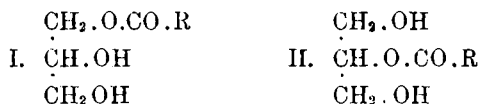


205. Ad. Grün: **Synthese der symmetrischen Monoglyceride.**

[Vorläufige Mitteilung.]

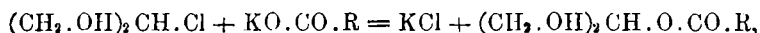
(Eingegangen am 18. April 1910.)

Die Theorie läßt voraussehen, daß zwei Reihen strukturisomerer Monoglyceride bestehen, die unsymmetrischen α -Monoglyceride (I) und die symmetrischen β -Verbindungen (II).

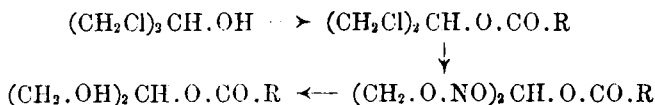


Bis jetzt sind nur Glieder der ersten Reihe bekannt; sie wurden von Krafft ¹⁾ und von Guth ²⁾ synthetisiert.

Ich habe nun die Darstellung der β -Monoglyceride in Angriff genommen, da diese Verbindungen einerseits physikochemisch — zum Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten isomerer Glyceride — einiges Interesse erwecken, und weil sie ferner als Abbauprodukte von Di- und Triglyceriden in Betracht kommen ³⁾. Die β -Monoglyceride ließen sich wohl aus β -Monochlorhydrin durch Umsetzung mit fettsauren Salzen darstellen:



ich zog es jedoch vor, zuerst vom leichter zugänglichen α, α' -Dichlorhydrin (1.3-Dichlorpropanol-2) auszugehen. Dieser sekundäre Alkohol läßt sich leicht fast quantitativ esterifizieren. Ersetzt man in seinen Estern, $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH.O.CO.R}$, die Chloratome durch Hydroxylgruppen, so entstehen die gesuchten Glycerinderivate. Zur praktischen Durchführung dieser Substitution wurde eine Reaktion benutzt, die ich bereits mehrfach bei der Eliminierung von fest gebundenem Halogen aus organischen Verbindungen erprobte, die Einwirkung von Silbernitrit auf die Chlorkörper ⁴⁾. Es bilden sich sehr labile Nitrite, die ihre Salpetrigsäurereste schon durch Spuren von Säuren oder selbst Wasser abspalten und dabei in die korrespondierenden Hydroxylverbindungen übergehen:



¹⁾ Diese Berichte 36, 4339 [1903].

²⁾ Ztschr. für Biol. 44, N. F. 26, I, 78; Chem. Zentralbl. 1903, I, 133.

³⁾ Vergl. Grün und Theimer, diese Berichte 40, 1793 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 1795 [1907]; 42, 3748 [1909].

Die in der Literatur bereits verzeichneten Dichlorhydrinester, β -Acetodichlorhydrin ¹⁾ und Benzodichlorhydrin ²⁾, gaben bei der Silbernitrit-Reaktion nur ungenügende Ausbeuten, während mit neu dargestellten Estern der höheren Fettsäuren günstige Resultate erzielt wurden.

Experimentelles.

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

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt am leichtesten mit Hilfe des Säurechlorids, analog der Darstellung von Acetodichlorhydrin nach Henry ³⁾. Ein Kölbchen, in dessen Hals ein Aufsatz eingeschliffen ist, der zwei Röhrchen zur Gasleitung und einen kleinen Tropftrichter trägt, wird mit 9 g Dichlorhydrin beschickt, worauf man 13 g Laurinsäurechlorid (weniger als die berechnete Menge) zutropfen läßt. Die Reaktion wird durch Eintauchen in warmes Wasser eingeleitet, der entbundene Chlorwasserstoff durch einen trocknen Luftstrom entfernt. Nach Beendigung der Salzsäuregas-Entwicklung erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und nimmt dann die homogen gewordene Masse in Äther auf. Das überschüssige Dichlorhydrin wird durch Waschen mit Wasser, eine geringe Menge freier Laurinsäure durch Schütteln mit Bicarbonatlösung entfernt. Nach dem Abdestillieren des Äthers aus der mit geschmolzenem Natriumsulfat getrockneten Lösung hinterbleibt die reine Substanz als gelbes, leichtflüssiges Öl von neutraler Reaktion, das sich in den gebräuchlichen Solvenzien leicht löst.

0.2018 g Sbst.: 0.4254 g CO_2 , 0.1591 g H_2O . — 0.2121 g Sbst.: 0.1965 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 57.83, H 9.08, Cl 22.80.
Gef. » 57.49, » 8.75, » 22.91.

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

Je 10 g Laurodichlorhydrin werden, mit der gleichen Gewichtsmenge Silbernitrit (ungefähr 2 Mol.) innig gemengt, 12 Stunden unter Überleiten von Wasserstoff im Metallbad auf ca. 120° erhitzt.

Hierauf extrahiert man mit heißem Äther, eventuell auch mit Chloroform, versetzt die Auszüge mit einigen Tropfen alkoholischer

¹⁾ Berthelot und Luca, Ann. chim. phys. [3] 52, 459; Truchot, Ann. d. Chem. 138, 297.

²⁾ Truchot, loc. cit.; Fritsch, diese Berichte 24, 777 [1891].

³⁾ Diese Berichte 4, 704 [1871].

