

Zu beachten ist, daß die erwähnten Metalleyanide sich auch mit Blausäure nur locker (Cyansilber) oder gar nicht verbinden.

Über die zum Teil schon in den Bereich dieser Untersuchung gezogenen analogen Platin-, Palladium-, Iridium-, Eisen- und Kobaltisonitrile soll später berichtet werden.

## 242. Ad. Grün und P. Schacht: Zur Synthese der Fette.

### I. Mitteilung: Symmetrische Glyceride.

(Eingegangen am 2. April 1907.)

In Fortsetzung der Untersuchungen des einen von uns<sup>1)</sup> haben wir eine Reihe von symmetrischen Diglyceriden und gemischten Triglyceriden synthetisiert und dabei einige prinzipiell neue Tatsachen gefunden.

1. Die Fettsäuren geben bei der Einwirkung von Glycerindischwefelsäure umso geringere Ausbeuten an Diglyceriden, je kleiner ihr Molekulargewicht ist. Die Ursache scheint ganz allgemein die zu sein, daß die betreffenden Glyceride sofort mit den freien Säuren zu Additionsverbindungen — sauren Estern — zusammen treten, so daß weitere Esterifizierung verhindert wird. Die Tendenz zur Bildung solcher Komplex-Verbindungen nimmt anscheinend mit steigendem Molekulargewicht ab.

Es ist uns in der Tat gelungen, als Hauptprodukt der Einwirkung von Myristinsäure auf Glycerindischwefelsäure die

Verbindung  $[C_3H_5(OH)(O.CO C_{13}H_{27})_2 + 2 C_{13}H_{27}.COOH]$  zu charakterisieren, und wir sind im Begriffe, Analoga derselben darzustellen.

2. Duffy<sup>2)</sup> und Heintz<sup>3)</sup> haben schon vermutet, daß in erstarrten Schmelzflüssen von Glyceriden (speziell bei Tristearin), welche doppelten Schmelzpunkt zeigen, »isomere Modifikationen« vorhanden sind. O. Lehmann<sup>4)</sup> hat angenommen, daß solche Verbindungen Gemische von »stabilen und labilen Modifikationen« seien. Diese Erklärung wurde später nicht mehr allgemein akzeptiert<sup>5)</sup>, doch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2284 [1905].

<sup>2)</sup> Jahresber. **1852**, 507.

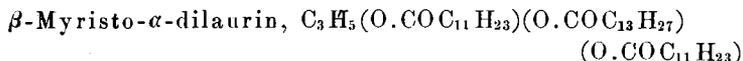
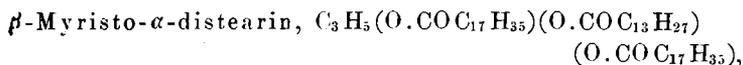
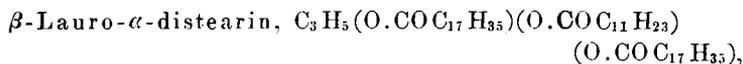
<sup>3)</sup> Pogg. Ann. **84**, 221; Jahresber. **1849**, 342; **1854**, 447.

<sup>4)</sup> Molekularphysik, I. Bd. 198.

<sup>5)</sup> Guth, Zeitschr. für Biol. **44**, 78 [1902], erklärt das doppelte Schmelzen als physikalisches Phänomen.

hat erst kürzlich Kuövenagel<sup>1)</sup> erwähnt, daß bei Tristearin ein Fall von Motoisomerie vorliegen könnte.

Wir haben nun bei der Darstellung von:



(aus  $\alpha, \alpha$ -Diglycerid und Säureanhydrid oder Säurechlorid) gefunden, daß jede Verbindung in zwei Formen entsteht. Die eine Form ist leicht löslich und zeigt tieferen Schmelzpunkt, die andere ist schwerer löslich und hat höheren, beziehungsweise doppelten Schmelzpunkt (d. h. die Substanz schmilzt zuerst ungefähr beim Schmelzpunkt der anderen Form, erstarrt wieder und schmilzt erst bei entsprechender Temperaturerhöhung vollkommen). Die tiefer schmelzenden Formen sind an sich beständig, sie können — aus verschiedenen Lösungsmitteln — beliebig oft umkrystallisiert werden. Beim Einsäen einer Spur der höher schmelzenden Form in die Lösung der tiefer schmelzenden erfolgt eine, auch in gesättigten Lösungen nur allmähliche, Umwandlung, und man erhält die höher schmelzende Verbindung.

Man kann nicht umgekehrt die höher schmelzenden Formen in die tiefer schmelzenden umwandeln, weshalb wir vorläufig die ersten als stabile, die anderen als labile Formen bezeichnen<sup>2)</sup>.

Wir verwenden diese Bezeichnung einstweilen, weil sie in einfacher Weise die Beziehung der beiden Formen zu einander ausdrückt. Es sprechen auch andere Beobachtungen dafür, daß der Zustand, in dem die Glyceride »doppelt schmelzen« — in gewissem Gegensatz zu der Annahme Lehmanns — ein stabiler ist: Oleodistearin, das kurz nach der Darstellung bei 42° schmolz, zeigt jetzt nach einjährigem Lagern die Schmelzpunkte 41° und 55°.

