

### 354. H. Quensell: Über einige Glycerinester der Stearolsäure und Behenolsäure.

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Von den der Ölsäure nahestehenden Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff sind bisher natürlich vorkommende Fette anscheinend nicht mit Sicherheit bekannt, außer einer in den Früchten von *Picramnia* Sow. als Triglycerid vorkommenden, von Arnaud<sup>1)</sup> aufgefundenen Säure  $C_{18}H_{32}O_2$ , die er Taririnsäure nennt, und der er eine dreifache Kohlenstoffbindung zuschreibt. Die übrigen Säuren der Formel  $C_{18}H_{32}O_2$ , Hanfölsäure<sup>2)</sup>, Leinölsäure<sup>3)</sup>, Hirseölsäure<sup>4)</sup>, Telfairasäure<sup>5)</sup>, Eläomargarinsäure<sup>6)</sup> und Chaulmugrasäure<sup>7)</sup> haben dagegen, soweit der Nachweis vorliegt, nicht die dreifache, sondern die doppelte Bindung zweimal im Molekül. Dagegen fehlt von der relativ leicht zugänglichen und schön krystallisierenden Stearolsäure,  $C_{18}H_{32}O_2$ , und Behenolsäure,  $C_{22}H_{40}O_2$ , bei denen die Anwesenheit einer dreifachen Bindung mit Sicherheit nachgewiesen ist, die Bekanntschaft ihrer Glyceride vollständig, die auch auf künstlichem Wege bisher nicht dargestellt worden sind.

Auf Veranlassung von Hrn. Geheimrat C. Liebermann unternahm ich daher den Versuch, Glyceride der Stearol- und Behenolsäure als Beispiele von Säuren mit dreifacher Bindung zweier Kohlenstoffatome darzustellen, auch in dem Gedanken, daß die Kenntnis solcher Verbindungen von Nutzen sein könnte, um event. später mit Aussicht auf Erfolg nach einem Vorkommen ähnlicher Verbindungen in der Natur zu suchen.

Die genannten Glycerinester ließen sich denn auch nach verschiedenen, im Folgenden behandelten Methoden als gut krystallisierende Substanzen erhalten.

Bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf die Glycerinderivate der Stearol- und Behenolsäure stellte es sich heraus, daß sich ein Molekül Chlor oder Brom leicht, zwei Moleküle dagegen nur bei längerer Einwirkung und unter Belichtung an jeden Fettsäurerest addieren. Von Jod dagegen, das sich in der Aufnahme recht träge zeigte, konnte in Schwefelkohlenstofflösung auch bei sehr langer Einwirkung nicht mehr wie ein Molekül an jede dreifache Bindung angelagert werden. Für

1) Compt. rend. **143**, 473 [1902].

2) Monatsh. f. Chem. **7**, 217 und **9**, 946.

3) Ann. d. Chem. **51**, 213 und **101**, 252. Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chem. **1858**, 304. Monatshefte f. Chem. **10**, 195.

4) Arch. d. Pharm. **225**, 1081. 5) Arch. d. Pharm. **238**, 48.

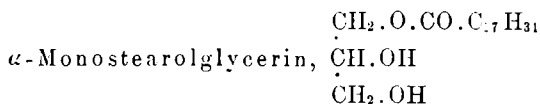
6) Bull. sc. chim. [2] **26**, 286 und **28**, 23.

7) Journ. Chem. Soc. **1904**, 843.

die Säuren selbst haben Liebermann und Sachse<sup>1)</sup> zuerst gezeigt, daß sie ein, aber auch nur ein Jodmolekül addieren. Die Hüblsche Jodzahl zeigte ebenfalls für diese Säuren sowohl wie für die zugehörigen Fette eine Addition von nur je einem Molekül Chlorjod auf je einen Säurerest an; dies habe ich dadurch festgestellt, daß ich die in der Hüblschen Reaktion entstandenen halogenierten Säuren und Fette isoliert und dann durchanalysiert habe. Die Ölsäure mit ihrer Doppelbindung nimmt bei der Hüblschen Reaktion gleichfalls ein Molekül Chlorjod auf; Jod selbst addiert sie nicht.

Die Ausgangsmaterialien, Stearolsäure und Behenolsäure, wurden nach bekanntem Verfahren hergestellt, die erste nach dem von Overbeck<sup>2)</sup>, die zweite nach dem von Otto<sup>3)</sup> und Holt<sup>4)</sup> angegebenen.

