

gebracht, wobei die Reaktionsmasse vor Feuchtigkeit geschützt wurde. Nach dem Erkalten wurde trockne Kohlensäure eingeleitet, dann das Rohr zugeschmolzen und 20 Stunden lang auf 200–210° erhitzt. Es war dann eine durchscheinende feste Masse von bräunlicher Farbe entstanden. Die Zersetzung ergab 4.5 g Aminosäure, die, einige Male aus Wasser umkristallisiert, den konstanten Schmp. 195° (Capillarröhrchen) zeigte und aus *p*-Äthylmethylamino-benzoesäure bestand, wie die Analysen bestätigten.

0.1607 g Sbst.: 0.3957 g CO₂, 0.1047 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 754 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.98, H 7.31, N 7.84.
Gef. » 67.15, » 6.71, » 7.51.

Hier wie bei allen vorhergehenden Versuchen trat eine beträchtliche blaue Fluorescenz der Lösungen der Reaktionsmasse auf, was auf Vorhandensein von *o*-Aminosäure schließen ließ. Doch gelang es uns erst später, solche Säuren wirklich nachzuweisen und zu isolieren. Wir werden darüber noch berichten.

Als Nebenprodukte entstehen, wie bereits erwähnt, in den meisten Fällen Harnstoffe in größerer oder geringerer Menge. Die Entstehung derselben ist im ersten Teil der Arbeit besprochen.

545. Ad. Grün und A. von Skopnik: Synthese der dreifach-gemischten Glyceride.

[3. Mitteilung über die Synthese der Fette.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Bekanntlich wurden die Fette lange Zeit für Gemische von sogenannten einfachen Triglyceriden gehalten, und das Problem ihrer Synthese galt als gelöst, nachdem Berthelot¹⁾ die Darstellung der Verbindungen des Typus C₃H₅(O.CO.R)₃ gezeigt hatte.

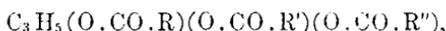
In neuerer Zeit wurde aber festgestellt, daß in der Natur neben diesen einfachen auch »gemischte Glyceride« vorkommen und zwar sowohl Triglyceride mit zwei, als auch mit drei verschiedenen Acylen,

¹⁾ Chimie org. fondée sur la synthèse, Bd. II

wie z. B. Oleodistearin¹⁾, Palmitodistearin²⁾, Oleopalmitostearin³⁾, Oleobutyropalmitin⁴⁾ und andere mehr.

Mit dieser Erkenntnis waren der Fettsynthese neue Aufgaben gestellt, von denen bis jetzt nur die Darstellung der sogenannten zweifach-gemischten Triglyceride, $C_3H_5(O.CO.R)(O.CO.R')_2$, ausgeführt wurde⁵⁾.

Wir haben nunmehr auch für die Synthese der komplizierteren Verbindungen mit drei verschiedenen Fettsäureradikalen,



eine allgemein anwendbare Methode ausgearbeitet, indem wir, vom Glycerin- α -monochlorhydrin ausgehend, in diesem die primäre Hydroxylgruppe, das Chloratom und zuletzt das sekundäre Hydroxyl nach einander durch die Radikale verschiedener Fettsäuren substituierten.

Bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen Laurinsäurechlorid auf α -Chlorhydrin (I, S. 3753) entstand ausschließlich α -Lauro- α' -chlorhydrin (II).

Der Konstitutionsnachweis erfolgte durch Ersatz des Chloratoms durch Hydroxyl, wobei α -Monolaurin (III) gebildet wurde. Dieses Monoglycerid unterscheidet sich vom isomeren β -Monolaurin⁶⁾, $(CH_2.OH)_2CH.O.CO.C_{11}H_{23}$, sowohl physikalisch — der Schmelzpunkt der symmetrischen Verbindung liegt, wie zu erwarten war, höher — als auch in chemischer Beziehung, durch die Unfähigkeit mit Phenylisocyanat ein Urethan zu bilden. (Statt dessen bildet sich, auch bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit immer Diphenylharnstoff, was vielleicht durch die Abspaltung von Wasser aus den benachbarten Hydroxylgruppen des α -Monolaurins erklärt werden kann. Darüber sollen besondere Versuche informieren).