Salzsäure, um Spuren von Silber abzuschneiden, und fällt die eingeeengte Lösung mit Ligroin. Es resultieren etwa $2\frac{1}{2}$ g ziemlich reiner Substanz; aus den Mutterlaugen scheidet sich noch eine geringere Menge ab, so daß die Ausbeute ungefähr 30% beträgt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin oder Schwefelkohlenstoff erhält man die Verbindung rein, absolut chlorfrei, in weißen, seidenglänzenden Nadelchen. Die Krystalle sintern bei 58° und schmelzen bei 61° klar; bei langem Lagern sinkt der Schmelzpunkt auf 57.5° .

Das α -Monolaurin schmilzt nach Krafft (loc. cit.) bei 59° , nach Grün und v. Skopnik ¹⁾ bei 52° . Die Isomeren unterscheiden sich scharf durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat, indem nur die β -Verbindung ein Phenylurethan (Schmp. 74°) gibt ²⁾.

0.0887 g Sbst.: 0.2129 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.7299 g Sbst.: 0.1471 g KOH zur Verseifung.

C₁₅H₃₀O₄. Ber. C 65.62, H 11.04, Verseifungszahl 204.7.
Gef. » 65.46, » 10.59, » 201.4.

β -Monopalmitin, CH₂(OH).CH(O.CO.C₁₅H₃₁).CH₂.OH,

wurde in analoger Weise wie das Laurinsäurederivat durch Erhitzen von β -Palmito- α, α' -dichlorhydrin mit Silbernitrit erhalten.

Das Gemenge der Komponenten wurde mit ausgeglühtem Quarzsand zu einem steifen Brei angerührt, der auch in der Wärme konsistent genug blieb, so daß in diesem Falle keine Trennung in Schichten erfolgte und die Reaktion schneller und gleichmäßiger verlief. Der von Silbersalzen befreite, ätherische Auszug des Reaktionsproduktes gab mit Ligroin eine quantitativ genügende, doch sehr unreine, braune Fällung, die aber durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle ganz entfärbt und durch häufiges Umkrystallisieren aus verschiedenen Mitteln gereinigt werden konnte.

Die Verbindung bildete weiße Krystallblättchen, die bei 74° schmolzen; nach mehreren Monaten war der Schmelzpunkt auf 69.5° gesunken. (α -Monopalmitin nach Krafft Schmp. 72° , nach Guth Schmp. 65° .) ³⁾

¹⁾ Diese Berichte 42, 3750 [1909].

²⁾ Die beträchtlichen Differenzen, welche die Schmelzpunkte der α -Mouglyceride nach den Angaben verschiedener Autoren zeigen, sind wohl — wenigstens zum Teil — dadurch bedingt, daß diese Verbindungen, wie ihre oben beschriebenen Isomeren, beim Lagern Veränderungen erleiden und die nicht übereinstimmenden Zahlen sich auf Präparate verschiedenen Alters beziehen. Vergl. auch Grün u. Theimer, diese Berichte 40, 1792 [1907].

0.1027 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.1055 g H₂O. — 0.4690 g Sbst.: 0.0784 g KOH.

C₁₉H₃₈O₄. Ber. C 69.00, H 11.61, Verseifungszahl 169.9.
Gef. » 69.17, » 11.49, » 167.2.

Hr. cand. phil. H. Weyrauch, der mich durch die Ausführung einiger Kontrollversuche und Analysen unterstützte, hat die Weiterführung der Untersuchung übernommen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.

206. Ad. Grün und J. Husmann: Glycerinate der Erdalkalien.

(Eingegangen am 18. April 1910.)

Die Löslichkeit der Erdalkalien in Glycerin hat schon Chevreul beobachtet¹⁾. Er fand auch, daß die Lösungen mit Alkohol glycerin-haltige Niederschläge geben und schloß daraus bereits, daß beim bloßen Auflösen Verbindungen entstehen, ohne jedoch Näheres über deren Zusammensetzung anzugeben. Puls, der später diese Versuche überprüfte, bestreitet die Entstehung von Verbindungen und hält die von Chevreul gefällten Substanzen für Gemenge²⁾, während Destrem unter anderen Versuchsbedingungen — beim Erhitzen von Kalk oder Baryt mit Glycerin — einheitliche Substitutionsprodukte des Glycerins, C₃H₅(OH)O₂Ca bzw. C₃H₅(OH)O₂Ba, die sogenannten Glycerate, erhielt³⁾. Es blieb demnach unentschieden, ob nicht doch schon bei der Auflösung der Hydroxyde in Glycerin Glycerate oder andere Verbindungen, Additionsprodukte, entstehen. Wir suchten diese Frage zu lösen, da sie uns für eine andere, die nach der Konstitution der Saccharate, nicht unwesentlich schien. Vom Standpunkt der Koordinationstheorie war die Möglichkeit, vielmehr die Wahrscheinlichkeit des Bestehens ganz bestimmter Additionsverbindungen von Glycerin mit Metallhydroxyden und Salzen gegeben. Grün und Bockisch haben in der Tat die Existenz solcher Komplexe nachgewiesen⁴⁾. Sie erhielten Verbindungen der allgemeinen Formel: [Me 3 C₃H₅(OH)₃]₂X₂, die sie Triglycerinate nannten und beschrieben unter anderen auch schon das Triglycerin-calciumhydroxyd.

Wir haben nun die Untersuchung auf Barium- und Strontiumhydroxyd ausgedehnt und auch von diesen gut definierte, kristalli-

¹⁾ Recherches sur les corps gras, p. 209.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 15, 101 [1877].

³⁾ Ann. chim. phys. [5] 27, 20. ⁴⁾ Diese Berichte 41, 3465 [1908].