Die im Folgenden behandelten Glyceride wurden teils nach dem Berthelotschen<sup>5)</sup> Verfahren aus Glycerin und der Säure, teils nach der von Guth<sup>6)</sup> und Krafft<sup>7)</sup> angegebenen Darstellungsweise aus den Chlor- bzw. Bromhydrinen und den Natriumsalzen der Säuren hergestellt; ebenso gab die von Scheij<sup>8)</sup> zuerst angewandte Modifikation der Berthelotschen Synthese brauchbare Resultate.



1. Aus Glycerin und Stearolsäure. — Gleiche Gewichtsteile Stearolsäure und wasserfreies<sup>9)</sup> Glycerin (3-facher Überschuß) wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Einschlußrohr 5 Stunden auf 160—170° erhitzt. Das schwach gelblich gefärbte Reaktionsprodukt habe ich zur Entfernung des überschüssigen Glycerins mehrmals mit Wasser gewaschen, in Äther aufgenommen und die Lösung wiederholt mit 3-proz. wäßriger Natronlauge geschüttelt, um geringe Mengen nicht in Reaktion getretener Stearolsäure zu entfernen. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser wurde sie abgehoben, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther durch einen Kohlensäurestrom und schließlich im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure entfernt. Das entstandene

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 4112 [1891].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **140**, 49 [1866]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **135**, 226 [1865].

<sup>4)</sup> Inaug.-Diss., Rostock 1892.

<sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [3] **41**, 420 [1854].

<sup>6)</sup> Zeitschr. für Biol. **44**, 78 [1903].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **36**, 4344 [1903]. <sup>8)</sup> Rec. trav. chim. **18**, 172 [1899].

<sup>9)</sup> 10 g Glycerin wurden durch 2-stündiges Erhitzen auf 160° im Vakuum von 12 mm entwässert.

Produkt, das nur Monoverbindung enthält, wurde aus Alkohol umkrystallisiert, aus dem es in weißen Blättchen vom Schmp.  $40.5^{\circ}$  erhalten wurde. Die Ausbeute war befriedigend.

0.2120 g Sbst.: 0.5548 g  $\text{CO}_2$ , 0.2074 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_4$ . Ber. C 71.18, H 10.73.

Gef. » 71.36, » 10.87.

Verseifungszahl:

0.3149 g Sbst.: 1.80 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH. — 0.6289 g Sbst.: 3.60 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 158. Gef. 160, 160.

2. Aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin und stearolsaurem Natrium.

Das stearolsaure Natrium ist leicht zu erhalten durch Zusammen gießen der absolut-alkoholischen Lösung der Säure und der Auflösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol, oder ebenso einfach nach dem Vorschlage von Kreis und Hafner<sup>1)</sup> durch genaues Neutralisieren der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischer Natronlauge unter Phenolphthalein-Zusatz, Abdampfen des Alkohols und scharfes Trocknen der gepulverten Seife im luftverdünnten Raum bei  $70^{\circ}$ . Das feingepulverte trockne Natriumsalz wird in einem Überschuß von 10% mit der berechneten Menge  $\alpha$ -Monochlorhydrin innig vermengt und im Einschlußrohr in einer Kohlensäure-Atmosphäre 6 Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Die Reaktion läßt sich auch, wie später festgestellt wurde, durch Erhitzen in einem Kolben am Rückflußkühler im Ölbad und Zuleiten eines Kohlensäure-Stromes bewerkstelligen. Die zusammengeschmolzene Masse wird mit Äther extrahiert, vom Chlornatrium und überschüssigen Natriumsalz abfiltriert und, da stets geringe Mengen Stearolsäure zurückgebildet waren, wohl infolge von Salzsäure-Abspaltung aus dem Chlorhydrin, die ätherische Lösung mit 3-prozentiger Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein schwach gelblich gefärbtes, völlig chlorfreies Produkt, das sich aus Alkohol gut umkrystallisieren ließ. Schmp.  $40^{\circ}$ . Es ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol. Durch wäßrige Natronlauge wird es nicht, durch alkoholische in der Wärme rasch, in der Kälte sehr langsam verseift.

0.2216 g Sbst.: 0.5762 g  $\text{CO}_2$ , 0.2096 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

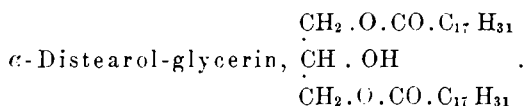
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$ . Ber. C 71.18, H 10.73.

Gef. » 70.92, » 10.51.

Verseifungszahl: 0.5041 g Sbst.: 2.80 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 158. Gef. 156.

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



$\alpha$ -Dichlorhydrin wurde mit überschüssigem (10%) stearolsaurem Natrium 8 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben und schließlich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt und in weißen Blättchen vom Schmp. 38° erhalten. Die Substanz ist in den gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln, Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform leicht löslich, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Alkohol.

