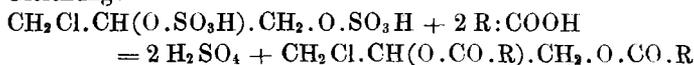


**243. Ad. Grün und E. Theimer: Zur Synthese der Fette.
II. Mitteilung: Unsymmetrische Glyceride und deren Abbau.**

(Eingegangen am 2. April 1907.)

Bei unserer Untersuchung verfolgten wir zunächst den Zweck, den in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen symmetrischen Triglyceriden die unsymmetrischen Strukturisomeren an die Seite zu stellen, um beide Verbindungsreihen zu vergleichen, was speziell bezüglich der in zwei Formen auftretenden *symm.* Triglyceride erforderlich war. Die *unsymm.* gemischten Triglyceride konnten leicht aus den Fettsäureestern des α -Monochlorhydrins dargestellt werden; hingegen war es anfänglich recht schwierig, die letzteren bei der Reaktion nach der Gleichung:



rein zu erhalten.

Bei der Darstellung der Chlorhydrin-dischwefelsäure bildet sich nämlich immer unter Chlorwasserstoffabspaltung etwas Glycerindischwefelsäure, die dann weiterhin mit den Fettsäuren unter Bildung von Diglyceriden reagiert. Diese entstanden in Mengen von 3—5 % der angewandten Fettsäure und konnten von den Estern des Chlorhydrins (besonders von den halbfesten Myristin- und Laurinsäurederivaten) zuerst nur mühsam getrennt werden. Wir konnten die Diglyceride wohl als solche charakterisieren; ob sie die symmetrischen Verbindungen allein, oder im Gemenge mit unsymmetrischen sind, können wir aber nicht angeben, da die Mengen dieser Nebenprodukte für entsprechende Untersuchungen doch zu gering waren.

Bei den Di- und Triglyceriden bemerkten wir sehr selten »doppeltes Schmelzen«, hingegen mehrfach die Erscheinung, daß der Schmelzpunkt ganz reiner Verbindungen nach längerem Lagern tiefer oder höher gefunden wurde, als kurz nach dem Umkrystallisieren. Z. B. sinkt er bei symmetrischem und unsymmetrischem Dimyristin in einigen Wochen um 2°, bei Laurodimyristin um 1½°, steigt bei Acetodistearin um 4° u. s. f. Eine systematische Untersuchung, die naturgemäß erst nach einiger Zeit beginnen kann, soll Aufschluß geben, ob auch in diesen Fällen, wie bei β -Oleodistearin (vergl. die voranstehende Abhandlung,) eine langsame Umwandlung in eine stabilere, doppelt-schmelzende Form erfolgt.

Die zahlreichen Unregelmäßigkeiten in den Schmelzpunktsverhältnissen, sowie das Auftreten mancher Glyceride in zwei Formen von verschiedenem Schmelzpunkt zeigen, daß es unmöglich ist, die Konstitution der aus natürlichen Fetten isolierten gemischten Glyceride

ride — eventuell auch von Umlagerungsprodukten — nur durch Vergleich mit synthetisch dargestellten Glyceriden aufzuklären.

Ein Weg, um die Konstitution einer solchen Verbindung sicherzustellen, wäre ein systematischer Abbau in der Weise, daß die α -ständigen Acyle zuerst abgespalten werden, während der dritte Säurerest (in β -Stellung des Glycerins) nicht eliminiert wird.

Als ein in dieser Art spaltendes Agens wirkt anscheinend Schwefelsäure¹⁾.

Es interessierte uns zunächst festzustellen, in wiefern eine Verschiedenheit der Bindungsfestigkeit der in α -Stellung substituierenden Gruppen die Reaktion beeinflusst. Als charakteristisches Beispiel wählten wir für die ersten Versuche das Distearochlorhydrin.