Nach dem Erstarren zeigen die früher doppelt schmelzenden Triglyceride nur mehr einen Schmelzpunkt, und zwar Laurodistearin und Myristodilaurin nur den höheren, Myristodistearin und Oleodistearin nur den tieferen. In den beiden letzten Fällen erfolgt aber beim Schmelzen keine dauernde Umwandlung in die labile Form,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 515, Fußnote [1907].

<sup>2)</sup> Eine analoge Beobachtung liegt vor von H. Kast »Über den Gefrier- und Schmelzpunkt von Nitroglycerin (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 252 [1906]; s. a. Compt. rend. **1906**, II, 948). Trinitroglycerin existiert in 2 Modifikationen: einer labilen vom Schmp. 2.8—2.9°, Erstarrungsp. 2.0—2.2° und einer stabilen vom Schmp. 13.1—13.2°, Erstarrungsp. 12.5°.

da z. B. **Myristodistearin** nach einmaligem Umkrystallisieren des Schmelzflusses — ohne Einsäen — beide Schmelzpunkte aufweist.

Ob die Verschiedenheit von stabiler und labiler Form auf Polymerie beruht, können wir derzeit noch nicht entscheiden.

Bei den stabilen Formen von **Laurodistearin** und **Myristodistearin** fauden wir nach der kryoskopischen Methode doppeltes, bei den korrespondierenden labilen Formen einfaches Molekulargewicht. Da sich aber beide Formen des **Myristodilaurins** als monomer erwiesen, haben wir die Bestimmungen auch nach der Siedepunktmethode ausgeführt. Bei beiden stabilen Formen ergaben sich aber keine eindeutigen Resultate; die Aufklärung dieser Erscheinungen muß daher weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

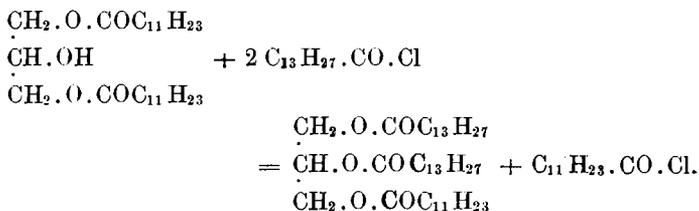
3. Auch bei einem Diglycerid haben wir das Auftreten in zwei Formen, die sich noch viel mehr von einander unterscheiden, beobachtet. In diesem Falle entstand bei der Darstellung der Verbindung nach verschiedenen Methoden jeweilen nur eine Form allein. Aus Glycerindischwefelsäure und Laurinsäure dargestelltes  $\alpha$ -Dilaurin (Temperatur der Reaktion  $70^\circ$ ) erwies sich als eine Flüssigkeit, die selbst bei wochenlangem Stehen in der Kälte nicht dauernd in den festen Zustand übergeht. Zum Vergleich haben wir  $\alpha$ -Dilaurin aus  $\alpha, \alpha$ -Dichlorhydrin und Kaliumlaurinat (Temperatur der Reaktion  $150^\circ$ ) synthetisiert und die Verbindung auf diesem Wege als feste, bei  $55^\circ$  schmelzende Substanz erhalten.

Das flüssige Dilaurin krystallisiert langsam beim Einsäen von Keimen des festen. Wahrscheinlich erfolgt auch hier eine Umwandlung (s. experimenteller Teil).

4. Ein analoger Fall wurde bei einem unsymmetrischen Triglycerid konstatiert:

Durch Einwirkung eines Überschusses von Myristinsäurechlorid auf  $\alpha$ -Dilaurin erhielten wir neben  $\beta$ -Myristodilaurin ein Produkt, das nach der Analyse nur ein **Laurodimyristin** sein kann.

Diese Verbindung konnte sich leicht bei der Reaktion durch gegenseitigen Austausch von Säureradikalen im Sinne folgender Gleichung bilden:



Das so dargestellte  $\alpha$ -Laurodimyristin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, während  $\alpha$ -Laurodimyristin aus Dimyristochlorhydrin bei  $43.5^\circ$  schmilzt. (Auch  $\beta$ -Laurodimyristin ist fest, Schmp.  $46.5^\circ$ .)

Durch Eintragen von Spuren des festen Laurodimyristins in das flüssige wurde die Abscheidung von Krystallen angeregt, deren Schmelzpunkt jetzt, nach mehrmaliger Wiederholung des Einsäens, nur mehr wenige Grade unter dem des  $\alpha$ -Laurodimyristins liegt.

#### Experimentelles.

Einige der im folgenden angeführten Diglyceride wurden nach der bereits von einem von uns beschriebenen Methode aus Glycerindischwefelsäure dargestellt. Diese wurde durch Salze charakterisiert.

Das Bariumsalz,  $C_3H_5(OH)(O.SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ , wird erhalten durch Neutralisieren der wäßrigen Säurelösung mit Bariumcarbonat, Einengen des Filtrats, Fällern mit Alkohol und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol.

0.9233 g Sbst.: (bei  $110^\circ$ ): 0.0717 g  $H_2O$ , bei Glühen u. s. f. 0.5153 g  $BaSO_4$ .

$C_3H_6O_9S_2Ba + 2H_2O$ . Ber. Ba 32.74,  $H_2O$  7.63.

Gef. » 32.84, » 7.76.