0.1952 g Sbst.: 0.5401 g CO<sub>2</sub>, 0.1956 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>39</sub>H<sub>68</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 75.97, H 11.04.

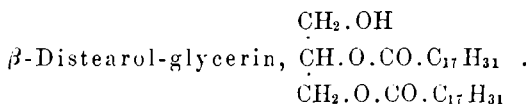
Gef. » 75.46, » 11.13.

Dasselbe Fett wurde nach der Methode von Scheij, die ursprünglich für die Darstellung von Triglyceriden angewandt wurde, aber auch für die Synthese von Diglyceriden z. B. des Distearins von Kreis und Hafner<sup>1)</sup> sich brauchbar erwies, erhalten.

Stearolsäure im Überschuß von 10% wurde mit wasserfreiem Glycerin im Ölbade unter Evakuieren bis zu 10 mm Druck auf 190° 8 Stunden lang erhitzt. Durch eine Capillare, die in das Gemisch taucht, läßt man einen regulierbaren, gut getrockneten Luftstrom durch die Flüssigkeit saugen. Das Reaktionsprodukt wäscht man mehrere Male mit Wasser, löst mit wenig Alkohol die leicht lösliche unveränderte Säure heraus und krystallisiert das Fett aus viel heißem Alkohol um. Es bestand aus reinem Distearolglycerin. Aus dem Schmp. von 38.5°, sowie nach der von Grün<sup>2)</sup> gefundenen Tatsache, daß die aus Glycerin hergestellten Diglyceride symmetrisch konstituiert sind, scheint hier das  $\alpha$ -Distearolglycerin vorzuliegen.

Verseifungszahl. 0.7582 g Sbst.: 4.87 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH. — 0.7951 g Sbst.: 5.14 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

C<sub>39</sub>H<sub>68</sub>O<sub>5</sub>. Ber. 182, Gef. 180, 181.



Stearolsaures Natrium (im Überschuß) wird mit der berechneten Menge  $\beta$ -Dibromhydrin im Rohr 6 Stunden auf 175° erhitzt, die Reaktionsmasse in Äther gelöst, filtriert und mit etwa 3-proz. Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 1124 [1903]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 2287 [1905].

lauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers verbleibt das Fett als eine der  $\alpha$ -Verbindung in Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnliche Substanz, nur liegt der Schmelzpunkt des aus Ligroin umkrystallisierten Fettes um  $2^\circ$  höher, bei  $40^\circ$ .

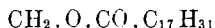
0.1757 g Sbst.: 0.4905 g  $\text{CO}_2$ , 0.1777 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{O}_5$ . Ber. C 75.97, H 11.04.

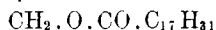
Gef. » 76.13, » 11.24.

Verseifungszahl. 0.8142 g Sbst.: 5.28 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 182. Gef. 181.6.



Tristearol-glycerin,  $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{31}$  .



Das Neutralfett wurde durch 10-stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen stearolsauren Natriums (in geringem Überschuß) und Tribromhydrin im Rohr auf  $190$ – $200^\circ$  erhalten. Auch die Verwendung von Tribromhydrin hatte den gleichen Erfolg. Das Fett, in bekannter Weise gereinigt, war nicht besonders gut zum Krystallisieren zu bringen. Aus Alkohol kam es in zusammenhängenden Aggregaten, die nach dem Filtrieren viel Lösungsmittel einschlossen, wieder heraus. Die reine Substanz schmilzt bei  $29^\circ$ . Zur Analyse wurde die Substanz in geschmolzenem Zustande bei  $60^\circ$  getrocknet.

0.1747 g Sbst.: 0.4981 g  $\text{CO}_2$ , 0.1760 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{37}\text{H}_{98}\text{O}_6$ . Ber. C 77.90, H 11.16.

Gef. » 77.76, » 11.20.

Epistearolhydrin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} > \text{O}$



Erhalten durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf stearolsaures Natrium bei 8-stündigem Erhitzen im Rohr auf  $160^\circ$ . Krystallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen Schuppen vom Schmp.  $36^\circ$ .

0.1817 g Sbst.: 0.4961 g  $\text{CO}_2$ , 0.1794 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

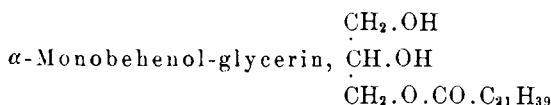
$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3$ . Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. » 74.46, » 10.97.

Verseifungszahl. 0.5248 g Sbst.: 3.15 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 166.6. Gef. 168.

