

187. Emil Fischer †, Max Bergmann und Heinrich Bärwind: Neue Synthese von α -Monoglyceriden¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1920.)

Für die Bereitung von Monoglyceriden und Diglyceriden ist man zumeist von den Chlorhydrinen des Glycerins ausgegangen. Je nachdem, ob man die Halogenverbindung direkt mit fettsauren Salzen umsetzte, oder sie erst mit Fettsäure veresterte und nachträglich das Halogen gegen Hydroxyl austauschte, schien die Bildung verschieden gebauter Fette möglich zu sein. Und man glaubte, in der Wahl eines geeigneten Halogenhydrins die Garantie für eine eindeutige Struktur des daraus bereiteten Fettes zu besitzen.

Nach den heutigen Erfahrungen kann man sagen, daß solche Ansichten nur ungenügend begründet sind. Die Entstehung von Glyceriden aus Chlorhydrinen beim Erhitzen mit Seifen auf höhere Temperatur kann nicht als Beweis für ihre Struktur gelten, da solche Umsetzungen keineswegs einfach verlaufen und erhebliche Mengen von Nebenprodukten liefern. Zudem ist es recht zweifelhaft, ob die Reaktion sich auf einen einfachen Austausch des Halogens gegen die Fettsäure-Reste beschränkt und nicht vielmehr in erster Phase glycid-artige Verbindungen entstehen.

Nicht mehr Sicherheit in struktureller Hinsicht bietet das zweite Verfahren, welches den Umweg über halogenhaltige Glyceride einschlägt. Denn beim nachträglichen Ersatz des Halogens durch Hydroxyl, der nicht ganz leicht vonstatten geht, könnten ebenso gut Strukturänderungen durch Verschiebung von Säureresten nach dem neugebildeten Hydroxyl hin stattfinden, wie das früher²⁾ bei den mehrwertigen Phenolen beobachtet wurde. Wie sehr diese Befürch-

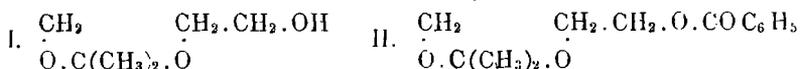
¹⁾ Von den folgenden vier Arbeiten Emil Fischers über die Chemie der Fette waren bei seinem Ableben drei mehr oder minder abgeschlossen. Die vierte konnte erst späterhin fertiggestellt werden. Sie mag trotzdem an erster Stelle Platz finden, weil Fischer mit ihrer Durchführung die experimentelle Bearbeitung der Fette begonnen hat. M. Bergmann.

²⁾ E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 45 ff. [1918].

tung begründet ist, wird in der weiter unten¹⁾ abgedruckten Mitteilung von E. Fischer über »Wanderung von Acyl bei Glyceriden« gezeigt werden.

Wir haben deshalb für die Bereitung von α -Glyceriden ein ganz anderes Verfahren eingeschlagen, bei dem man mit viel größerer Sicherheit die Bildung von α -Verbindungen erwarten durfte. Es beruht auf der Verwendung von Aceton-glycerin als Ausgangsmaterial und macht sich die Erfahrungen zunutze, die früher²⁾ bei der teilweisen Acylierung mehrwertiger Alkohole gesammelt wurden. Wir haben uns von seiner Brauchbarkeit zunächst überzeugt bei der Bereitung von α -Monobenzoyl-glycerin.

Aceton-glycerin, das sicher die Struktur I. hat³⁾, wird durch



ein Gemisch von Benzoylchlorid und Chinolin schon in der Kälte in das gut krystallisierende Benzoyl-aceton-glycerin (II.) verwandelt. Durch milde Behandlung mit Salzsäure läßt sich daraus das Aceton leicht entfernen und das entstehende Benzoyl-glycerin vom Schmp. 36° ist zweifellos die α -Verbindung. Denn bei der Behandlung mit salzsäure-haltigem Aceton geht es leicht und recht vollständig wieder über in die Aceton-Verbindung — wie in der folgenden Abhandlung dargelegt wird, ein Zeichen dafür, daß die beiden Hydroxyle des freien Glycerids an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Ein Monobenzoin wurde zuerst von F. Krafft aus Monochlorhydrin und Kaliumbenzoat dargestellt und durch Destillation im Kathoden-Vakuum gereinigt. Von Eigenschaften gab er nur den Schmp. 36° an. Aber das von Krafft angewandte Verfahren liefert nach den neueren Untersuchungen von Lipp und Miller⁴⁾ ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat. Es verläuft also viel weniger eindeutig als die Benzoylierung des Aceton-glycerins.