Wir erhielten als Abbauprodukte dieser Verbindung Monostearin und Monostearochlorhydrin. Die letzte Verbindung entstand, wie wir erwarteten, als Hauptprodukt der Reaktion, wir konnten sie aber von Distearochlorhydrin — wegen der großen Ähnlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse — noch nicht vollkommen trennen. Das erhaltene Monostearin ist allem Anschein nach die symmetrische (β -)Verbindung²⁾. Wir werden bei der Weiterführung dieser vorläufigen Versuche auch trachten, die Zwischenprodukte der Reaktion: $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{R})$, $\text{CH}_2(\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH})$ und $\text{CH}_2(\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH}).\text{CH}(\text{O}.\text{CO}.\text{R}).\text{CH}_2(\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH})$, nachzuweisen. Das Monostearochlorhydrin und analoge Abbauprodukte werden als geeignete Ausgangsmaterialien für die Darstellung dreifach gemischter Triglyceride Verwendung finden.

Jedenfalls ist die Auffindung von Monostearin ein Beweis dafür, daß selbst bei Einhaltung von Bedingungen, unter denen schon das im allgemeinen fester gebundene Chlor teilweise abgespalten wird, ein Fettsäurerest an das Glycerin gebunden bleiben kann. Wir zweifeln daher nicht, daß es bei Triglyceriden um so leichter gelingen wird, durch zweckmäßige Variation der Versuchsbedingungen wohldefinierte Produkte eines stufenweisen Abbaus zu erhalten.

Experimentelles.

Distearo-chlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{Cl})(\text{O}.\text{CO}.\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$.

α -Chlorhydrindischwefelsäure wird mit der berechneten Menge einer Lösung von 1 Teil Stearinsäure in 2 Teilen konzentrierter Schwe-

¹⁾ Die Versuche, Produkte einer alkalischen stufenweisen Verseifung nachzuweisen, diskutieren wir hier nicht, da erst kürzlich Marcusson diese Berichte **39**, 3466 [1906], gezeigt hat, daß sich in den Verseifungsprodukten kaum nennenswerte Mengen von Mono- oder Diglyceriden befinden.

²⁾ Versuche, β -Monostearin wie die übrigen, bisher auch unbekanntem β -Monoglyceride auf anderem Wege darzustellen, sind im hiesigen Laboratorium im Gang.

felsäure verrührt und 3 Stdn. lang auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten über Wasser wird die Lösung mit Äther verdünnt, die Schwefelsäure durch Zutropfen von Wasser gefällt und die wäßrige Schicht von der ätherischen getrennt. Bildet sich eine Emulsion, so zerlegt man sie durch Zufügen konzentrierter Natriumsulfatlösung. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Abdunsten des Äthers auf Wasser umgeschmolzen und die Ausbeute durch Titration bestimmt.

2.4995 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 0.2525 g KOH.

Stearinsäure = 51.14 %, Ausbeute an Glyceriden = 48.86 %.

Verlängerung der Einwirkungsdauer verringert die Ausbeute z. B. nach fünfständigem Erhitzen: 37.14 bezw. 40.0 %.

Die Reaktionsprodukte können durch Fraktionieren nicht vollkommen getrennt werden, hingegen folgendermaßen: Die alkoholische Lösung wird mit alkoholischem Kali neutralisiert, der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Chlorcalciumstaub verrührt und mit trockenem Chloroform extrahiert. Durch Absaugen erhält man eine klare Lösung. Das Chloroform wird abdestilliert und der Rückstand aus demselben in absolutem Äther aufgenommen.

Man filtriert von geringen Mengen abgeschiedener Seifen und läßt in Fraktionen krystallisieren. Zuerst erscheint eine chlorfreie Substanz, ca. 3—5 % vom Ausgangsprodukt, die sich bei weiterer Untersuchung als Distearin erweist (s. unten), dann das Hauptprodukt, das zur Reinigung dreimal aus Äther und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Aus Äther weiße, weiche Körnchen, aus Alkohol Drusen, die sich leicht in Chloroform und Äther, schwerer in Ligroin und Alkohol lösen.

Schmp. (kryst.) 56°, nach dem Erstarren 41°.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.4973 g Sbst., 17.65 g Chloroform: 0.160° Siedepunktserhöhung.

Ber. 643.05. Gef. 650.9.

0.5210 g Sbst.: 0.1179 g AgCl. — 0.1330 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.1342 g H₂O.

C₃₉H₇₅O₄Cl₂. Ber. C 72.78, H 11.76, Cl 5.51.

Gef. » 72.82, » 11.73, » 5.59.

Es wurden verschiedene Versuche angestellt, um das Halogen im Distearo-chlorhydrin direkt oder auf Umwegen durch Hydroxyl zu ersetzen.