Die Glycerinester der Behenolsäure hatten entsprechend dem höheren Schmelzpunkt der Säure ebenfalls höhere Schmelzpunkte als die entsprechenden der Stearolsäure und zeigten auch ein besseres Krystallisationsvermögen.

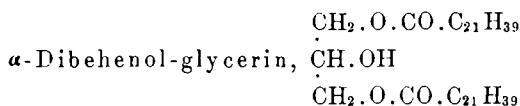


Das Fett konnte nach der Berthelotschen Darstellungsweise nicht rein erhalten werden, da beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem Glycerin stets Gemenge von Mono- und Diacylfett entstanden und die erhaltenen Analysenzahlen den Mittelwert zwischen den für die einzelnen Fette berechneten hielten. (Gef. 75.58 C. Ber. für Monofett 73.17, für Difett 77.47.)

Durch 6-stündiges Erhitzen auf 160° von  $\alpha$ -Monochlorhydrin und behenolsaurem Natrium, das sich auf die gleiche Weise wie das Natriumsalz der Stearolsäure erhalten ließ, wurde das Monofett rein gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 50.5°.

0.1874 g Sbst.: 0.5036 g CO<sub>2</sub>, 0.1958 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.17, H 11.22.  
Gef. » 73.30, » 11.61.

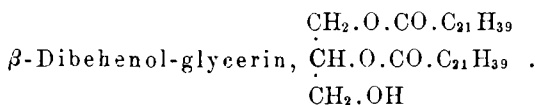
Verseifungszahl. 0.8205 g Sbst.: 4.10 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.  
Ber. 136.6. Gef. 139.



Aus  $\alpha$ -Dichlorhydrin und behenolsaurem Natrium durch 6-stündiges Erhitzen im Rohr auf 180° erhalten. Aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 42°.

0.1936 g Sbst.: 0.5488 g CO<sub>2</sub>, 0.2017 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>47</sub>H<sub>84</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 77.47, H 11.54.  
Gef. » 77.31, » 11.57.

Verseifungszahl. 0.3461 g Sbst.: 1.93 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.  
Ber. 154. Gef. 156.1.



Ebenfalls durch 6-stündiges Erhitzen von  $\beta$ -Dibromhydrin und behenolsaurem Natrium im Rohr auf 180°. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Fettes liegt bei 43°.

0.1815 g Sbst.: 0.5172 g CO<sub>2</sub>, 0.1928 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>47</sub>H<sub>84</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 77.47, H 11.54.  
Gef. » 77.74, » 11.80.

Verseifungszahl. 0.5277 g Sbst.: 2.90 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 154. Gef. 154.

Dasselbe Fett wurde auch aus Glycerin und der Säure (10 % Überschuß) durch Erhitzen im Vakuum erhalten. Die Einwirkung fand während 10 Stunden bei einer Temperatur von 190° und einem Vakuum von 10 mm unter Durchleiten eines getrockneten Luftstromes durch die Flüssigkeit statt. Auch hier wurde das Difett erhalten und zwar in guter Ausbeute. Durch Lösen in Alkohol wurde die überschüssige, leicht lösliche Säure von dem schwer löslichen Fett getrennt. Das letztere, aus viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, wurde in weißen Blättchen vom Schmp. 43° erhalten.

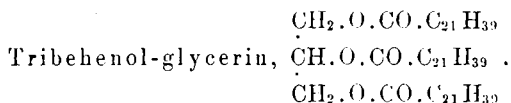
0.1988 g Sbst.: 0.5658 g CO<sub>2</sub>, 0.2073 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>47</sub>H<sub>84</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 77.47, H 11.54.

Gef. » 77.62, » 11.58.

Verseifungszahl. 0.5674 g Sbst.: 3.15 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 154. Gef. 155.



Das Fett wurde nach der schon bei der Stearolsäure beschriebenen Methode aus Trichlorhydrin und behenolsaurem Natrium durch Erhitzen im Rohr in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 240° während 10 Stunden erhalten. Auf die bekannte Weise gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es glänzend weiße Blättchen vom Schmp. 41°.

0.1780 g Sbst.: 0.5145 g CO<sub>2</sub>, 0.1878 g H<sub>2</sub>O.

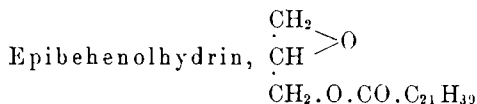
C<sub>69</sub>H<sub>122</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 79.16, H 11.66.

Gef. » 78.80, » 11.72.

