

Die lufttrockne Substanz änderte bei 78° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd ihr Gewicht nicht.

0.1514 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 779 mm).

C₁₉H₁₇O₇N₃ (399). Ber. C 57.14, H 4.26, N 10.53.

Gef. » 56.78, » 4.48, » 10.15.

Der Körper ist schwer löslich in heißem Alkohol und Wasser (1:300). Von konzentrierter Salzsäure wird er mit gelber Farbe aufgenommen, von verdünnter Lauge mit brauner, von konzentrierter mit violetter, die beim Ansäuern wieder gelb wird. Er verkohlt bei hoher Temperatur.

452. Ad. Grün und B. Schreyer:

Methode zur Darstellung der gemischten α, β -Diglyceride.

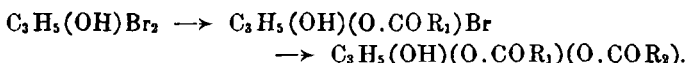
(Eingegangen am 21. November 1912.)

Wie Willstätter und Lüdecke¹⁾ bekanntlich endgültig bewiesen haben, sind die bereits früher als Diglycerid-phosphorsäurecholin-ester erkannten Lecithine Derivate der unsymmetrischen, α, β -Diglyceride, und zwar sowohl der »einfachen« Diglyceride mit gleichen Fettsäuren (I) als auch der sogenannten gemischten Diglyceride mit 2 verschiedenen Fettsäuren (II):



Die einfachen α, β -Diglyceride sind nach der Methode von Guth und nach dem von Grün und Theimer angegebenen Verfahren zugänglich. Für die Darstellung gemischter α, β -Diglyceride gibt es bis jetzt keine Methode, weshalb wir uns im Hinblick auf die oben erwähnte Bedeutung dieser Verbindungen mit ihrer Darstellung beschäftigten.

Wir dachten zunächst die Synthese sehr einfach durchführen zu können, ausgehend von Glycerin- α, β -dibromhydrin durch stufenweisen Ersatz der beiden Bromatome durch verschiedene Fettsäurereste:

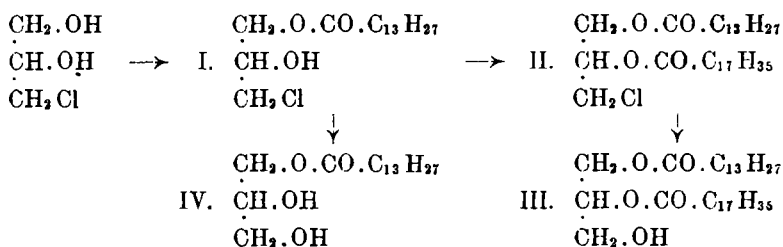


¹⁾ B. 37, 3753 [1904].

Bei der wiederholt durchgeführten Einwirkung äquimolekularer Mengen von fettsaurem Salz und Dibromhydrin erhielten wir aber immer statt des erwarteten Monoacylo-monobromhydrins das betreffende Diglycerid, während mehr als die Hälfte des angewendeten Dibromhydrins z. T. unverändert blieb und z. T. zersetzt wurde.

Wir verfolgten die Reaktion nicht weiter, nachdem wir die Synthese auf eine andere Weise realisieren konnten, die wir an folgendem Beispiel erläutern.

Glycerin- α -monochlorhydrin wurde durch Einwirkung von Myristinsäurechlorid in den Monomyristinsäureester (I) verwandelt, dieser mit Stearinsäurechlorid in Myristostearochlorhydrin (II) übergeführt, aus welchem durch Ersatz des Chloratoms durch Hydroxyl mittels Silbernitrit α -Myristo- β -stearin (III) erhalten wurde. *Nach Analogieschlüssen war vorauszusehen, daß das Myristinsäure-Radikal in die α -Stellung des Chlorhydrins eintritt, die Voraussetzung wurde durch Überführung des Myristochlorhydrins in α -Monomyristin (IV) bestätigt:



Nach diesem Schema lassen sich natürlich alle beliebigen Verbindungen dieses Typus darstellen. (Wir wählten für die Ausarbeitung der Methode aus sozusagen rein präparativen Gründen Myristostearin als Beispiel.)

Die gemischten α,β -Diglyceride sind die einzige Klasse von Glyceriden, die bis jetzt unbekannt war. Mit ihrer Darstellung ist daher auch der synthetische Aufbau aller Arten von Glyceriden, welche die Theorie voraussehen läßt, zum Abschluß gebracht.

Experimentelles.

Einwirkung von myristinsäurem Kalium auf α - β -Dibromhydrin.

Je 12 g myristinsäures Kalium wurden mit 12 g α - β -Dibromhydrin (20% Überschuß) 4 Stdn. im Metallbade auf 140° erhitzt, wobei der ursprünglich feste Brei zu einer gelben Flüssigkeit schmolz, unter der sich ein Sediment von Bromkalium befand.