Das Chlor erwies sich als so fest gebunden, daß es durch feuchtes Silberoxyd erst unter Bedingungen, bei denen gleichzeitig Esterverseifung erfolgt, eliminiert wird. Dementsprechend wurde auch durch tagelanges Schütteln der benzolischen Lösung mit Silbercarbonat Chlor nur spurenweise abgespalten.

In der Absicht, auf dem Wege über das entsprechende primäre Amin zur Hydroxylverbindung zu gelangen, stellten wir dann folgenden Versuch an:

2 g Substanz wurden mit dem zweifachen Überschuß doppeltnormalen, benzolischen Ammoniaks mehrere Stunden im Rohr auf 140° erhitzt und aus dem Reaktionsgemisch, nach Entfernung des Ammoniaks, das Amin auf dem üblichen Wege als Platinchloriddoppelsalz isoliert und analysiert. Es ergab sich aber, daß sekundäres Amin entstanden war.

0.2783 g Sbst.: 0.0183 g Platin = 6.58 % Pt.

Salz des primärenamins, $C_{78}H_{156}O_8Cl_6N_2Pt$. Ber. Pt 12.29.

» » sekundärenamins, $C_{176}H_{304}O_{16}Cl_6N_2Pt$. Ber. » 6.79.

Als geeignete Reaktion erwies sich schließlich die Einwirkung von Silbernitrit auf Distearo-chlorhydrin, da bei derselben vorwiegend der Salpetrigsäureester des gesuchten Distearins entsteht, der schon durch Spuren von Säure in das Diglycerid selbst übergeht.

4 g Substanz wurden, mit 2 g $AgNO_2$ innig gemengt, 7 Stdn. im Wasserstoffstrom auf 120° erhitzt. (Bei höherer Temperatur erfolgt schon N_2O_3 -Abspaltung.) Nach dem Erkalten wurde zuerst mit Äther extrahiert, wobei fast nur unverändertes Ausgangsprodukt in Lösung geht; dann wurde durch mehrmaliges Kochen des Rückstandes mit Chloroform und Filtrieren der heißen Lösungen das Reaktionsprodukt isoliert. Es erscheint nach öfterem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol in schönen seidenglänzenden Blättchen.

Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 78.2° (nach Erstarren ebenso), nach mehreren Tagen 77.5° (diese und alle folgenden Schmelzpunktsbestimmungen mit Normalthermometer ausgeführt)¹⁾.

Obwohl der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mit dem für β -Distearin in der Literatur angegebenen übereinstimmt und selbst höher als der von α -Distearin liegt, kann nach der Analyse und nach der Darstellung keine andere Verbindung vorliegen. (Beimengung von Tetrastearo-diglycerin würde den Schmelzpunkt sehr erniedrigen.)

0.1298 g Sbst.: 0.3573 g CO_2 , 0.1426 g H_2O . — 0.6310 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 0.11371 g KOH.

$C_{35}H_{76}O_5$. Ber. C 74.93, H 12.27, Verseifungszahl 179.82.

Gef. » 75.07, » 12.20, » 180.21.

α -Aceto- α , β -distearin, $C_3H_5(O.COCH_3)(O.CO C_{17}H_{35})_2$.

Die Verbindung wurde durch fünfstündiges Erhitzen von 5 g Distearochlorhydrin, 4 g Silberacetat und 8 g Eisessig auf 140° im Rohr dargestellt. Sie krystallisiert aus Alkohol in Drusen, die bei 44°

¹⁾ β -Distearin aus β -Dibromhydrin, Schmp. 74.5°. Guth, Ztschr. für Biol. 44, 78 [1902].

nach dem Erstarren bei 43° schmelzen. Nach mehreren Wochen ist der Schmelzpunkt auf 48° gestiegen (nach Erstarren wieder 43°¹⁾).

0.1506 g Sbst.: 0.4072 g CO₂, 0.1604 g H₂O.

C₄₁H₇₈O₆. Ber. C 73.80, H 11.79.

Gef. » 73.75, » 11.94.

α-Lauro-*α*, *β*-distearin, C₃H₅(O.CO C₁₁H₂₃)(O.CO C₁₇H₃₅)₂.