Durch Anwendung eines sehr hohen Vakuums gelang es auch, das Trifett nach der Scheijfschen Methode aus Säure und Glycerin zu erhalten, und zwar wurde die Evakuierung auf 1 mm, trotzdem ein kräftiger, getrockneter Luftstrom konstant durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt wurde, durch eine Geryk'sche Ölpumpe bewirkt. Man erhitzte die Substanz 18 Stunden auf 205–210° und erzielte durch die höhere Evakuierung und Temperatur die vollständige Entfernung des gebildeten Reaktionswassers und damit die Bildung des Trifettes, was bei 10 mm Vakuum und kürzerer Einwirkungsdauer nicht möglich war. Das Fett wurde aus absolutem Alkohol, in dem es in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter löslich ist, umkrystallisiert und in weißen Blättchen vom Schmp. 41° erhalten.

Verseifungszahl. 0.5003 g Sbst.: 2.90 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH. — 1.3079 g Sbst.: 7.50 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

$C_{63}H_{122}O_6$ . Ber. 161. Gef. 162.2, 160.6.



Das Fett wurde wie das entsprechende der Stearolsäure durch Erhitzen von behenolsaurem Natrium und Epichlorhydrin im Rohr auf  $180^\circ$  während 8 Stunden gewonnen. Es ist in den gewöhnlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich. Aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, bildet es weiße Blättchen vom Schmp.  $43^\circ$ .

0.1736 g Sbst.: 0.4840 g  $\text{CO}_2$ , 0.1788 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$C_{23}H_{44}O_3$ . Ber. C 76.53, H 11.22.

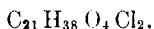
Gef. » 76.04, » 11.44.

Verseifungszahl: 0.3961 g Sbst.: 2.05 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

Ber. 144. Gef. 145.

Die Versuche der Einführung von Chlor- und Bromatomen an die dreifache Bindung der Säurereste der Fette zeigten eine völlige Übereinstimmung mit dem Verhalten der Säuren selbst, die ein Molekül Halogen leicht, das zweite nur bei längerer Einwirkung und unter Zuhilfenahme von Wärme oder Licht aufnehmen. Die im Folgenden gemachten Angaben über Lichteinwirkung beziehen sich allerdings nur auf die relativ schwache Lichtintensität der Wintersonne.

Dichlor-additionsprodukt des Monostearol-glycerins,



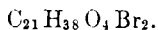
Gleiche Moleküle Monostearolglycerin und Chlor (in schwachem Überschuß) wurden in Chloroformlösung ohne Überträger 2 Tage der Lichteinwirkung ausgesetzt. Zu Anfang geringe Wärmeentwicklung und rasche Entfärbung. Nach der Einwirkung wurde das Chloroform und überschüssige Chlor durch langsames Verdunsten, der Rest schließlich bei  $50^\circ$  im Vakuum entfernt. Das Additionsprodukt stellte ein schweres, helles Öl dar, das in einer Kältemischung wohl konsistenter wurde, aber nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei dem Versuch der Vakuumdestillation zersetzte sich das chlorierte Fett.

0.1866 g Sbst.: 0.1266 g AgCl.

$C_{21}H_{38}O_4Cl_2$ . Ber. Cl 16.50. Gef. Cl 16.61.



## Dibrom-additionsprodukt des Monostearol-glycerins,



Ein Molekül Brom (5 % Überschuß) wurde auf die berechnete Menge Fett in Schwefelkohlenstofflösung 24 Stunden im Sonnenlicht einwirken gelassen. Als Überträger zeigte sich metallisches Eisen als vorteilhaft; mit ähnlichem Erfolg ließ sich auch der Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid verwenden. Nach 24 Stunden war die Lösung fast entfärbt; das Lösungsmittel wurde abgedunstet, der bräunliche Rückstand mit Äther aufgenommen und mehrmals mit stark verdünnter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Broms geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde dann das bromierte Produkt als helles, schweres Öl von angenehm esterartigem Geruch gewonnen, das in der Kälte ebenfalls nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

0.2163 g Sbst.: 0.1593 g AgBr.

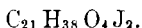
$C_{21}H_{38}O_4Br_2$ . Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.30.

Das entsprechende Hexabromprodukt des Tristearol-glycerins,  $C_{57}H_{98}O_6Br_6$ , läßt sich in gleicher Weise durch Addition in Schwefelkohlenstofflösung gewinnen.

0.2122 g Sbst.: 0.1745 g AgBr.

$C_{57}H_{98}O_6Br_6$ . Ber. Br 35.35. Gef. Br 34.99.