Die Konstitution des Laurochlorhydrins als der α,α' -Verbindung, sollte auch noch auf einem zweiten Wege bewiesen werden, durch Überführung in Lauro- α,β -dichlorhydrin (IV) und Identifizierung der alkoholischen Komponente dieses Esters mit α,β -Dichlorhydrin.

¹⁾ Heise, Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **12**, 540 [1896]; **13**, 306 [1897] Fritzweiler, ib. **18**, 371 [1902].

²⁾ Holde, diese Berichte **34**, 2402 [1901]. Kreis und Hafner, diese Berichte **36**, 2766 [1903].

³⁾ Klimont, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Kl. 110 Abteilg. 2. Dez. 1901.

⁴⁾ Blyth und Robertson, Chem.-Ztg. **13**, 128 [1889].

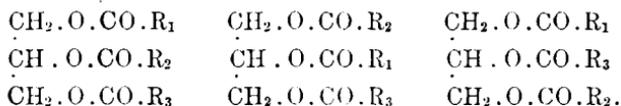
⁵⁾ Guth, Zeitschr. f. Biologie **44** (N. F. **26**) 1, 85 [1902]; Krafft, diese Berichte **36**, 4339 [1903]; Grün, diese Berichte **38**, 2284 [1905].

⁶⁾ Aus einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung. Gr.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor ging nur bei energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid vollkommen vonstatten, woraus schon auf deren β -Stellung zu schließen ist, da primäre Alkohole, einschließlich der α, β -Diglyceride, schon durch Thionylchlorid leicht quantitativ in Chloride verwandelt werden. Die durch Abspaltung des Laurinsäurerestes aus dem so erhaltenen Laurodichlorhydrin dargestellte Verbindung war von α, α -Dichlorhydrin verschieden, konnte aber andererseits nicht mit α, β -Dichlorhydrin identifiziert werden, weil sich die Substanz bei der Destillation selbst unter Drucken von 1—2 mm, stark zersetzte.

Hingegen verlief die eigentliche Triglyceridsynthese ohne nennenswerte Schwierigkeit. Durch Einwirkung von myristinsäurem Kalium auf das Laurochlorhydrin entstand α -Lauro- α' -myristin (V), und dieses »gemischte Diglycerid« gab mit Stearinsäurechlorid glatt das α -Lauro- β -stearo- α' -myristin (VI).

Die Theorie läßt voraussehen, daß dreifach-gemischte Triglyceride in drei isomeren Formen auftreten müssen.