Der Ersatz des Halogens im Distearochlorhydrin durch Acyle geht auch bei Einwirkung von Kaliumsalzen der betreffenden Säuren glatt von statten. 15 g Substanz wurden mit 9 g scharf getrocknetem Kaliumlaurinat (ber. 5.5 g) innig gemengt und im Kohlensäurestrom 6 Stdn. auf 175—180° erhitzt. Nach dem Erkalten trennt man von den Kaliumsalzen mittels absolutem Äther und überläßt die filtrierte Lösung langsamer Krystallisation. Zuerst scheidet sich etwas unverändertes Ausgangsprodukt, dann Laurodistearin ab.

Aus Alkohol lockere Kryställchen, aus Äther dichte Körner, die (kryst.) bei 49°, nach dem Erstarren bei 47° schmelzen.

Mischprobe mit *β*-Lauro-*α*-distearin (Schmp. 53.5°) schmilzt bei 46° (nach Erst.)

» » » (» 68.5°) » » 51° (» »)

0.1450 g Sbst.: 0.3991 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.7202 g Sbst.: 0.1505 g KOH.

C₅₁H₉₈O₆. Ber. C 75.86, H 12.24, Verseifungszahl 208.83.

Gef. » 75.70, » 12.45, » 208.99.

α-Myristo-*α*, *β*-distearin, C₃H₅(O.CO C₁₃H₂₇)(O.CO C₁₇H₃₅)₂.

Die Darstellung erfolgte analog der des Laurodistearins, ausgehend von 10 g Distearochlorhydrin und 6 g trockenem Kaliummyristinat. Zur Reinigung wurde wiederholt aus ätherischer Lösung mit Alkohol gefällt.

Aus Äther dichte Knollen, aus Alkohol kurze Nadeln. In den Fettlösungsmitteln leicht löslich, doch schwerer als das Laurinsäurederivat. In Alkohol sehr schwer löslich. Schmp. 52° und 62°, nach Erstarren 59°.

Mischprobe mit stabilem *β*-Myristo-*α*-distearin (Schmp. 58° und 65°) 54—60°, nach Erstarren 54.5°.

0.17155 g Sbst.: 0.4780 g CO₂, 0.1938 g H₂O. — 0.7424 g Sbst.: 0.1491 g KOH.

C₆₃H₁₀₂O₆. Ber. C 76.19, H 12.32, Verseifungszahl 201.82.

Gef. » 76.00, » 12.66, » 200.87.

¹⁾ Acetodistearin von Hundeshagen, Journ. für prakt. Chem. [2], 28, 230: Schmp. 28—30°.

Dimyristo-chlorhydrin, $C_3H_5(Cl)(O.CO.C_{13}H_{27})_2$.

Die Verbindung wurde zuerst aus α -Chlorhydrindischwefelsäure nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt. Auch in diesem Falle bildete sich Diglycerid als Nebenprodukt (ca. 4—5 % von der angewendeten Myristinsäure), das durch sorgfältige Fraktionierung quantitativ abgetrennt wurde. Hingegen konnte nur ein Teil des Dimyristo-chlorhydrins durch häufiges Umkrystallisieren (in alkoholischer Lösung) und Absaugen bei -10° frei von anderen, halbfesten Nebenprodukten erhalten werden. Ausbeute 53 %. Weiße Krystalle. Schmp. $27-29^\circ$.

Leichter erhält man die Verbindung rein aus dem allerdings schwerer zugänglichen α, β -Dimyristin. Man erwärmt dieses einfach mit einem Überschuß von Thionylchlorid auf dem Wasserbad und krystallisiert dann aus Ligroin um. Der unveränderte Teil des schwerlöslichen Diglycerids wird schon bei der ersten Krystallisation fast quantitativ abgeschieden. Ausbeute 50 %. Weiße, sehr weiche Krystalle, bedeutend leichter löslich als das analoge Stearinsäurederivat. Schmp. 29° .

0.1470 g Sbst.: 0.3765 g CO_2 , 0.1555 g H_2O . — 0.4532 g Sbst.: 0.1230 g AgCl.

$C_{31}H_{59}O_4Cl$. Ber. C 70.05, H 11.22, Cl 6.68.
Gef. » 69.85, » 11.86, » 6.71.

 α, β -Dimyristin, $C_3H_5(OH)(O.COC_{13}H_{27})_2$.