## Dijod-additionsprodukt des Monostearol-glycerins,



Die Jodaddition wurde ebenfalls in Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt, wobei sich als Halogenüberträger Eisenjodür und Aluminiumjodid als vorteilhaft erwiesen. In der Einwirkung auf das Fett zeigte sich das Jod sehr träge. Zur vollständigen Addierung eines Moleküls Jod an das Fett war eine Einwirkung von 4—5 Tagen bei Belichtung nötig. Die Lösung war dann von der ursprünglich violetten Farbe in ein helles Braun übergegangen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieb eine dunkel gefärbte, erstarrende Masse, die sich aus Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefligsäurelösung umkrystallisieren ließ und daraus in schwach gelblichen Aggregaten sich abschied. Der Schmelzpunkt des reinen Produkts lag bei 33°. Bei öfterem Schmelzen erniedrigte sich der Schmelzpunkt ziemlich bedeutend.

0.2539 g Sbst.: 0.1936 g AgJ. — 0.2017 g Sbst.: 0.1560 g AgJ.

$C_{21}H_{38}O_4J_2$ . Ber. J 41.77. Gef. J 41.20, 41.79.

Die jodierten Fette direkt durch Einwirkung des Natriumsalzes des Stearol- bzw. Behenolsäuredijodids auf die Chlorhydrine zu erhalten, gelang nicht, da beim Erhitzen aus den Salzen das Jod vollständig abgespalten wurde.

Tetrabrom-additionsprodukt des Monostearol-glycerins,  
 $C_{21}H_{38}O_4Br_4$ .

Während die Stearolsäure an ihre dreifache Bindung leicht 4 Bromatome addiert, zeigte sich der Glycerinmonoester zur Bromaufnahme bis zur vollständigen Sättigung nur sehr träge. Erst nach einwöchentlicher Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom (10 % Überschuß) auf das Monofett unter Belichtung war die Halogenaufnahme beendet. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibt ein durch den Bromüberschuß dunkel gefärbtes Öl, das sich in der beim Dibromprodukt beschriebenen Weise reinigen läßt. Der Körper zersetzt sich langsam bei längerem Stehen unter Bräunung und Bromausscheidung, noch schneller beim Erwärmen. In starker Kälte läßt er sich nicht zur Erstarrung bringen.

0.1882 g Sbst.: 0.2080 g AgBr.

$C_{21}H_{38}O_4Br_4$ . Ber. Br 47.47. Gef. Br 47.56.

Die Fette der Behenolsäure zeigen sich in ähnlicher Weise befähigt, leicht ein Molekül Halogen auf je einen Säurerest aufzunehmen.

Tetrachlor-additionsprodukt des Dibehenol-glycerins,  
 $C_{47}H_{84}O_5Cl_4$ .

Die Addition gelingt leicht in Chloroformlösung und bei Sonnenlicht. Schweres, zähes, helles Öl.

0.1976 g Sbst.: 0.1344 g AgCl.

$C_{47}H_{84}O_5Cl_4$ . Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.64.

Dibrom-additionsprodukt des Monobehenol-glycerins,  $C_{25}H_{46}O_4Br_2$ .

Aus Schwefelkohlenstofflösung mit metallischem Eisen als Bromüberträger. Helles Öl, in der Kälte nicht erstarrend.

0.1901 g Sbst.: 0.1280 g AgBr. — 0.1765 g Sbst.: 0.1170 g AgBr.

$C_{25}H_{46}O_4Br_2$ . Ber. Br 28.07. Gef. Br 28.64, 28.20.

Jod addiert sich auch an die Behenolfette schwerer als Chlor und Brom; erst nach Verlauf einer Woche war die Addition eines Moleküls Jod an das Monobehenolglycerin bei Belichtung beendet. Bei andauernder Einwirkung und unter Benetzung verschiedener Überträger war es nicht möglich, in der Kälte mehr als ein Molekül Jod an die dreifache Bindung des Fettsäurerestes zu addieren. Dasselbe Resultat findet man auch bei der Jodaddition der Säuren selbst. Die Untersuchung der Einwirkung bei höherer Temperatur steht noch aus.

Dijod-additionsprodukt des Monobehenol-glycerins,  $C_{25}H_{46}O_4J_2$ .

Zähes Öl, in der Kälte erstarrend.

0.2048 g Sbst.: 0.1440 g AgJ.

$C_{25}H_{46}O_4J_2$ . Ber. J 38.25. Gef. J 38.01.

Die Dijod-additionsprodukte der Stearolsäure und Behenolsäure sind bereits von Liebermann und Sachse dargestellt worden, und zwar sowohl in Schwefelkohlenstofflösung als auch beim trocknen Erhitzen der Säuren mit molekularen Mengen Jod, unter jeweiligem Zusatz von etwas Eisenjodür. Auch hier wurde die Beobachtung gemacht, daß die Säuren mit dreifach gebundenem Kohlenstoff nur 1 Molekül Jod aufnehmen, nicht aber auch, wie theoretisch zur vollständigen Sättigung nötig wäre, 2 Moleküle.