Aus dem ätherischen Auszug des Reaktionsproduktes erhielten wir nach Abtrennen von freier Myristinsäure eine Substanz, die nach Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol und Fällen aus Ätherlösung mit Ligroin halogenfrei war und konstant bei 63° schmolz.

Grün und Theimer ¹⁾ bestimmten den Schmelzpunkt des aus Dimyristo-chlorhydrin mit Silbernitrit dargestellten α, β -Dimyristins zu 64.5°, geben aber an, daß die Verbindung nach längerem Lagern bei 62.5° schmilzt. Nach der Analyse und den Eigenschaften der Substanz lag unzweifelhaft Dimyristin vor:

0.1372 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.1525 g H₂O. — 0.7525 g Sbst.: 0.1645 g KOH.

C₃₁H₆₀O₅. Ber. C 72.57, H 11.82, Vers.-Zahl 218.88.
Gef. » 72.88, » 12.36, » 218.60.

α -Myristo- α' -chlorhydrin, CH₂(O.CO.C₁₃H₂₇).CH(OH).CH₂Cl.

10 g α -Monochlorhydrin wurden mit 18 g Myristinsäurechlorid im Kölbchen mit Steigrohr auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht.

Das Produkt zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther-Alkohol den konstanten und scharfen Schmelzpunkt von 36°. Die Eigenschaften der Substanz ließen vermuten, daß statt des erwarteten Reaktionsproduktes Dimyristo- α -chlorhydrin vorlag, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2178 g Sbst.: 0.5532 g CO₂, 0.2239 g H₂O. — 0.3394 g Sbst.: 0.0912 g AgCl.

C₃₁H₅₉O₄Cl. Ber. C 70.05, H 11.22, Cl 6.67.
Gef. » 69.34, » 11.60, » 6.46.

Allerdings geben Grün und Theimer (loc. cit.), welche die Verbindung zuerst nach zwei anderen Methoden darstellten (aus α, β -Dimyristin mit Thionylchlorid und aus Chlorhydrin-dischwefelsäure und freier Myristinsäure), den Schmelzpunkt zu 29° an. Die Differenz dürfte aber nur auf verschiedener Reinheit oder verschiedenem Alter der Präparate beruhen.

Zur Darstellung des Monomyristo-chlorhydrins erwies es sich als notwendig, einen Überschuß von 20—25% an α -Chlorhydrin in Anwendung zu bringen und die Reaktion unter stetigem, kräftigem Umschütteln rasch zu Ende verlaufen zu lassen. Die Reaktionsgemische blieben jeweilen nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung über feuchten Kalistangen stehen, der dann noch gelöst bleibende Chlorwasserstoff wurde durch Schütteln der Ätherlösung mit Wasser, freie Myristinsäure mit 10-prozentiger Sodalösung ausgewaschen.

¹⁾ B. 40, 1797 [1907].

Nach dem vollständigen Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbliches, leichtflüssiges Öl, welches in Äther, Ligroin, Benzol leicht, dagegen in kaltem Alkohol etwas schwerer löslich ist.

0.1235 g Sbst. (bei 70° getr.): 0.2861 g CO₂, 0.1203 g H₂O. — 0.5040 g Sbst.: 0.2350 g AgCl.

C₁₇H₃₃O₃Cl. Ber. C 63.61, H 10.38, Cl 11.05.
Gef. » 63.28, » 10.80, » 11.30.

α -Monomyristin, CH₂(O.CO.C₁₃H₂₇).CH(OH).CH₂(OH).

In einem mit eingeschliffenen Röhren für die Zu- und Ableitung von Gas versehenen Kolben wurden je 5 g Myristochlorhydrin mit 5 g feingepulvertem Silbernitrit und einer genügenden Menge weißem, geglühten Quarzsand zu einem homogenen Brei verrieben, der unter steter Einleitung eines trocknen Wasserstoffstromes 10 Stunden im Metallbade auf 125—130° erhitzt wurde.

Anscheinend ist die Wasserstoffatmosphäre bei der Reaktion nicht nur insofern nötig, als die schädliche Einwirkung der Luft auf das Reaktionsgemisch dadurch vermieden und auch durch den Gasstrom gerührt wird. Der Wasserstoff reduziert auch die bei der Reaktion auftretenden nitrosen Gase, das dabei gebildete Wasser verseift den primär gebildeten Salpetrigsäureester in statu nascendi. Dadurch erklärt es sich, daß das Reaktionsprodukt schon die freie Hydroxylverbindung, das Monomyristin, enthält. Wir extrahierten mit absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Chloroform, fällten im Filtrat Spuren von Silbersalzen durch einige Tropfen alkoholischer Salzsäure und destillierten nach dem Entsäuern das Lösungsmittel ab. Der Rückstand mußte oft aus Äther und niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert werden, bis er keine Halogenreaktion zeigte. Das reine α -Monomyristin krystallisiert in feinen, weißen Blättchen, die in Chloroform und Äther leicht, dagegen in Ligroin und kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Verbindung schmilzt beim langsamen Erhitzen im Capillarröhrchen bei 68°, übereinstimmend mit dem von Krafft aus Kaliummyristinat und α -Chlorhydrin dargestellten α -Monomyristin¹⁾.