Das Kaliumsalz, aus dem Bariumsalz durch Umsatz mit Kaliumsulfat erhalten, ist schwerer löslich und krystallisiert ohne Wasser.

0.5176 g Sbst.: 0.2707 g  $K_2SO_4$ .

$C_3H_6O_9S_2K_2$ . Ber. K 23.8. Gef. K 23.5.

$\alpha$ -Distearin,  $C_3H_5(O.COC_{17}H_{35})(OH)(O.COC_{17}H_{35})$ .

Darstellung und Eigenschaften der Verbindung wurden bereits angegeben<sup>1)</sup>. Hinzuzufügen ist, daß der Schmelzpunkt der frisch umkrystallisierten Substanz wieder bei  $76^\circ$ , nach mehrmonatlichem Lagern aber bei  $74.5^\circ$  gefunden wurde. (Alle Schmelzpunktsbestimmungen wurden mit revidiertem Normalthermometer ausgeführt.)

0.2089 g Sbst.: 0.5741 g  $CO_2$ , 0.2305 g  $H_2O$ . — 1.0790 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.19423 g  $KOH$ .

$C_{39}H_{76}O_5$ . Ber. C 74.91, H 12.28, Verseifungszahl 179.7.

Gef. » 74.95, » 12.36, » 180.0.

$\beta$ -Aceto- $\alpha$ -distearin,  $C_3H_5(O.COC_{17}H_{35})(O.COCH_3)(O.COC_{17}H_{35})$ , entsteht quantitativ bei vierstündigem Erhitzen von Distearin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid. Wird im Vakuum auch durch monatelange, intensive Belichtung nicht zersetzt. Weiße

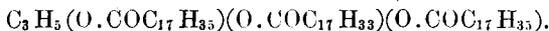
<sup>1)</sup> Grün, diese Berichte **38**, 2284 [1905].

Kryställchen, in Äther und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich, Schmp. 56.5° ( $\alpha$ -Aceto- $\alpha$ ,  $\beta$ -distearin, Schmp. 48°).

0.1490 g Sbst.: 0.4048 g CO<sub>2</sub>, 0.1582 g H<sub>2</sub>O. — 0.7133 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.18008 g KOH.

C<sub>41</sub>H<sub>78</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.78, H 11.81, Verseifungszahl 252.67.  
Gef. » 74.09, » 11.90, » 252.47.

#### $\beta$ -Oleo- $\alpha$ -distearin,



Kreis und Hafner<sup>1)</sup> erhielten Oleodistearin durch zehnstündiges Erhitzen von  $\alpha$ -Distearin und Ölsäure unter vermindertem Druck auf 200°. Infolge molekularer Umlagerungen resultierte mehr Tristearin als Oleodistearin, und die Konstitution des Produktes blieb unaufgeklärt<sup>2)</sup>. Wir versuchten, die Darstellung bei niedrigerer Temperatur und kürzerer Einwirkungsdauer durchzuführen, und verwendeten daher statt Ölsäure das Anhydrid derselben.

5 g Distearin wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Ölsäureanhydrid bei 20—25 mm Druck unter gleichzeitigem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd 6 Stunden auf 170° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Äther mehr als 6 g Oleodistearin (ber. 7.1 g) rein isoliert werden. Die Verbindung bildet kleine, weiße, in Äther leicht, in Alkohol schwerer lösliche Krystalle.

Schmp. (kurz nach der Darstellung krystallisiert): 42°.

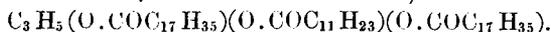
Nach einjährigem Lagern 41° und 55°, nach dem Erstarren wieder erwärmt, 42°.

Oleodistearin von Kreis und Hafner (Schmp. 42°) (aus dem Schmelzfluß erstarrt, 28—30° und 42°).

0.1831 g Sbst.: 0.5146 g CO<sub>2</sub>, 0.1994 g H<sub>2</sub>O. — 0.8101 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.1556 g KOH. — 0.2917 g Sbst. binden 0.08122 g J.

C<sub>57</sub>H<sub>108</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 76.93, H 12.27, Jodzahl 28.56, Verseifungszahl 189.5.  
Gef. » 76.65, » 12.21, » 27.84, » 192.0.

#### $\beta$ -Lauro- $\alpha$ -distearin,



Gleiche Gewichtsmengen  $\alpha$ -Distearin und Laurinsäureanhydrid (aus Laurinsäure und Essigsäureanhydrid, Schmp. 42°) wurden in Ölbad unter Durchleiten von Kohlensäure 8 Stunden lang auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt auf Wasser geschmolzen um über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2766 [1903].

<sup>2)</sup> s. a. Holde, Ztschr. für angew. Chemie **19**, 1605 [1906].

schüssiges Anhydrid in Laurinsäure überzuführen, und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol trennt man etwas Distearin und Laurinsäure, die darin leichter löslich sind, vom Triglycerid. Durch weiteres häufiges Umkrystallisieren aus Äther (etwa 30—35-mal) gelang es, zwei Körper von konstantem Schmp.  $68.5^{\circ}$  bzw.  $53.5^{\circ}$  zu isolieren, die sich als verschiedene Formen des  $\beta$ -Laurodistearins erwiesen.

#### a) Labile Form.

Die Verbindung bildet kleine, weiße Kryställchen, die in Chloroform, Äther und Benzol sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich sind. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln weit leichter löslich als die stabile Form.