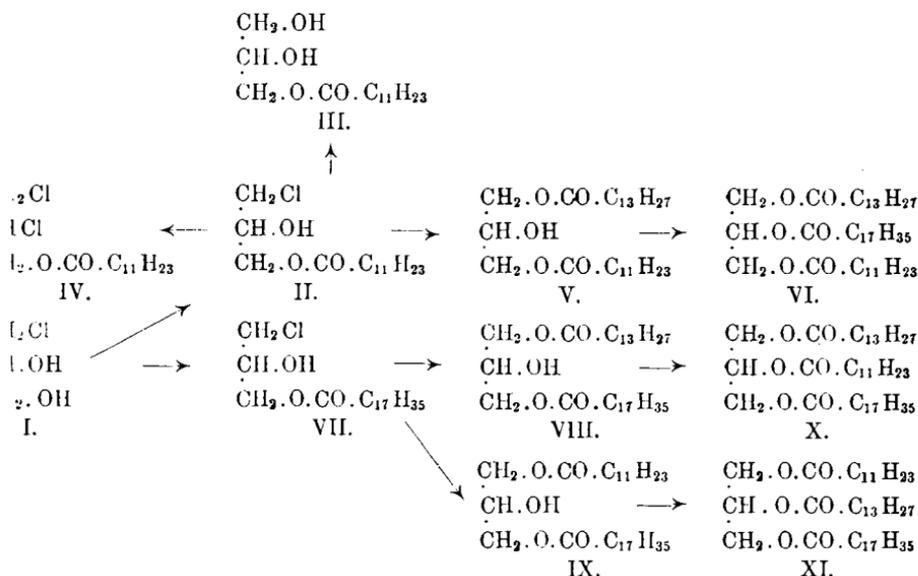
Wir haben daher die beiden Isomeren des Lauro-stearo-myristins dargestellt; nach der gleichen Methode, aber natürlich unter entsprechender Variierung der Reihenfolge, nach der die einzelnen Acyle eingeführt wurden. Das analog dem Laurinsäureester dargestellte α -Stearo- α' -chlorhydrin (VII), setzte sich mit myristinsäurem Kalium zu α -Stearo- α' -myristin (VIII), mit Kaliumlaurinat zu α -Stearo- α' -laurin (IX) um.

Die beiden Diglyceride gaben bei der Behandlung mit Laurinsäurechlorid, bzw. Myristinsäurechlorid, Stearo-lauro-myristin (X) und Stearo-myristo-laurin (XI). Die drei Isomeren zeigen selbstverständlich in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung, sind aber durch die Schmelzpunkte (z. T. auch durch Krystallisationsvermögen) genügend unterschieden, um eine eventuelle Identität auszuschließen. Zur weiteren Differenzierung sollen noch andere physikalische Konstanten bestimmt werden.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die Methode auf alle Säuren in beliebiger Kombination angewendet werden kann. Die Fettsynthese darf daher als im Prinzip erledigt gelten. Sollte es sich aber erweisen, daß in den natürlichen Fetten auch optisch-aktive Glyceride vorkommen, worauf einige Anzeichen hindeuten, so sind die einzelnen Darstellungen mit aktivem Chlor-

hydrin zu wiederholen oder noch die Spaltungen auszuführen. Diesbezügliche Versuche sind eingeleitet.

Die genetischen Beziehungen der dargestellten Glyceride sind in der folgenden Tabelle veranschaulicht.



Experimentelles.

α -Lauro- α' -chlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

Das als Ausgangsprodukt verwendete α -Chlorhydrin wurde zuerst durch Vakuumdestillation rektifiziert; es destillierte unter 18 mm Druck bei 130—131° ohne Vorlauf und Rückstand, war also vollkommen rein. Je 4.4 g wurden mit der äquimolekularen Menge von 10 g Laurinsäurechlorid versetzt, die Reaktion durch Anwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet und durch zeitweiliges Eintauchen in heißes Wasser zu Ende geführt.

Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur ein leichtflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das sich aus niedrigsiedendem Ligroin bei etwa -10° in feinen, weißen Kryställchen abscheidet. In den gebräuchlichen organischen Solvenzien löst es sich sehr leicht und hält das Lösungsmittel so hartnäckig fest, daß vor der Analyse jeweils bis zur Gewichtskonstanz

auf 80° erwärmt werden mußte, wobei Abnahmen bis zu 10% des Gewichts konstatiert wurden.

0.6411 g Sbst.: 1.4410 g CO₂, 0.5680 g H₂O. — 0.3982 g Sbst.: 0.1997 g AgCl.

C₁₅H₂₉O₃Cl. Ber. C 61.50, H 9.98, Cl 12.11.
Gef. » 61.34, » 9.92, » 12.37.

α' -Lauro- α, β -dichlorhydrin, CH₂Cl.CHCl.CH₂.O.CO.C₁₁H₂₃.