Um das Dimyristochlorhydrin in unsymmetrisches Dimyristin überzuführen, ließen wir auf dasselbe Silbernitrit in der gleichen Weise, wie auf Distearochlorhydrin, einwirken. Die Isolierung aus den Silber-salzen wird zweckmäßig mit Chloroform ausgeführt, die Reinigung, wie oben gezeigt wurde, mittels Ligroin. In der Mutterlauge ließ sich ein zweites Produkt der Reaktion — 2-Nitrodimyristopropandiol — durch die Nitrolsäure-Reaktion nachweisen.

Rein weiße Krystalle, Schmp. 64.5° (ebenso nach Erstarren). Nach mehrmonatlichem Lagern Schmp. 62.5° (kurz nach dem Erstarren 50° nach 24 Stunden 60°).

0.1255 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.1401 g H_2O .

$C_{31}H_{60}O_5$. Ber. C 72.57, H 11.82.
Gef. » 72.50, » 12.50.

 α, α -Dimyristin, $C_3H_5(O.CO.C_{13}H_{27})(OH)(O.CO.C_{13}H_{27})$.

Wir haben zu Vergleichszwecken diese Verbindung in Übertragung des Verfahrens von Guth¹⁾ dargestellt. 5 g α, α -Dichlorhydrin

¹⁾ a. a. O.

und ca. 11 g myristinsäures Kalium wurden im Metallbade 10 Stunden unter zeitweiligem Verrühren auf 150° erhitzt. Die mit absolutem Äther extrahierte Substanz wurde so oft umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt auch durch Umkrystallisieren aus Amylalkohol nicht mehr erhöht wurde.

Weißer Krystalldrusen, leicht in Äther und heißem Alkohol, schwer in Ligroin löslich. Schmp. 55° und 61°, nach dem Erstarren 61°. Nach mehrmonatlichem Lagern schmelzen sowohl die Krystalle wie der erstarrte Schmelzfluß bei 59°.

0.1551 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.1647 g H₂O. — 0.6771 g Sbst.: 0.14905 g KOH.

C₃₁H₆₀O₅. Ber. C 72.57, H 11.82, Verseifungszahl 219.16.
Gef. » 72.45, » 11.90, » 220.00.

α -Laurin- α,β -dimyristin, C₃H₅(O.CO C₁₁H₂₃)(O.CO C₁₃H₂₇)₂, wurde bei Verarbeitung von 10 g Dimyristochlorhydrin und 6 g Kaliumlaurinat nach dem bereits beschriebenen Verfahren in einer Ausbeute von 60% vom Ausgangsprodukt erhalten. Schöne Krystalle erhält man durch Lösen der Substanz in Äther-Alkohol und Abdunsten des Äthers in der Kälte. Aus den Mutterlaugen wurden 4 g Dimyristochlorhydrin isoliert. Aus Äther Körnchen, aus Alkohol Nadeln. Schmp. 45° (Schmelzfluß 42.5°), nach mehreren Wochen 43.5° (Schmelzfluß 40°).

0.1667 g Sbst.: 0.4534 g CO₂, 0.1770 g H₂O. — 0.8448 g Sbst.: 0.2046 g KOH.

C₄₃H₈₂O₆. Ber. C 74.27, H 11.92, Verseifungszahl 242.53.
Gef. » 74.18, » 11.90, » 242.18.

Dilaurin-chlorhydrin, C₃H₅(Cl)(O.CO C₁₁H₂₃)₂.

Die Darstellung kann nach dem für die analogen Verbindungen ausgearbeiteten Verfahren erfolgen, doch müssen die Versuchsbedingungen in einigen Punkten wesentlich abgeändert werden. In 15.3 g Chlorhydrindischwefelsäure wird die berechnete Menge Laurinsäure (= 20 g) ohne weiteren Schwefelsäurezusatz eingerührt und die anfangs breiige Masse nur so lange auf 70° erwärmt, bis sie dünnflüssig ist, was nach 1½ Stunden eintritt. Man erhält so 50% Ausbeute und außer wenig Dilaurin keine Nebenprodukte, während nach den sonst eingehaltenen Bedingungen fast untrennbare Gemische von Monolaurin- und Dilaurinchlorhydrin — in Mengen von 60—70% der angewandten Laurinsäure — entstehen. Nach Entfernung der Schwefelsäure und Neutralisierung der Laurinsäure extrahiert man mit absolutem Äther und läßt aus dem Filtrat zunächst bei Zimmertemperatur

das Dilaurin auskrystallisieren. Dann krystallisiert man aus alkoholisch-ätherischer Lösung in der Kältemischung (ca. -10°) um und erhält die Verbindung in weißen, sehr weichen Drusen oder Körnchen. aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend. In Alkohol schwer. sonst sehr leicht löslich. Schmelzpunkt scharf bei 24° .