Schmp. (frisch krystallisierte Substanz):  $53.5^{\circ}$ , nach dem Erstarren  $52.5^{\circ}$ . Mischprobe mit  $\alpha$ -Lauro- $\alpha$ ,  $\beta$ -distearin (Schmp.  $49^{\circ}$ ) schmilzt nach Erstarren bei  $46^{\circ}$ .

Durch mehrmaliges Einsäen einer Spur der stabilen Form in die alkoholisch-ätherische Lösung der Substanz gelingt es, diese ganz in die höher schmelzende, schwer lösliche Form umzuwandeln. Auch beim Liegen scheint eine, wenn auch sehr langsame Umwandlung zu erfolgen.

Ursprünglicher Schmp.	. . .	—	—	$53.5^{\circ}$ .
Nach mehreren Wochen	Schmp.	—	—	$54.5^{\circ}$ .
Nach dem 1. Einsäen	»	$54^{\circ}$	und	$58.0^{\circ}$ .
»	»	2.	»	$54^{\circ}$ » $61.0^{\circ}$ .
»	»	3.	»	$54^{\circ}$ » $65.0^{\circ}$ .
»	»	4.	»	$54^{\circ}$ » $68.5^{\circ}$ .

Der erstarrte Schmelzfluß der umgewandelten Substanz zeigt — ebenso wie der der direkt erhaltenen stabilen Form — nur einen Schmp.:  $66.5^{\circ}$ .

Auch bei Anwendung gesättigter (benzolischer) Lösungen der labilen Form ist mehrmaliges Einsäen nötig, um eine quantitative Umwandlung zu erzielen.

Bestimmung des Molekulargewichts nach der kryoskopischen Methode: 0.2835 g Sbst., 9.97 g Benzol:  $0.195^{\circ}$  Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 807. Gef. 779.

0.1927 g Sbst.: 0.5321 g  $\text{CO}_2$ , 0.2128 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4395 g Sbst.: 0.09145 g KOH.

$\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6$ . Ber. 75.84, H 12.27, Verseifungszahl 208.78.

Gef. 75.31, » 12.37, » 208.07.

#### b) Stabile Form.

Weiße Krystalle, die in Chloroform sehr leicht, weniger leicht in Äther, schwer in Benzol und nur sehr wenig in heißem Alkohol löslich sind.

Schmelzpunkt nach dem Krystallisieren: 56.5° und 68.5°,  
 » » » Erstarren . . — — 66.5°<sup>1)</sup>,  
 » » mehrwöchentlichem Lagern (krystallisiert) 56.5° und  
 66.5°<sup>1)</sup>.

Mischprobe mit  $\alpha$ -Lauro- $\alpha$ ,  $\beta$ -distearin, nach dem Erstarren 51°.  
 » der beiden Modifikationen, schmilzt erst klar bei 65°.

Die Verbindung kann nicht in die labile Form umgewandelt werden.

Molekulargewichtsbestimmung nach kryoskopischer Methode: 0.2583 g Sbst.,  
 32.606 g Benzol: 0.023° Erniedrigung.

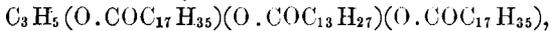
Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktmethode: 0.6608 g Sbst.,  
 34.22 g Chloroform: Siedepunktserhöhung bis 5 Minuten 0.05° (I), 5—20 Mi-  
 nuten 0.08° (II).

Ber. 807. Gef. Gefrierpunkt 1827, Sdp. I, 1413, Sdp. II 883.

0.1820 g Sbst.: 0.5068 g CO<sub>2</sub>, 0.2028 g H<sub>2</sub>O. — 0.5089 g Sbst.:  
 0.70467 g KOH.

C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 75.84, H 12.27, Verseifungszahl 208.78.  
 Gef. » 75.94, » 12.49, » 205.67.

#### $\beta$ -Myristo- $\alpha$ -distearin,



wird aus Distearin und Myristinsäureanhydrid (dieses aus Myristin-  
 säure und Essigsäureanhydrid; Schmp. 51.5°) in analoger Weise wie  
 das Laurinsäurederivat dargestellt. Auch diese Verbindung entstand  
 in zwei Modifikationen, die nach Befreiung von den Ausgangsprodukten  
 von einander getrennt wurden. In diesem Falle erkannten wir schon  
 nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther, daß die Hauptmengen  
 der beiden Formen gesondert waren. Jede für sich wurde nun aus  
 Äther, Chloroform, Benzol usw. fraktioniert, bis die letzten geringen  
 Beimengungen der anderen Form entfernt (event. auch umgelagert)  
 waren. Im ganzen wurde etwa 35—40-mal umkrystallisiert.

#### a) Labile Form.

Kleine, weiße Körnchen, in Chloroform, Äther und Benzol leicht,  
 in Alkohol schwer löslich, in allen Medien leichter als die stabile  
 Form. Schmp. 57°, nach dem Erstarren 55.5°.

Durch Einimpfen einer Spur der stabilen Form, wird auch in diesem  
 Falle der Schmelzpunkt der Verbindung allmählich erhöht.

Schmelzpunkt, ursprünglich . . . . .	57°,
» nach dem 1. Einsäen . . . . .	57° und 58.5°,
» » » 2. » . . . . .	57° » 60.5°,
» » » 3. » . . . . .	57° » 62.5°.