5 g trockenes Laurochlorhydrin wurden mit der gleichen Menge Thionylchlorid zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, worauf der Überschuß des Chlorierungsmittels weggekocht, das Reaktionsprodukt zur neutralen Reaktion gewaschen und getrocknet wurde. Die Analyse ergab nur 14.74% Chlor, statt berechneter 22.79% (0.4735 g Sbst.: 0.2823 g AgCl), deshalb wurde das Präparat nochmals mit der gleichen Menge Thionylchlorid behandelt, wodurch jedoch der Chlorgehalt nur auf 15.52% stieg (0.4330 g Sbst.: 0.6898 g AgCl).

Ein günstiges Resultat wurde endlich erzielt, als 12 g Laurochlorhydrin in 7 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid 10 Stunden im Wasserstoffstrom zum Sieden der Lösung erhitzt wurden, worauf Lösungsmittel, Chlorwasserstoff und Phosphorsäure entfernt und das Reaktionsprodukt nach der Reinigung mit Tierkohle erst in Äther mit Natriumsulfat, dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet wurde.

0.5959 g Sbst.: 0.5653 g AgCl.

C₁₅H₂₈O₂Cl₂. Ber. Cl 22.78. Gef. Cl 23.40.

Die Substanz ist eine hellgelbe, relativ leicht bewegliche Flüssigkeit, in Äther und Ligroin leicht löslich. Die Verseifung zum Dichlorhydrin erfolgte unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, um eine gleichzeitige Abspaltung von Chlor zu verhindern.

Ungefähr 5 g wurden in der genau berechneten Menge $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge durch schwaches Anwärmen gelöst, der Alkohol bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure im Vakuum entfernt, der Rückstand mit scharf getrocknetem Chlorcalcium verrieben und mit absolutem Äther extrahiert. Bei der Destillation des durch Abdunsten des Äthers erhaltenen Reaktionsprodukts begann dasselbe bei 170° und 12 mm unter Zersetzung zu sieden, während reines α, α' -Dichlorhydrin bei 68—69° überging.

Ein zweites Präparat, in gleicher Weise dargestellt und wie das erste vollkommen frei von Laurinsäure erhalten, ging bei 2 mm Druck von 125—150° unter Zersetzung über, während α, α' -Dichlorhydrin unter gleichem Druck den scharfen Sdp. 47° zeigte.

α -Monolaurin, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung übertrugen wir das bei der Synthese unsymmetrischer Diglyceride¹⁾ bewährte Verfahren der Eliminierung von Halogen mit Silbernitrit auf das Lauro- α -chlorhydrin.

Gleiche Gewichtsmengen beider Körper wurden mit ausgeglühtem Quarzsand zu einem steifen Brei verrieben, der unter konstantem Durchleiten von trockenem Wasserstoff 9 Stunden lang auf 120° erwärmt wurde. Dann wurden die ätherlöslichen Teile des Reaktionsgemisches warm extrahiert und das ätherische Filtrat mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt. Die nach kurzem Stehen abgeschiedenen Krystalle waren nach mehrmaligem Umfällen (aus Äther mit Ligroin), Krystallisieren und Waschen frei von Chlor und Stickstoff, analysenrein.

0.1621 g Sbst.: 0.3867 g CO_2 , 0.1626 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 65.03, H 11.02.

Gef. » 65.06, » 11.21.

Das Monolaurin bildet feine, glänzendweiße Blättchen, die sich in Äther und warmem Ligroin leicht, in Alkohol schwerer lösen.

Die Krystalle schmelzen bei 52°, der erstarrte Schmelzfluß schon bei 40–41°. β -Monolaurin aus β -Lauro- α, α' -dichlorhydrin dargestellt, zeigt hingegen den Schmp. 58.5°.

Das α -Monolaurin ließ sich nicht durch Phenylisocyanat in ein Phenylurethan verwandeln, dagegen geht die analoge Reaktion beim Isomeren leicht vonstatten.