0.1069 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.1105 g H₂O. — 1.1034 g Sbst.: 0.2071 g KOH.

C₁₇H₃₄O₄. Ber. C 67.47, H 11.35, Verseifungszahl 185.55.
Gef. » 68.12, » 11.58, » 187.70.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Verbindung wird nur Diphenylharustoff gebildet, in Übereinstimmung mit der von Grün und v. Skopnik beim α -Monolaurin gemachten Beobachtung.

¹⁾ B. 36, 4342 [1903].

Zu Vergleichszwecken stellte der eine von uns mit Hrn. H. Weyrauch das bisher nicht bekannte β -Monomyristin über das β -Myristo- α, α' -dichlorhydrin dar¹⁾.

β -Myristo- α, α' -dichlorhydrin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot (\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

20 g Myristinsäurechlorid werden mit 11.5 g α, α' -Dichlorhydrin (d. i. im Verhältnis von 1 : 1.1) in einem Erlenmeyer-Kölbchen vermengt; zur Einleitung der Reaktion wurde anfänglich auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf unter zeitweiligem Eintauchen in warmes Wasser der sich entwickelnde Chlorwasserstoff abgesaugt bis zum Ausbleiben der Nebelreaktion, was nach ungefähr 5 Stunden eintrat. Im Kolben hatte sich dabei ein grün-gelbes, leicht flüssiges Öl gebildet, das nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur zu einer grün-gelben, feinblättrigen Masse erstarrte.

Die durch Waschen mit Bicarbonatlösung von Myristinsäure befreite ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingeeengt.

Wir erhielten das β -Myristo- α, α' -dichlorhydrin in Gestalt weißer, glasiger, durchsichtiger Krystalle, die schon bei 18° zu zerfließen begannen. Sie wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 20° konstant blieb. Ausbeute 9.5 g.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Benzol, Ligroin, weniger in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

0.1057 g Sbst.: 0.2321 g CO_2 , 0.0927 g H_2O . — 0.1508 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 60.14, H 9.53, Cl 20.90.

Gef. » 59.89, » 9.75, » 20.82.

β -Monomyristin, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

5 g des β -Myristo- α, α' -dichlorhydrins wurden mit 9 g AgNO_3 (im Verhältnis von 1 : 4) innig mit einander vermischt und 14 Stunden im Wasserstoffstrom auf 120—125° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in der für das α -Monomyristin beschriebenen Weise. Das Produkt wurde durch einstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle entfärbt und wiederholt aus verschiedenen Solvenzien, zuletzt mehrmals aus Schwefelkohlenstoff, krystallisiert.

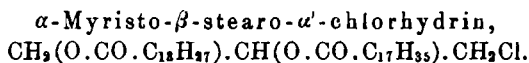
Die Verbindung erscheint in Form weißer, silberglänzender, biegsamer Krystallblätter, die bei 69° schmelzen. Sie löst sich in Äther, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute betrug ungefähr 2 g.

0.1098 g Sbst.: 0.2701 g CO_2 , 0.1128 g H_2O

$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4$. Ber. C 67.47, H 11.35.

Gef. » 67.08, » 11.41.

¹⁾ Vergl. Grün, B. 43, 1288 [1910].



In einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen wurden je 5 g Myristo- α' -chlorhydrin mit 5 g Stearinsäurechlorid auf dem Wasserbade erhitzt.

Die angewandten Mengen stehen in molekularem Verhältnis. Ein Überschuß des Säurechlorids muß vermieden werden, da sonst bei längerem Erhitzen eine Umesterung, Verdrängung des Myristinsäureradikals durch den Stearylrest, möglich ist.

Nach einstündigem Erwärmen war die nicht sehr lebhafte Reaktion beendet, worauf die klare Schmelze im Vakuumexsiccator über feuchten Kalistangen, dann durch Schütteln mit Wasser vom gelösten Chlorwasserstoff befreit wurde.

Die dem Rohprodukt beigemengte Stearinsäure läßt sich nicht durch Soda- oder Bicarbonatlösung ausziehen, weil sich sehr beständige Emulsionen bilden. Wir neutralisierten deshalb in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge, vertrieben nach Vertreiben des Alkohols den Rückstand mit Chlorcalcium und extrahierten das Reaktionsprodukt mit Äther.