Ganz auf die gleiche Art wie α -Monobenzoin haben wir aus Aceton-glycerin das α -(*p*-Nitro-benzoyl)-glycerin bereitet und seine Struktur durch den glatten Verlauf der Rückverwandlung in den Aceton-Körper kontrolliert.

¹⁾ S. 1621.

²⁾ E. Fischer und Mitarbeiter, B. 48, 266 [1915]; 49, 88 und 289 [1916]; 51, 298 und 321 [1918].

³⁾ Vergl. Irvine, Macdonald und Souter, Soc. 107, 337 [1915] und die weiter unten folgende Abhandlung von E. Fischer und E. Pfähler, »Über Glycerin-aceton usw.« (S. 1606 ff.); ferner B. 48, 268 Anm. [1905].

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 367 [1913].

Mehr Interesse dürfen die Monoglyceride der natürlichen Fettsäuren beanspruchen. Wir haben uns vorerst damit begnügt, die Derivate der Stearinsäure, Palmitinsäure und Laurinsäure herzustellen und sie als α -Glyceride zu kennzeichnen.

α -Monostearin wird aus seiner Aceton-Verbindung am besten durch kurzes Schütteln der Ätherlösung mit starker Salzsäure in der Kälte bereitet. Es schmilzt in reinem Zustande gewöhnlich bei 81–82°. Aber die abgekühlte und wieder erstarrte Schmelze verflüssigt sich schon bei 75–76°. Diese Erscheinung, welche an den sog. »doppelten Schmelzpunkt« mancher Glyceride erinnert, erklärt sich durch die Tatsache, daß α -Stearin in zwei isomeren Modifikationen auftreten kann, welche durch wechselnde Art der Krystallisation beliebig ineinander übergeführt werden können. Der Schmelzpunkt der zweiten Form liegt bei 75–76°.

Unser α -Monopalmitin schmolz bei 78–79°, also erheblich höher als andere Präparate, die unter gleichem Namen in der Literatur beschrieben sind. Auch hier beobachteten wir eine zweite, tiefer schmelzende Form (Schmp. 72–73°).

Monolaurine sind wiederholt synthetisch bereitet worden. Grün¹⁾ gibt sogar an, zwei strukturisomere Formen erhalten zu haben, die sich außer durch den Schmelzpunkt auch noch durch ihre chemischen Eigenschaften charakteristisch unterscheiden sollen. Das tiefer, nämlich bei 52°, schmelzende Präparat sieht Grün als α -Laurin an, während die andere, bei 58.5° schmelzende Verbindung das β -Glycerid sein soll. Eigentümlich ist ihr Verhalten gegen Phenyl-isocyanat. Während α -Monolaurin angeblich unfähig ist, damit unter Urethanbildung zu reagieren, geht die Umsetzung beim β -Glycerid leicht vonstatten; das Reaktionsprodukt ist nach der Beschreibung von Grün und Skopnik der Monophenyl-carbaminsäureester des β -Monolaurins, enthält also nur einmal die Bestandteile des Isocyanats.

Wir waren hiernach einigermaßen überrascht, mit Hilfe der Aceton-Methode ein α -Monolaurin vom Schmp. 62–63° zu erhalten, das sich unschwer in ein Di-phenylurethan überführen ließ. Unser Monolaurin ist durch die Elementaranalyse, Verseifungszahl und Rückverwandlung in die Aceton-Verbindung hinreichend als reines α -Glycerid charakterisiert. Wie die abweichenden Beobachtungen von Grün und von Skopnik zu erklären sind, können wir nicht sagen.

Um aus dem Besitz reiner α -Glyceride sogleich einigen Nutzen zu ziehen, haben wir mit ihrer Hilfe mehrere gemischte Trigly-

¹⁾ A. Grün und A. v. Skopnik, B. 42, 3750 [1909]; Grün, B. 43, 1288 [1910].

ceride bereitet. Die Beschreibung des α -Palmito- α',β -dilaürins, des α -Lauro- α',β -distearins und des α -(*p*-Nitrobenzoyl)- α',β -dibenzoyl-glycerins findet sich im Versuchsteil.

Benzoyl-aceton-glycerin, $C_6H_5.CO.C_3H_5O_2:C_3H_6$.