Phenylcarbaminsäureester des β -Monolaurins,

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{23})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

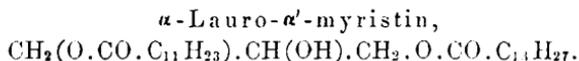
1 g des Monoglycerids wurden mit 0.5 g Phenylisocyanat 10 Min. auf 110–120° erwärmt. Das dickflüssige Reaktionsgemisch erstarrte nach zweitägigem Lagern zu einer harten Masse, aus der, nach dem Krystallisieren aus Benzol und Essigester, das Reaktionsprodukt mit Ligroin herausgelöst wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisieren und Waschen mit eiskaltem Ligroin erschien das Präparat rein in Form harter, schneeweißer Krystalle, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin schwer lösen und bei 73–74° schmelzen. Zur Analyse wurde über Paraffinöl und Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

0.2284 g Sbst.: 0.5578 g CO_2 , 0.1773 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 67.12, H 8.97.

Gef. » 66.61, » 8.68.

¹⁾ Grün u. Theimer, diese Berichte **40**, 1792 [1907].

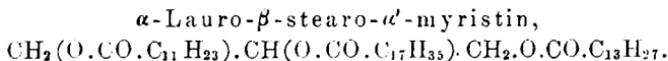


Das gemischte Diglycerid bildet sich beim Erhitzen von α -Lauro- α' -chlorhydrin mit Kaliummyristinat auf 140°. Das Kaliumsalz wird vorher bei der gleichen Temperatur scharf getrocknet und im geringen Überschuß (auf 6 g Chlorhydrinester 7 g statt berechneter 5.5) angewendet. Man läßt die Reaktion am besten im Wasserstoffstrom etwa 10–12 Stunden lang vor sich gehen, extrahiert mit absolutem Äther und filtriert vom Chlorkalium und ein wenig unverbrauchter Seife. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erstarrte das Reaktionsprodukt gallertig; es konnte erst nach vielen vergeblichen Versuchen aus sehr verdünnten Ligroin-Äther-Lösungen unter 0° in gut ausgebildeten Krystallen rein erhalten werden.

Das Lauromyristin bildet sehr kleine, aber glänzendweiße Krystalle, die sich in allen Fettlösungsmitteln leicht lösen. Es schmilzt bei 40–42°, nach dem Erstarren wieder erwärmt, bei 34–35°.

0.1567 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.1614 g H₂O.

C₂₉H₅₆O₅. Ber. C 71.84, H 11.65.
Gef. » 72.23, » 11.52.



α -Lauro- α' -myristin wird mit der berechneten Menge Stearinsäurechlorid eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsprodukt längere Zeit über feuchte Kalistangen gestellt und dann in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen. Hierauf fällt man das Triglycerid mit Alkohol, reinigt durch zweistündiges Kochen der benzolischen Lösung mit Tierkohle und krystallisiert bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Alkohol-Äther, am besten in der Weise, daß die absolut trockne Ätherlösung mit gerade soviel Alkohol versetzt wird, daß noch keine Fällung entsteht, dann der Äther sehr langsam bei höchstens 0° über Schwefelsäure abdunstet, wobei in gleichem Maße die Abscheidung der Krystallflocken erfolgt. Man erhält so aus 4 g Lauromyristin 2.8 g der Verbindung in ganz weißen, sehr weichen Kryställchen, die in Äther, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff spielend leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich sind.

Die aus Lösungsmitteln krystallisierte Substanz schmilzt bei 37–38°, die aus dem Schmelzfluß erstarrte bei 35°.

0.3016 g Sbst.: 0.8261 g CO₂, 0.3272 g H₂O.

C₄₇H₉₀O₆. Ber. C 75.13, H 12.08.
Gef. » 74.70, » 12.13.