<sup>1)</sup> Ob der Schmelzpunkt damit schon auf ein Minimum gesunken ist,  
 können wir noch nicht angeben.

Molekulargewicht, kryoskopische Methode: 0.1940 g Sbst., 12.234 g Benzol: 0.094° Erniedrigung.

Ber. 835. Gef. 768.

0.1176 g Sbst.: 0.3286 g CO<sub>2</sub>, 0.1290 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>53</sub>H<sub>102</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 76.16, H 12.34.

Gef. » 76.20, » 12.29.

#### b) Stabile Form.

Krystallisiert in sehr feinen, glitzernden Nadelchen. Die Löslichkeit ist weit geringer als die der labilen Form: relativ beträchtlich in Chloroform und Äther und geringer in Benzol und Ligroin. In Alkohol ist der Körper fast unlöslich. Schmp. 58.5° und 65°, nach Erstarren 58.5°. Es erfolgt aber dabei keine dauernde Umwandlung in die labile Form. Nach dem Schmelzen aus Äther einmal umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 57° und 65°. Mischprobe mit  $\alpha$ -Myristo- $\alpha, \beta$ -distearin (Schmp. 62°) nach Erstarren: 54.5°. Die Verbindung läßt sich durch Einsäen von Spuren labiler Form nicht in diese umlagern. Es wurden Krystalle erhalten, die um 2—3° tiefer schmelzen, nach mehrtägigem Lagern aber wieder den früheren Schmelzpunkt zeigten.

Molekulargewicht, kryoskopisch: 0.1203 g Sbst., 16.113 g Benzol: 0.027° Erniedrigung.

Molekulargewicht, Siedepunktmethode: 0.3008 g Sbst., 35.73 g Chloroform: Siedepunkts-Erhöhung bis 8 Min. 0.02° (I), 10—25 Min. 0.04° (II).

Ber. 835. Gef. Gefrierpunktmethode 1470, Sdp. I. 1544, Sdp. II. 752.

0.1881 g Sbst.: 0.5258 g CO<sub>2</sub>, 0.2106 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>53</sub>H<sub>102</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 76.16, H 12.34.

Gef. » 76.23, » 12.55.

Dimyristin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(O.COC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>)(OH)(O.COC<sub>13</sub>H<sub>27</sub>),

wird aus Glycerindischwefelsäure und Myristinsäure nach der am Beispiele des Dipalmitins beschriebenen Methode<sup>1)</sup> in Ausbeuten von 40—46 % erhalten. Durch fraktionierte Krystallisation konnte nur ein Teil des Dimyristins aus dem Rohprodukt isoliert werden, da die Hauptmenge mit der Myristinsäure chemisch verbunden ist (s. unten). Quantitative Trennung des Glycerids von der Säure gelingt auf folgendem Wege: Die alkoholische Lösung wird mit der (aus der Säurezahl) berechneten Menge  $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge neutralisiert, eingedampft, mit Chlorcalciumstaub verrührt und das Dimyristin mit Chloroform extrahiert.

Weißer Krystalle, nur in Ligroin schwer, sonst leicht löslich. Schmp. (aus Alkohol oder Äther): 63°, Schmp. (aus Amylalkohol): 65°, Schmp. (nach längerem Liegen): 62.5°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2285 [1905].

Mischprobe mit Dimyristin aus  $\alpha, \alpha$ -Dichlorhydrin (Schmp.  $61^\circ$ ) schmilzt nach Erstarren bei  $61.5^\circ$ . Zur Darstellung der Derivate wurde das aus Dichlorhydrin erhaltene Präparat verwendet.

0.1194 g Sbst.: 0.3179 g  $\text{CO}_2$ , 0.1265 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.8173 g Sbst.: 0.18066 g KOH.

$\text{C}_{31}\text{H}_{60}\text{O}_5$ . Ber. C 72.57, H 11.82, Verseifungszahl 219.11.  
Gef. » 72.61, » 11.88, » 221.05.

Verbindung  $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{O}.\text{COC}_{13}\text{H}_{27})_2 + 2\text{C}_{13}\text{H}_{27}.\text{COOH}]$ .

Aus der alkoholischen Lösung des Rohproduktes krystallisiert zuerst Dimyristin; nach dem Konzentrieren erscheint — auch bei Ersatz des Alkohols durch andere Lösungsmittel — nur mehr die Additionsverbindung.

Die Resultate der Elementaranalyse stimmen zwar fast ebenso gut auf Dimyristin oder Myristinsäure, die Säurezahl zeigt aber evident, daß ein Anlagerungsprodukt vorliegt. Es ist sehr beständig, denn es konnte ca. 20-mal aus Alkohol, Äther und Amylalkohol umkrystallisiert werden, ohne sich zu spalten.

Weißer Kryställchen, in allen organischen Solventien viel leichter löslich als  $\alpha$ -Dimyristin.

Schmp. (aus Alkohol oder Äther):  $53.5^\circ$ , Schmp. (aus Amylalkohol):  $55^\circ$ .

0.1755 g Sbst.: 0.4683 g  $\text{CO}_2$ , 0.1960 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.9101 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 0.10346 g KOH.

