

der Jodide an Stelle der Chloride unwesentlich modifizierte. Die Arbeiten von Krafft und von Guth waren der größte Fortschritt auf dem Gebiete der Fettsynthese seit Berthelot; beide Forscher schufen — unabhängig von einander — die erste Methode zur Darstellung gemischter Glyceride von bestimmter Konstitution, deren Wert durch kleine Mängel, die ihr anhaften, nicht beeinträchtigt wird.

485. D. Holde: Bemerkungen zur Arbeit von W. Kremann und R. Schoulz über die Synthese der Fette¹⁾.

(Eingegangen am 27. November 1912.)

Vor längerer Zeit²⁾ hatte ich anlässlich von Untersuchungen über die gemischten, niedrig (bei etwa 30°) schmelzenden Glyceride des Olivenöls die Ansicht geäußert, daß durch die Gegenwart von sogen. gemischten Glyceriden, in denen also die festen Säuren, Palmitinsäure, Stearinsäure usw. ($\frac{2}{3}$) im Molekül mit der Ölsäure ($\frac{1}{3}$) gemeinsam an Glycerin gebunden wären, die bei Zimmerwärme flüssige Beschaffenheit der gewöhnlich als »Öle« bezeichneten Fette bedingt wäre.

Diese Schlußfolgerung ergab sich für mich aus Folgendem:

Im Olivenöl sind etwa 15 % fester Säuren (Palmitinsäure, Stearinsäure, kleine Mengen Arachinsäure usw.) nachgewiesen; die Triglyceride dieser Säuren schmelzen aber so hoch, z. B. Tripalmitin bei 62.6°, Tristearin bei 56° bzw. 72°, daß deren Gegenwart in so großen Mengen in Mischung mit Triolein das Olivenöl bei gewöhnlicher Temperatur nach Analogie anderer Löslichkeitsverhältnisse, z. B. von Paraffin in Mineralölen usw., starr machen müßte. Wenn die genannten festen Säuren aber in chemischer Verbindung bzw. fester Lösung oder isomorpher Mischung mit Ölsäuren oder anderen flüssigen Säuren als niedriger schmelzende sogen. gemischte Glyceride in den sogen. fetten Ölen vorkommen, wie es tatsächlich von mir und Stange im Olivenöl nachgewiesen wurde, ist der flüssige Zustand der sogen. Öle bei Zimmerwärme begreiflich.

Durch die kürzlich erschienenen schönen Untersuchungen von W. Kremann und R. Schoulz³⁾ über die Schmelzpunkte von Mischungen von Tristearin, Tripalmitin und Triolein sowohl im binären als im ternären System dürfte die von mir früher ausgesprochene Annahme nunmehr eine weitgehende Stütze für alle flüssigen Fette erhalten haben, welche die genannten festen Säuren hauptsächlich als in obigem Sinne gemischte Glyceride in Verbindung mit Ölsäure

¹⁾ M. 33, 1063 [1912]. ²⁾ B. 35, 4307 [1902]. ³⁾ s. oben.

oder Leinölsäure enthalten. Denn nach den genannten Autoren ergeben sich folgende Schmelzpunkte der genannten Mischungen von Tripalmitin, Tristearin und Triolein.

Binäres System:		
Tristearin	Triolein	Schmelzpunkt
0 %	100 %	— 7°
4.8 »	95.2 »	+ 28°
14.7 »	85.3 »	+ 44°
100 »	0 »	56°
Tripalmitin	Triolein	
6.1 %	93.9 %	+ 25°
21.5 »	78.5 »	+ 48.2°
100 »	0 »	62.6°

Ternäres System:			
Tristearin	Tripalmitin	Triolein	Schmelzpunkt
10.5 %	10.5 %	79 %	42.8°
4.5 »	4.5 »	91 »	31.7°
0 »	0 »	100 »	—7°.

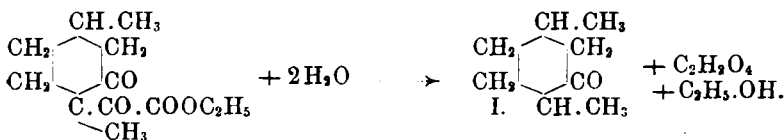
Aus Vorstehendem ergibt sich also mit Sicherheit, daß bereits die Gegenwart von 4.8 % Tristearin oder von 6 % Tripalmitin im Triolein Schmelzpunkte der Mischung von über 25° und die gleichzeitige Gegenwart von je 4.5 % Tristearin und Tripalmitin im Olein einen Schmelzpunkt von 31.7° der Mischung ergibt, so daß also bei Gegenwart entsprechender Mengen fester Säuren in bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten die festen Säuren nicht als Tripalmitin oder Tristearin, sondern nur als gemischte Glyceride in dem oben erläuterten Sinne vorhanden sein können.

486. A. Kötzt, K. Blendermann und J. Meyer:

Über die Kondensation cyclischer Ketone mit Oxalester¹⁾.

[Aus dem Allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 29. November 1912.)

Blendermann stellte fest, daß sich aus optisch-aktivem *m*-Methylcyclohexanon, Oxalester, Natriumäthylat und Jodmethyl über den Dimethyl-(1.4)-cyclohexanon-(2)-oxalester-(1) durch Hydrolyse das Dimethyl-(1.4)-cyclohexanon-(2) gewinnen läßt:



¹⁾ Kötzt, A. 342, 314 [1905]; 318, 113 [1906].