α -Stearo- α' -chlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

15 g Stearinsäurechlorid werden mit 6 g rektifiziertem α -Chlorhydrin (ber. 5.4 g) überschichtet, nach kurzem Anwärmen über feuchtes Kaliumhydroxyd gestellt und nach dem Erlahmen der Chlorwasserstoff-Entwicklung noch eine Stunde auf 100° erwärmt. Man wäscht ein wenig gelöst bleibenden Chlorwasserstoff mit Wasser aus, entfernt aber die Stearinsäure nicht durch Waschen mit Soda- oder Bicarbonatlösung, weil sich dabei eine sehr dauerhafte Emulsion bildet. Zur Reinigung kocht man die benzolische Lösung des Rohproduktes mit Tierkohle, fällt das Filtrat mit Ligroin und krystallisiert aus Äther-Ligroin, bis man ein chlorfreies Präparat von konstantem Schmelzpunkt erhält. Die Ausbeute betrug 11 g weißer, körniger Krystalle, die in Benzol, Äther und in warmem Ligroin am leichtesten löslich sind und beim Auskrystallisieren ca. $\frac{1}{2}\%$ des Lösungsmittels einschließen. Sie schmelzen bei $48-49^\circ$, nach dem Erstarren wieder erwärmt, bei $39-40^\circ$.

0.2845 g Sbst.: 0.7006 g CO_2 , 0.2848 g H_2O . -- 0.3460 g Sbst.: 0.1307 g AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. C 66.88, H 11.2, Cl 9.41.
Gef. » 67.16, » 11.0, » 9.34.

α -Stearo- α' -laurin, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

Erhitzt man α -Stearo- α' -chlorhydrin mit einem Überschuß von scharf getrocknetem Kaliumlaurinat 10 Stunden auf 120° (Wasserstoff-Atmosphäre), so erhält man das Diglycerid als klare Schmelze, von der man den größeren Teil durch bloßes Dekantieren, den Rest durch Extrahieren der zurückbleibenden feinkörnigen Kalisalze mit absolutem Äther isoliert. Der Äther wird abgetrieben, das Rohprodukt in Benzol aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und aus dem Filtrat mit Ligroin gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin in der Kälte erhält man die Substanz in dichten, körnigen, weißen Krystallen, in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in kaltem Ligroin und Alkohol schwer löslich. Schmp. $52-53^\circ$, nach dem Erstarren: 45° .

0.3591 g Sbst.: 0.9615 g CO_2 , 0.3811 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{64}\text{O}_5$. Ber. C 73.26, H 11.94.
Gef. » 73.02, » 11.87.

α -Stearo- β -myristo- α' -laurin,

$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$.

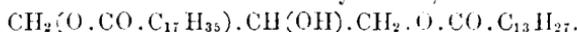
Die Darstellung ist analog der des Laurostearomyristins. Man erwärmt je 5 g Stearolaurin mit 2.3 g Myristinsäurechlorid 1 Stunde

auf 100°, entfernt den noch gelöst bleibenden Chlorwasserstoff über Kaliumhydroxyd und durch Waschen mit Wasser, trocknet und krystallisiert häufig aus Äther und Ligroin in der Kältemischung um.

Das Triglycerid bildet mattweiße, weiche Krystallkörner. Die Löslichkeit ist die gleiche wie die des Isomeren, der Schmelzpunkt liegt aber um 11° höher, bei 48—49° (nach dem Erstarren 44—45°). Bei längerem Lagern sinkt er auf 46°.

0.2186 g Sbst.: 0.6011 g CO₂, 0.2306 g H₂O.
 C₄₇H₉₀O₆. Ber. C 75.13, N 12.08.
 Gef. » 75.00, » 11.80.

α-Stearo-*α'*-myristin,



10 g Stearochlorhydrin werden mit 9 g myristinsaurem Kalium innig gemengt und unter Durchleiten von Wasserstoff auf 140° erhitzt. Nach 10 Stunden ist die Reaktion beendet und aus dem flüssigen Kolbeninhalt reichlich Chlorkalium abgeschieden. Man dekantiert die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, extrahiert den Rest, filtriert die vereinigten Anteile und krystallisiert bis zur Schmelzpunktskonstanz (viermal geüßt) aus Äther-Ligroin um.