$\text{C}_{59}\text{H}_{116}\text{O}_9$ . Ber. C 73.05, H 12.09, Säurezahl 115.89.  
Gef. » 72.77, » 12.52, » 113.68.

$\beta$ -Aceto- $\alpha$ -dimyristin,

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{COC}_{13}\text{H}_{27})(\text{O}.\text{COCH}_3)(\text{O}.\text{COC}_{13}\text{H}_{27})$ .

Die vollständige Acetylierung von Dimyristin erfolgte durch vierstündiges Erhitzen der in Essigsäureanhydrid gelösten Substanz mit Natriumacetat.

Aus Äther krystallisierte die Verbindung zum Teil in schönen, glashellen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $41.5^\circ$ ; zum Teil in undeutlichen, kugeligen Krystallen, die bei  $46.5^\circ$  schmolzen. Nach mehrmonatlichem Lagern schmolzen auch die Nadeln erst bei  $46.5^\circ$  (analoges Verhalten zeigt  $\alpha$ -Aceto- $\alpha, \beta$ -distearin).

0.1501 g Sbst.: 0.3943 g  $\text{CO}_2$ , 0.1541 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.7427 g Sbst.: 0.2248 g KOH.

$\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}$ . Ber. C 71.40, H 11.29, Vers.-Zahl 303.77.  
Gef. » 71.64, » 11.50, » 302.68.

$\beta$ -Lauro- $\alpha$ -dimyristin,  $C_3H_5(O.COC_{13}H_{27})(O.COC_{11}H_{23})$   
( $O.COC_{13}H_{27}$ ).

10 g Dimyristin wurden mit der berechneten Menge Laurinsäurechlorid übergossen, zur Einleitung der Reaktion schwach erwärmt, bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung bei Zimmertemperatur (etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde) stehen gelassen und dann bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde in Alkohol-Chloroform-Gemisch gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle wurden in Chloroform gelöst und mit eiskaltem Alkohol das Triglycerid gefällt, das noch mehrmals aus Äther umkrystallisiert wurde.

Mikrokrystallinische, weiße Körnchen, Schmp.  $46.5^\circ$ . Eine Mischprobe mit  $\alpha$ -Lauro- $\alpha$ - $\beta$ -dimyristin (Schmp.  $43.5^\circ$ ) schmilzt bei  $42-46^\circ$ , nach Erstarrung bei  $42^\circ$ .

Aus der Mutterlauge konnte eine Substanz vom Schmp.  $36.5^\circ$  isoliert werden, vielleicht die zweite Modifikation der Verbindung, die aber noch nicht untersucht wurde.

0.1643 g Sbst.: 0.4482 g  $CO_2$ , 0.1731 g  $H_2O$ . — 0.5591 g Sbst.: 0.13536 g KOH.

$C_{43}H_{82}O_6$ . Ber. C 74.26, H 11.91, Vers.-Zahl 242.48.  
Gef. » 74.34, » 11.81, » 242.11.

Dilaurin,  $C_3H_5(O.COC_{11}H_{23})(OH)(O.COC_{11}H_{23})$ .

a) Aus Glycerin-dischwefelsäure und Laurinsäure.

Die Darstellung der Verbindung erfolgte nach dem bereits mehrfach erwähnten Verfahren, die Isolierung aus dem Rohprodukt in der beim Dimyristin beschriebenen Weise. Die Ausbeute betrug nurmehr 34.5 %. Die vollkommen reine, neutrale Substanz ist bei Zimmertemperatur flüssig und scheidet bei wochenlangem Stehen nur geringe Mengen von Krystallen ab. Sie ist, ausgenommen in Alkohol, sehr leicht löslich.

Auch eine Wiederholung der Operation ergab ein flüssiges Produkt.

0.1845 g Sbst.: 0.4802 g  $CO_2$ , 0.1971 g  $H_2O$ . — 0.8890 g Sbst.: 0.21797 g KOH.

$C_{27}H_{52}O_5$ . Ber. C 70.97, H 11.50, Vers.-Zahl 246.1.  
Gef. » 70.97, » 11.97, » 245.2.

b) Aus  $\alpha, \alpha$ -Dichlorhydrin und Kaliumlaurinat, analog den Glyceridsynthesen von Guth<sup>1)</sup> und Krafft<sup>2)</sup>. 40 g Laurinsäure wurden in das Kaliumsalz übergeführt, dieses scharf getrocknet

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biol. 44, 78 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4339 [1903].

und mit der berechneten Menge  $\alpha, \alpha$ -Dichlorhydrin (Schmp. 174°) 9 Stunden unter Rückflußkühlung auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das ziemlich homogene Reaktionsgemisch mit absolutem Äther extrahiert, filtriert und der Äther abdestilliert. Ausbeute 81 %. Die Verbindung wurde direkt fest erhalten, fiel aber beim Umkrystallisieren aus Ligroin, Benzol, Äther, Alkohol oder Chloroform — auch in der Kälte — immer zunächst als Öl aus, das erst später erstarrte. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Eisschrank krystallisieren jedoch direkt sphärische Nadelaggregate, die bei 55° schmelzen und sofort nach dem Abkühlen erstarren. Die Substanz ist in allen Medien schwerer löslich als das flüssige Dilaurin. Letzteres schied nach Einsäen einer Spur der festen Verbindung, sehr langsam Krystalle ab (etwa 6—8% vom Gewicht des Öles), die nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 57° schmolzen; sie sind wahrscheinlich identisch mit Dilaurin vom Schmp. 55°, da die Diglyceride aus Dichlorhydrinen immer etwas tiefer schmelzen, als die aus Glycerindischwefelsäure dargestellten. (Vielleicht infolge Beimengungen von Monoglyceriden).