0.1810 g Sbst.: 0.4492 g CO_2 , 0.1744 g H_2O . — 0.4885 g Sbst.: 0.1483 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{Cl}$. Ber. C 68.23, H 10.83, Cl 7.47.
Gef. » 67.80, » 10.71, » 7.51.

α -Myristo- α , β -dilaurin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{CO}\text{C}_{13}\text{H}_{27})(\text{O}.\text{CO}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$.

Dilaurochlorhydrin (11 g) und Kaliummyristinat (6 g) schmolzen im Kohlensäure-Strom schon bei 150° zu einer fast klaren Lösung. Nach 10 Stunden war fast vollständiger Umsatz eingetreten. Die Verbindung gleicht äußerlich vollkommen dem Laurodimyristin, krystallisiert wie dieses aus Äther und Ligroin in Körnern, aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 41° (nach Erstarren 36.5°), β -Lauro- α -dimyristin, Schmp. $\left\{ \begin{array}{l} \text{stabile Form } 39.5^{\circ} \\ \text{labile Form } 32^{\circ} \end{array} \right.$

0.1446 g Sbst.: 0.3919 g CO_2 , 0.1538 g KOH.

$\text{C}_{41}\text{H}_{78}\text{O}_6$. Ber. C 73.80, H 11.80.
Gef. » 73.91, » 11.92.

α -Stearo- α , β -dilaurin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O}.\text{CO}\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{O}.\text{CO}\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$.

Wurde aus 4 g Dilaurochlorhydrin und 5 g Kaliumstearat bei 150° nahezu quantitativ erhalten.

Aus Alkohol feine Kryställchen, die bei 46° , nach Erstarren bei 44° schmelzen.

0.1407 g Sbst.: 0.3856 g CO_2 , 0.1526 g H_2O . — 0.6844 g Sbst.: 0.1591 g KOH.

$\text{C}_{45}\text{H}_{96}\text{O}_6$. Ber. C 74.71, H 12.00, Verseifungszahl 233.1.
Gef. » 74.74, » 11.58, » 232.5.

Diglyceride.

Wir haben bereits mehrfach erwähnt, daß bei der Darstellung der Chlorhydrinester immer Diglyceride der betreffenden Säuren als Nebenprodukte entstehen. Wahrscheinlich sind sie die symmetrischen Diglyceride; wir können es aber nicht ohne Vorbehalt angeben.

Distearin: Weiße Kryställchen, die Löslichkeit stimmt mit der bei anderen Präparaten gefundenen überein. Schmelzpunkt nach der Isolierung 77.5° , nach mehreren Monaten 76° .

0.1440 g Sbst.: 0.3949 g CO_2 , 0.1609 g H_2O . — 0.7224 g Sbst.: 0.12852 g KOH.

$C_{39}H_{76}O_3$. Ber. C 74.93, H 12.27, Verseifungszahl 179.82.

Gef. » 74.80, » 12.40, » 177.90.

Dimyristin: Blendend weiße Nadelchen, zu Drusen vereinigt, Schmp. 65° (nach Erstarren 64.5°), nach mehreren Monaten 62.5° , (nach Erstarren 60°).

0.1311 g Sbst.: 0.3480 g CO_2 , 0.1444 g H_2O . — 0.7110 g Sbst.: 0.1555 g KOH.

$C_{31}H_{60}O_5$. Ber. C 72.57, H 11.82, Verseifungszahl 219.16.

Gef. » 72.40, » 12.35, » 218.70.

Dilaurin: Aus Ligroin in Drusen von seideglänzenden Nadeln. Schmp. 56.5° , ebenso nach dem Erstarren.

0.1726 g Sbst.: 0.4535 g CO_2 , 0.1826 g H_2O .

$C_{27}H_{52}O_5$. Ber. C 71.93, H 11.64.