Die Verbindung wird in guter Ausbeute in reinweißen, körnigen Krystallen erhalten; sie zeigt die für Diglyceride charakteristische Löslichkeit, erweicht bei 47° und schmilzt bei 52—53°, nach dem Erstarren wieder erwärmt, bei 44°, also fast gleich mit Stearolaurin.

0.2327 g Sbst.: 0.6307 g CO₂, 0.2600 g H₂O.
 C₃₅H₆₈O₅. Ber. C 73.87, H 12.06.
 Gef. » 73.92, » 12.49.

α-Stearo-*β*-laurο-*α'*-myristin,



Auf das vorstehend beschriebene Diglycerid läßt man die berechnete Menge Laurinsäurechlorid (z. B. 1.9 g auf 5 g) bei 100° einwirken. Die Veresterung dauert in diesem Falle fast 3 Stunden. Darauf trennt man wieder die ätherlöslichen Teile des Reaktionsgemisches ab, fraktioniert von ein wenig unverändertem Diglycerid aus Ligroin und reinigt weiter durch Umkrystallisieren aus Mischungen verschiedener Solvenzien, was, wie bei den anderen gemischten Glyceriden, einigermaßen mühsam und langwierig ist. Die Krystalle sind nur undeutlich, weich und gelbstichig-weiß, in den meisten gebräuchlichen Medien leicht löslich, in Alkohol, wie beinahe alle Triglyceride, fast gar nicht. Zur Analyse muß, wie bei den übrigen Verbindungen, bis zur Gewichtskonstanz auf 80° erwärmt werden, da Lösungsmittel hartnäckig festgehalten werden.

0.3191 g Subst.: 0.8744 g CO₂, 0.3391 g H₂O.

C₄₇H₉₀O₆. Ber. C 75.13, H 12.08.

Gef. » 74.73, » 11.88.

Die frisch umkrystallisierte Substanz schmilzt ziemlich scharf bei 42°, die aus dem Schmelzfluß erstarrte schon bei 32°; die Depression ist also erheblicher als bei den Isomeren, wo sie 2—3° beträgt.

Die Mischproben aus den isomeren Triglyceriden schmelzen ziemlich unscharf:

	Aus der Lösung krystallisiert	Aus dem Schmelzfluß erstarrt
Stearolauromyristin } + Laurostearomyristin } . . .	39°	33°
Laurostearomyristin } + Stearomyristolaurin } . . .	42°	39°
Stearolauromyristin } + Stearomyristolaurin } . . .	45°	36°
Stearolauromyristin } Laurostearomyristin } Stearomyristolaurin } . . .	39—41°	37°

Die Schmelzpunkte der Mischproben liegen in keinem Fall unter, sondern immer zwischen denen der einzelnen Komponenten, wie dies auch bei den meisten isomeren Paaren von »zweifach gemischten« Triglyceriden beobachtet wurde.

Zürich. Chemisches Universitätslaboratorium.

546. Ad. Grün: Über einige Umwandlungen der Ricinolsäure.

(Eingegangen am 4. Oktober 1909.)

Das letzte Heft dieser Berichte¹⁾ enthält eine Abhandlung von B. F. Chonowsky: »Über einige Umwandlungen der Ricinolsäure«, in welcher der Autor auch Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinolsäure mitteilt. Nach diesen wären die Produkte der Reaktion »nichts anderes, wie zwei isomere Glycidsäuren, welchen etwas Dioxystearinsäure beigemischt ist«. Von der Dioxystearinsäure wird weiter ausgesagt, daß sie in drei Fraktionen mit den Schmp. 73—74°, 108—109° und 115—116° zerlegt wurde.

¹⁾ Heft 13, S. 3339.