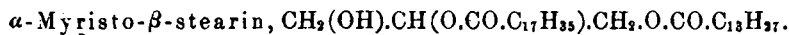
Nach dreimaligem Umkrystallisieren des Körpers aus Äther-Alkohol resultierte ein gut krystallisiertes, weißes Produkt, das konstant bei 31° schmolz. Das isomere α -Stearo- β -myristo-chlorhydrin (über dessen Darstellung wir im Rahmen einer anderen Mitteilung berichten) schmilzt bei 26°.

Das α -Myristo- β -stearo-chlorhydrin ist in kaltem Alkohol schwer, in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol leicht löslich.

0.1406 g Sbst.: 0.3683 g CO₂, 0.1500 g H₂O. — 0.2911 g Sbst.: 0.0687 g AgCl.

C₃₅H₆₇O₄Cl. Ber. C 71.53, H 11.52, Cl 6.03.

Gef. » 71.45, » 11.84, » 5.85.



Je 5 g α -Myristo- β -stearo- α' -chlorhydrin wurden mit dem Doppelten der theoretisch berechneten Menge Silbernitrit, unter genauer Einhaltung der für α -Monomyristin beschriebenen Versuchsbedingungen zur Reaktion gebracht. Die Einwirkungsdauer betrug 10 Stunden; auch die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Monomyristindarstellung. Die Reaktion gab sehr schlechte Ausbeuten, bedeutend geringere, als bei der Darstellung einfacher Diglyceride nach der gleichen Silbernitritmethode. In den Diacylochlorhydrinen ist das Halogen natürlich fester gebunden als in den Monoacylochlorhydrinen. In den Diacylochlorhydrinen mit gleichen Fettsäureradikalen zeigt sich die Haftintensität des Chloratoms aber bei weitem nicht so erhöht, wie in den

Verbindungen mit zwei verschiedenen Acylen. Ähnlich ist bei Diglyceriden die Beweglichkeit des Hydroxyl-Wasserstoffs geringer, wenn die beiden Fettsäurereste verschieden, als wenn sie gleich sind. Wir befreien das Reaktionsprodukt von viel beigemengtem Chlorhydrin-ester durch häufiges Umkrystallisieren aus Ligroin-Äther-Mischungen von wechselndem Verhältnis.

α -Myristo- β -stearin krystallisiert in weißen, feinen Blättchen, die in Chloroform, Äther, Benzol leicht, in kaltem Alkohol schwerer, dagegen in Ligroin praktisch unlöslich sind. Es schmilzt bei 58° . Das isomere α -Myristo- α' -stearin schmilzt bei 52 — 53° (Grün und v. Skopnik, loc. cit.).

0.1155 g Sbst.: 0.3109 g CO_2 , 0.1227 g H_2O . — 1.2440 g Sbst.: 0.24723 g KOH.

$\text{C}_{35}\text{H}_{68}\text{O}_5$. Ber. C 73.82, H 12.07, Verseifungszahl 197.3.
Gef. » 73.53, » 11.90, » 198.7.

458. Oskar Baudisch und Rose Fürst:

Lichtchemische Vorlesungsversuche. (IV. Lichtchemische Mitteilung.)

(Eingegangen am 15. November 1912.)

Oskar Baudisch und Erwin Mayer haben gezeigt¹⁾, daß die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten und Nitriten, ferner aus aliphatischen und aromatischen Nitroverbindungen mit Hilfe von ultravioletten, kurzwelligen (Glas nicht durchdringenden) Strahlen einer Quarz-Quecksilber-Lampe (Kohlen-Eisenbogen-Lampe) als Vorlesungsversuch einfach demonstriert werden kann.

Der hier beschriebene lichtchemische Vorlesungsversuch soll nun speziell die chemische Wirkung der langwelligen violetten und blauen (Glas durchdringenden) Strahlen demonstrieren. — Der eine von uns (B.) hat bereits in der Chemiker-Zeitung²⁾ in der Arbeit »Entwicklung von Färbungen auf der Faser durch Lichtenergie« gezeigt, daß das α -Nitroso-naphthyl-hydroxylamin-Ammonium ähnlich den Küpenfarbstoffen zum Färben von Wolle und Seide verwendet werden kann.

Während jedoch bei wahren Küpenfarbstoffen der Sauerstoff der Luft die farblose, wasserlösliche Verbindung in den wasserunlöslichen Farbstoff verwandelt, wird diese Umwandlung hier durch Lichtenergie hervorgebracht.

¹⁾ B. 45, 1771 [1912].

²⁾ Ch. Z. 1911, 1141.