Gef. » 71.66, » 11.86.

Abbau von Distearo- α -chlorhydrin durch Schwefelsäure.

Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgender Weg als der geeignete, um einen stufenweisen Abbau zu bewerkstelligen.

13.5 g Substanz wurden mit 21 g 98-prozentiger Schwefelsäure (= 10 Mole) 2 Stunden lang auf 70° erwärmt, wobei eine dünnflüssige, braune Lösung entstand. Die Schwefelsäure wurde durch Fällen der ätherischen Lösung mit Wasser abgetrennt und der Rest derselben aus dem Reaktionsprodukt durch Umschmelzen auf Wasser entfernt. Man erhält so eine Masse von wachsartigem Aussehen.

0.8052 g dieser Substanz verbrauchten zur Neutralisation 0.0641 g KOH.

Säurezahl = $79.57 = 40.3\%$ Stearinsäure.

(Bei Abspaltung von 1 Mol. Säure pro Mol. Glycerid würde das Produkt 44.2% Stearinsäure enthalten.)

Isolierung der Abbauprodukte.

1. Stearinsäure. Die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes wird mit alkoholischem Kali neutralisiert, eingedampft, Chlorcalcium zugesetzt und die Stearate von den Glyceriden durch absoluten Äther getrennt. Die aus den Salzen abgeschiedene Stearinsäure war nach Schmelzpunkt und Mischprobe frei von Glyceriden.

2. Monostearin, $C_3H_5(OH)_2(O.COC_{17}H_{35})$. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes scheidet nach dem Abfiltrieren der stearinsäuren Salze ca. 0.25 g unverändertes Distearochlorhydrin ab, dann kristallisiert die chlorfreie Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther, in dem sie schwer löslich ist, erscheint sie in radial vereinigten, dicken Nadeln, die bei 80° , nach dem Erstarren bei 74° schmelzen.

- α -Monostearin, Berthelot, Chim. org. synth. II, 65, Schmp. 61°.
 » Guth, Ztschr. für Biol. 44, 78, Schmp. 73°.
 » Krafft, diese Berichte 36, 4339 [1903], Schmp. 78°.

0.1155 g Sbst.: 0.2737 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₂₁H₄₂O₄. Ber. C 70.33, H 11.82.

Gef. » 70.66, » 11.58.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl und der Acetylzahl reicht die vorhandene Menge nicht aus, das Resultat der Verbrennung stimmt aber eindeutig auf Monostearin.

3. Monostearo-chlorhydrin, C₃H₅(OH)(O.COC₁₇H₃₅)(Cl). Aus der Mutterlauge des Monostearins krystallisierte nichts mehr aus; es blieb nach dem völligen Verdunsten des Äthers eine ölige Masse zurück, aus der durch Lösen in absolutem Alkohol, Einstellen in Kältemischung und Absaugen bei -20° wohl Krystalle erhalten wurden, die sich aber als nicht einheitlich (Gemisch von Mono- und Distearochlorhydrin) erwiesen. Eine Trennung wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen zum größeren Teil erzielt, indem die Lösung beim Konzentrieren über Phosphorpentoxyd neben einander Distearochlorhydrin in Krystallen, und die gesuchte Verbindung — noch vermengt mit Ausgangsprodukt — als weiche, mikrokristallinische Masse abschied. Die letztere konnte vorläufig nur mechanisch von den Krystallen getrennt werden.

0.1147 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.5532 g Sbst.: 0.1824 g Ag Cl.

C₂₁H₄₁O₃Cl. Ber. C 66.88, H 10.97, Cl 9.41.

Gef. » 67.28, » 11.14, » 8.15.

Zürich, Universitätslaboratorium.

244. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Bemerkungen zur Mitteilung des Hrn. Stadnikoff über α -Amino- und Iminosäuren.

(Eingegangen am 10. April 1907.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 1014) ist eine Arbeit von Hrn. Stadnikoff enthalten, welche den Reaktionsmechanismus bei der Entstehung von α -Amino- und Iminosäuren behandelt.

Wie bekannt, haben wir im vorigen Jahre (diese Berichte 39, 3942) [1906]) gelegentlich unserer Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes bei der Einwirkung von verdünnter Blausäure auf Aldehydammoniak, die beiden isomeren α -Imino-dipropionsäuren erhalten.