefunden. Die Untersuchung weiterer ranziger Fette ist eingeleitet.

Wenn nun auch nach neuen physikalisch-chemischen Untersuchungen von Kremann²⁾, die mir erst nach Abschluss vorliegender Arbeit bekannt wurden, die Hydrolyse der Fette thatsächlich stufenweise verläuft, so scheint doch der Process, wie auch Kremann annimmt, mit derartiger Geschwindigkeit vor sich zu gehen, dass es ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich ist, die Zwischenproducte zu fassen.

Durch die Versuche von Lewkowitsch ist das Vorkommen niederer Glyceride in partiell hydrolysierten Fetten nicht bewiesen.

¹⁾ Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse 1905, I, 298.

²⁾ Monatsh. für Chem. 1906, 607 (August).

Hierauf haben auch schon *Balbiano*¹⁾, *Fanto*²⁾ und *Holde*³⁾ hingewiesen. Vielmehr dürften die von *Lewkowitsch* beobachteten hohen Acetylzahlen, ebenso wie die von mir bei alkalischer Spaltung (S. 3468) erhaltenen, auf Veränderungen der Fettsäuren (z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung u. s. w.) zurückzuführen sein.

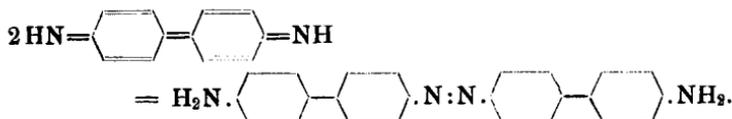
550. Richard Willstätter und Ludwig Kalb: Ueber die Oxydation des Benzidins.

(VIII. Mittheilung⁴⁾ über Chinoide.)

[Aus dem chem. Labor. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. October 1906.)

Im Anschlusse an eine Arbeit über die Bildung von Diphenochinon bei der Oxydation des γ -Diphenols in indifferenten Lösungen mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd haben wir einige vorläufige Angaben⁵⁾ gemacht über das Verhalten von Benzidin unter den nämlichen Bedingungen. Als Hauptproduct der Oxydation trat eine in prächtigen, gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung auf, die sich ihrer empirischen Formel nach vom Benzidin durch den Verlust von zwei Atomen Wasserstoff ableitet, und die sehr leicht wieder zu Benzidin reducirt werden kann. Ueber ihre Constitution vermochten wir anfangs keine bestimmte Entscheidung zu geben. Es war nicht ausgeschlossen, dass in dem Oxydationsproduct das dem Diphenochinon entsprechende Diimin vorlag; allein die Beständigkeit der Substanz, namentlich auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen schweflige Säure, ferner ihre Diazotirbarkeit schienen eher darauf hinzudeuten, dass aus dem Imin durch Verdoppelung des Moleküls eine Aminoazoverbindung entstanden war, gemäss den Formeln:



Ueber diese Frage gab nun auch die genauere Untersuchung des schönen Oxydationsproductes keine sichere Aufklärung. Mit Chlor-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1571 [1903]. ²⁾ Monatsh. für Chem. 25, 919–928.

³⁾ Mineralöle und Fette 1905, 273.

⁴⁾ Die früheren Mittheilungen: diese Berichte 37, 1494, 3761, 4605, 4744 [1904]; 38, 1232, 2244, 2348 [1905].

⁵⁾ R. Willstätter und L. Kalb: diese Berichte 38, 1238 [1905].