0.4990 g Sbst. verbrauchen zur Verseifung: 0.12308 g KOH.

$C_{27}H_{52}O_5$ . Vers.-Zahl. Ber. 246.10. Gef. 246.65.

#### Einwirkung von Myristinsäurechlorid auf $\alpha$ -Dilaurin.

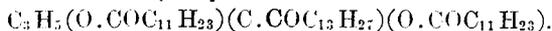
Als Ausgangsprodukt diente das Dilaurin aus  $\alpha, \alpha$ -Dichlorhydrin (Schmp. 55°).

Die Einwirkung des Säurechlorids auf das Diglycerid wurde in der bereits oben beschriebenen Weise ausgeführt, doch wurde ein doppelter Überschuß von Myristinsäurechlorid angewendet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produkt auf Wasser geschmolzen, getrocknet und umkrystallisiert. Die Aufarbeitung ergab, daß drei Triglyceride nebeneinander entstanden waren, die durch sehr mühsames Fraktionieren aus Äther, Chloroform-Alkohol und zuletzt aus Alkohol-Äther fast quantitativ getrennt werden konnten.

Zuerst schieden sich Fraktionen einer Verbindung vom Schmp. 39.5° aus, hernach eine leichter lösliche Substanz (Schmp. 32°). Beide Körper erwiesen sich als Modifikationen von  $\beta$ -Myristodilaurin. Aus den vereinigten ätherischen Mutterlaugen krystallisierte, außer den freien Säuren, auch in der Kälte nichts mehr aus, auf Zusatz von Alkohol fiel jedoch ein Öl aus, das sich als Laurodimyristin erwies. Das überschüssige Myristinsäurechlorid hatte demnach auf Dilaurin, bzw. auf  $\beta$ -Myristodilaurin, unter Austausch eines Laurinsäurerestes gegen Myristinsäure eingewirkt. Ausbeuten: Ungefähr die Hälfte des Dilaurins wurde in Laurodimyristin verwandelt, der Rest quantitativ in

$\beta$ -Myristodilaurin und zwar größtenteils in die stabile Form des letzteren.

1.  $\beta$ -Myristo- $\alpha$ -dilaurin.



a) labile Form.

Weiße Tafeln oder Schuppen, sehr leicht löslich. Schmp. konstant 32°.

Durch Einimpfen von Spuren der stabilen Form in die ätherisch-alkoholische Lösung der Verbindung erzielt man auch hier allmähliche Umwandlung.

Schmelzpunkt, ursprünglich . . . . .	32°
» nach dem 1. Einsäen . . . . .	32° und 36°
» » » 2. » . . . . .	32° » 37.5°
» » » 3. » . . . . .	32° » 38.5°
» » » 4. » . . . . .	32°.

Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch). 0.2831 g Sbst., 6.9168 g Benzol: 0.290° Erniedrigung.

Ber. 666.8. Gef. 748.

0.2017 g Sbst.: 0.5435 g CO<sub>2</sub>, 0.2188 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>41</sub>H<sub>78</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.78, H 11.81.

Gef. » 73.49, » 12.16.

b) stabile Form.

Weißes, mikrokristallinisches Pulver, unter der Lupe sphärische Aggregate, in allen Medien schwerer löslich als die labile Form.

Der Schmelzpunkt liegt bei (1. undeutlich) 39.5°, die Mischprobe beider Formen schmilzt von 32—38.5°, nach Erstarren bei 36.5°.

Durch Einimpfung labiler Form wurde keine Umwandlung in diese erzielt, nur in einem Falle war der Schmelzpunkt vorübergehend erniedrigt.

Schmelzpunkt, ursprünglich . . . . .	39.5°
» nach dem 1. Einsäen . . . . .	38.0° <sup>1)</sup>
» » » 2. » . . . . .	39.5°
» » » 3. » . . . . .	39.5°
» » » 4. » . . . . .	39.5°

<sup>1)</sup> Im Capillarröhrchen erstarrt, nach 12 Stunden 39.5°.

Mol.-Gew., kryoskopisch. 0.7642 g Sbst., 8.667 g Benzol: 0.730° Erniedrigung.

Ber. 666.8. Gef. 639.0.

0.1925 g Sbst.: 0.5181 g CO<sub>2</sub>, 0.2030 g H<sub>2</sub>O. — 0.7641 g Sbst.: 0.19272 g KOH.

C<sub>41</sub>H<sub>78</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 73.78, H 11.81. Vers.-Zahl 252.68.

Gef. » 73.40, » 11.82. » 252.22.

2. Laurodimyristin,  $C_3H_5(O.CO C_{11}H_{23})(O.CO C_{13}H_{27})_2$ .

Die ätherische Mutterlauge der  $\beta$ -Myristodilaurine wird mit mehreren Volumen Alkohol versetzt, vom ausfallenden Öl dekantiert und dieses mit Alkohol ausgekocht, um Beimengungen herauszulösen. Hierauf wird wiederholt aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällt. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur ein gelbes Öl, das in Äther und Chloroform leichter, in Alkohol hingegen schwerer löslich ist als die beiden Myristodilaurinformen. Bei längerem Stehen erfolgt geringe Krystallabscheidung.