Dies Verhalten steht auch in Übereinstimmung mit der von mir beobachteten Einwirkung von Hübl'schem Reagens auf die Stereol- und Behenolsäure, sowie auf die aus ihnen dargestellten Fette. Die gefundenen Jodzahlen entsprachen jedesmal der Aufnahme eines Moleküls Chlorjod für die reinen Säuren oder bei den Fetten für jeden Säurerest. Allerdings wurde auch hierbei die Beobachtung gemacht, entsprechend der langsamen Aufnahme des Jods in Schwefelkohlenstofflösung, daß die v. Hübl-Wallersche Jodlösung ziemlich langsam auf die Säuren und Fette der Stearolsäurereihe einwirkte. Bei reiner Ölsäure ist die Aufnahme eine weit raschere, trotzdem nur eine doppelte Bindung vorliegt. Auf keine Weise war es jedoch möglich, selbst bei Einwirkung eines fünffachen Jodüberschusses, mit Hilfe des Hübl'schen Reagens mehr als ein Molekül Chlorjodid an die dreifache Bindung anzulagern.

Die Ursache dieses Verhaltens scheint in der dreifachen Bindung selbst zu liegen; vielleicht sind die Jodmoleküle zu groß, um sich zu zwei Molekülen in die dreifache Bindung gewissermaßen hineinzuzwängen.

Im Gegensatz hierzu stehen die Fette der der Stearolsäure isomeren Linolsäure-Reihe, die trocknenden Öle, die mit ihren besonders hohen Jodzahlen (Leinöl z. B. 158, Linolsäure 181) den Beweis liefern, daß aus der Hübl'schen Jodlösung für jeden Säurerest 2 Moleküle Chlorjod aufgenommen werden. Die Linolsäure unterscheidet sich in der Konstitution dadurch von der Stearolsäure, daß sie zwei doppelte Bindungen enthält, die sich nach Ulzer und Klimont<sup>1)</sup> auf Grund der Oxydierbarkeit zu Azelainsäure zwischen dem 9. und 10. und zwischen dem 10. und 11. Kohlenstoffatom befinden sollen.

Schon v. Hübl<sup>2)</sup> schreibt in seiner bekannten Abhandlung: »Da im allgemeinen mit der Jodzahl die Trocknungsfähigkeit der Öle zunimmt, so ist es wahrscheinlich, daß die vermehrte Jodabsorption von Gliedern aus der Reihe der Linolsäure stammt«, und ferner: »die al-

<sup>1)</sup> Chemie der Fette, S. 107, Berlin 1906.

<sup>2)</sup> Dinglers Polytechn. Journ. **253**, 251 [1884].

koholische Quecksilberchlorid-Jod-Lösung dürfte auch ein in der synthetischen Chemie brauchbares Reagens sein, indem es die Zahl der Doppelbindungen leicht festzustellen gestattet.

Unter Verwendung der von Waller<sup>1)</sup> modifizierten Hübl'schen Jodlösung habe ich bei 24-stündiger Einwirkung die folgenden Jodzahlen erhalten (1 ccm der Thiosulfatlösung entspricht dabei 0.01266 g J):

|                               | Formel             | Angew.<br>Menge | Thiosulfat<br>ccm | Jodzahl |       |
|-------------------------------|--------------------|-----------------|-------------------|---------|-------|
|                               |                    |                 |                   | Gef.    | Ber.  |
| Olsäure . . . . .             | $C_{18}H_{34}O_2$  | 0.6606          | 47.07             | 90.2    | 90.07 |
| Stearolsäure . . . . .        | $C_{18}H_{32}O_2$  | 0.5067          | 36.50             | 91.19   | 90.71 |
| Beheno.säure . . . . .        | $C_{22}H_{40}O_2$  | 0.4967          | 29.30             | 74.7    | 75.6  |
| Monostearolglycerin . . . . . | $C_{21}H_{38}O_4$  | 0.4335          | 24.48             | 71.49   | 71.75 |
| Distearolglycerin . . . . .   | $C_{39}H_{68}O_5$  | 0.4522          | 29.40             | 82.31   | 82.47 |
| Tristearolglycerin . . . . .  | $C_{57}H_{98}O_5$  | 0.4721          | 32.20             | 86.35   | 86.8  |
| Epistearolglycerin . . . . .  | $C_{21}H_{36}O_3$  | 0.3627          | 21.70             | 75.74   | 75.6  |
| Monobehenolglycerin . . . . . | $C_{25}H_{46}O_4$  | 0.3926          | 19.10             | 61.6    | 61.95 |
| Dibehenolglycerin . . . . .   | $C_{47}H_{84}O_5$  | 0.3900          | 21.23             | 68.92   | 69.78 |
| Tribehenolglycerin . . . . .  | $C_{69}H_{122}O_6$ | 0.3162          | 18.30             | 73.2    | 72.9  |
| Epibehenolglycerin . . . . .  | $C_{25}H_{44}O_3$  | 0.4126          | 20.96             | 64.31   | 64.8  |

Die oben berechneten Jodzahlen bedeuten je ein Molekül Jod für jeden in der betreffenden Verbindung befindlichen Säurerest.