Die Analysen stimmen genau auf ein Laurodimyristin; da aber die Verseifungszahl der des Dilaurins (246.1) nahe liegt und zu erwägen war, daß eine Umwandlung von unverändertem Dilaurin in die flüssige Form eingetreten sein konnte, schieden wir aus einer verseiften Probe die Fettsäuren ab und isolierten durch Fraktionieren die Myristinsäure (ungefähr in der berechneten Menge).

$\alpha$ -Lauro- $\alpha, \beta$ -dimyristin aus Dimyristochlorhydrin und K-Laurinat ist fest; Schmp.  $43.5^\circ$  (nach Erstarren  $40^\circ$ ). Spuren dieser Substanz wurden in das flüssige Laurodimyristin eingesät; nach kurzer Zeit fielen Krystalle aus.

Schmelzpunkt, ursprünglich . . . . .	flüssig
» nach dem 1. Einsäen . . . . .	$28.5^\circ$
» » » 2. » . . . . .	$32^\circ$
» » » 3. » . . . . .	$36^\circ$

Es scheint demnach eine allmähliche Umwandlung vor sich zu gehen.

0.1808 g Sbst.: 0.4911 g  $CO_2$ , 0.1916 g  $H_2O$ . — 0.9416 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.22816 g KOH. — 0.8905 g Sbst.: 0.21463 g KOH.

$C_{43}H_{82}O_6$ . Ber. C 74.26, H 11.92, Vers.-Zahl 242.48.

Gef. » 74.08, » 12.15, » 242.31 und 241.02.

Einwirkung von Stearinsäurechlorid auf  $\alpha$ -Dilaurin.

10 g Dilaurin (Schmp.  $55^\circ$ ) wurden mit einem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Überschuß von Stearinsäurechlorid einige Minuten auf dem Wasserbad, dann etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei Zimmertemperatur reagieren gelassen, das Produkt auf Wasser geschmolzen, getrocknet und in Chloroform-Alkohol-Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Nach 48-stündigem Stehen des Filtrates war etwa  $\frac{1}{4}$  der gelösten Menge auskrystallisiert (nach der weiteren Untersuchung Laurodistearin). Aus dem Filtrat wurde durch Konzentrieren und weiteres Fraktionieren das Stearodilaurin erhalten.

$\beta$ -Stearodilaurin,  $C_3H_5(O.CO C_{11}H_{23})(O.CO C_{17}H_{35})(O.CO C_{11}H_{23})$ .

Um die Verbindung von Laurodistearin, Stearin- und Laurinsäure vollkommen zu befreien, muß man öfters in Chloroform lösen und mit eiskaltem Alkohol fällen, dann aus viel heißem Alkohol, zuletzt aus Äther umkrystallisieren.

Weißer Kryställchen, die in den organischen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich sind als  $\beta$ -Myristodilaurin.

Schmp.  $37.5^\circ$ , Mischprobe mit  $\alpha$ -Stearo- $\alpha, \beta$ -dilaurin (Schmp.  $46.5^\circ$ ), schmilzt bei  $36-46.5^\circ$ , nach Erstarren  $42.5^\circ$ .

0.1954 g Sbst.: 0.5349 g  $CO_2$ , 0.2108 g  $H_2O$ . — 0.6673 g Sbst.: 0.15518 g KOH.

$C_{45}H_{86}O_6$ . Ber. C 74.73, H 12.02, Vers.-Zahl 233.07.

Gef. » 74.66, » 12.09, » 232.54.

$\alpha$ -Lauro- $\alpha, \beta$ -distearin,  $C_3H_5(O.CO C_{11}H_{23})(O.CO C_{17}H_{35})_2$ .

Wie schon oben bemerkt, krystallisierte diese Verbindung aus der Alkohol-Chloroform-Lösung des Reaktionsgemisches als erste Fraktion. Es war demnach auch in diesem Falle eine Nebenreaktion — Austausch von Säureradikalen zwischen Säurechlorid und Glycerid — eingetreten; entsprechend dem geringen Überschuß von Stearinsäurechlorid hatte nur etwa der vierte Teil des Dilaurins in diesem Sinne reagiert. Es wurde so oft aus verschiedenen Mitteln umkrystallisiert, bis die Substanz den gleichen Schmelzpunkt zeigte, wie ein auf anderem Wege erhaltenes  $\alpha$ -Lauro- $\alpha, \beta$ -distearin, und auch die Mischproben übereinstimmten. Schmp.  $52.5^\circ$ , nach längerem Lagern  $49.5^\circ$ . Die Analyse ergab, daß die Verbindung noch nicht ganz rein war.

0.1370 g Sbst.: 0.3754 g  $CO_2$ , 0.1501 g  $H_2O$ . — 0.6256 g Sbst.: 0.1323 g KOH. — 0.5606 g Sbst.: 0.11918 g KOH.

$C_{51}H_{98}O_6$ . Ber. C 75.84, H 12.27, Vers.-Zahl 208.8.

Gef. » 74.73, » 12.28, » 211.4 und 212.6.

Zürich, Universitätslaboratorium.