Zum Zweck der Isolierung und Reindarstellung der Chlorjod-Verbindungen wurde nach der Bestimmung der Jodzahl, z. B. von Tribehenolglycerin, nachdem also alles vom Fett nicht addierte Halogen durch Natriumthiosulfat gebunden war, die Chloroformschicht, in welcher sich nur das halogenierte Fett befand, im Scheidetrichter von der oberen wäßrig-alkoholischen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, durch entwässertes Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet. Der Rückstand wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Äther-Alkohol gereinigt und als ein schweres, helles, in der Kälte erstarrendes Öl gewonnen. Bei längerem Stehen am Licht spaltet das Chlorjod-Additionsprodukt unter Bräunung geringe Jodmengen ab, eine Eigenschaft, die auch von Holde<sup>2)</sup> bei derartigen Substanzen beobachtet wurde. In dem so gereinigten Produkt wurde nun eine Bestimmung der Gesamthalogenmenge ausgeführt und aus dem erhaltenen Chlorsilber-Jodsilber-Gemisch die Menge der einzelnen Halogene entweder durch Ausziehen des Gemisches mit warmem Ammoniak und Wägung des ungelöst gebliebenen Jodsilbers oder durch Überführung der gemischten Silberhalogenide in Chlorsilber durch Erhitzen im Chlorstrom bestimmt.

<sup>1)</sup> Chemiker-Ztg. 1895, 1786 und 1831.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 4303 [1902].

Die analysierte Verbindung ist als Tris-chlorjod-Additionsprodukt des Tribehenol-glycerins zu bezeichnen.

0.1795 g Sbst.: 0.0816 g AgJ, 0.0503 g AgCl.

$C_{69}H_{122}O_6J_3Cl_3$ . Ber. J 24.80, Cl 6.85.

Gef. » 24.57, » 6.86.

Bis-chlorjod-Additionsprodukt des Dibehehol-glycerins.

Eine Untersuchung des Additionsprodukts des Dibeheholglycerins ergab das entsprechende Resultat:

0.1743 g Sbst.: 0.0777 g AgJ, 0.0465 g AgCl. — 0.1871 g Sbst.: 0.0831 g AgJ, 0.0508 g AgCl.

$C_{47}H_{84}O_5J_2Cl_2$ . Ber. J 24.15, Cl 6.65.

Gef. » 24.10, 24.01, » 6.54, 6.63.

Durch alkoholisches Kali wird beim Erwärmen aus den Chlor-Additionsprodukten — natürlich unter Verseifung der Fette — der größte Teil der Halogene abgespalten.

Henriques und Künne<sup>1)</sup> fanden bei einer derartigen Untersuchung, daß beim Chlorjod-oleodistearin so gut wie alles Jod, dagegen nur ein Drittel des Chlors eliminiert wurde.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 355. Otto Rosenheim: Notiz zur Geschichte der optischen Aktivität des Tannins.

(Eingegangen am 12. Juni 1909.)

Die Entdeckung der optischen Aktivität des Tannins wird allgemein F. Flawitzky (1890) zugeschrieben<sup>2)</sup>. Unabhängig von ihm wurde sie von Günther (1895) wiederentdeckt. Die Priorität Flawitzkys wurde von P. Walden besonders hervorgehoben. Die Frage nach der Konstitution des Tannins wurde durch diese Beobachtung, die bald von verschiedenen Seiten bestätigt wurde<sup>3)</sup>, wieder aufgerollt, da die Abwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms die von Schiff vorgeschlagene Auffassung des Tannins als Digallussäure unhaltbar macht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 390 [1899].

<sup>2)</sup> P. Walden, diese Berichte **31**, 3167 [1898]; S. J. Lloyd, Chem. News **97**, 133 [1908]; L. F. Iljin, diese Berichte **42**, 1731 [1909].

<sup>3)</sup> Schiff, Chem.-Ztg. **19**, 1680 [1895]; P. Walden, diese Berichte **30**, 151 [1897]; O. Rosenheim und Ph. Schidrowitz, Journ. Chem. Soc. **73**, 878, 885 [1898].