Zu einer auf 0° abgekühlten Mischung von 30 g Aceton-glycerin¹⁾ und 30 g Chinolin werden langsam 38 g Benzoylchlorid zugegeben. Aus der klaren Lösung krystallisiert bald salzsaures Chinolin, das schließlich einen dicken Brei bildet. Nach 15—20-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur fällt auf Zusatz von Wasser ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung schüttelt man erst mit einer Kaliumcarbonat-Lösung 10—15 Minuten, dann zur Entfernung von überschüssigem Chinolin mit eiskalter überschüssiger 1/10-Schwefelsäure, schließlich wäscht man mit Wasser und trocknet mit Kaliumcarbonat. Beim Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck bleibt das Benzoyl-aceton-glycerin als fast farbloses Öl, das durch Destillation im Vakuum gereinigt wird. Unter 9—10 mm siedet es bei 164—165°. Ausbeute 48 g oder 90% der Theorie.

Durch Abkühlen einer Probe auf etwa —80° gelang ziemlich bald die Krystallisation, und beim Impfen damit erstarrte auch die Hauptmenge schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam aber fast vollständig. Zur Reinigung wurde in wenig Alkohol gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden. Das so erhaltene Produkt war dann nach dem Trocknen für die weitere Verarbeitung rein genug. Es begann gegen 25° zu sintern und schmolz vollständig bei 33°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus warmem Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 34.5°.

0.1995 g Subst. (getr. bei Zimmertemperatur und 15 mm über Paraffin):
0.4841 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₄ (236.1). Ber. C 66.07, H 6.83.
Gef. » 66.18, » 7.01.

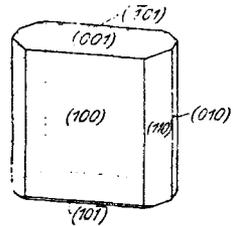
Das Benzoyl-aceton-glycerin schmeckt stark bitter. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwerer in Petroläther und auch schwer in Wasser, selbst in der Wärme. Beim langsamen Verdunsten der Petroläther-Lösung wurden schöne, bis 1 cm große monokline Krystalle gewonnen.

Hr. Prof. P. v. Groth in München, in dessen Laboratorium sie von Hrn. Dr. Steinmetz gemessen wurden, hatte die Güte, darüber Folgendes mitzuteilen:

¹⁾ B. 28, 1167 [1895].

»Monoklin sphenoidisch (?) $a : b : c = 1.0221 : 1 : 0.4661$; $\beta = 108^\circ 56'$
 Beob. Formen: $a(100)$, $c(001)$; $m(110)$, $\rho(10\bar{1})$

Die am besten aus Petroläther, in derselben Ausbildung aber auch aus Alkohol oder Äthylacetat erhältlichen Krystalle zeigen quadratische oder etwas längs der c -Achse verlängerte Tafeln nach a , begrenzt von c , m , b und sehr selten ρ . Der Winkel $(100) : (110)$ zeigt bei den einzelnen Individuen starke Schwankungen; die besten Werte liegen jedoch innerhalb $8'$ um den angenommenen Wert, während sich die übrigen in größerem Abstand davon regellos verteilen.



| | Berechn. | Beob. | Grenzen |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------------|
| $a : m = (100) : (110) =$ | — | $*44^\circ 02'$ | $44^\circ 08' = 41^\circ 43'$ |
| $a : c = (100) : (001) =$ | — | $*71^\circ 04'$ | $71^\circ 22' = 70^\circ 43'$ |
| $\rho : a = (101) : (100) =$ | — | $*82^\circ 05'$ | |
| $c : m = (001) : (110) =$ | $76^\circ 30\frac{1}{2}'$ | $76^\circ 26'$ | |
| $\rho : m = (10\bar{1}) : (110) =$ | $84^\circ 19'$ | $84^\circ 12'$ | |

Parallel a sehr vollkommene Spaltbarkeit.

Die Ebene der optischen Achsen ist (010) ; sowohl auf (100) als (001) ist das Interferenzbild einer Achse zu beobachten u. z. auf (100) ist die scheinbare Richtung der Achse in Luft ca. 14° gegen die Normale von (100) gegen (001) zu geneigt, und auf (001) ist etwa die gleiche Achsenneigung vorhanden u. z. gegen $(10\bar{1})$ zu, so daß also der Achsenwinkel etwa den gleichen Wert wie β (scheinbar in Luft) haben muß.

Mit Alkohol, Äther, Petroläther wurden auf (100) nur schlecht ausgebildete symmetrische Ätzfiguren erhalten, so daß der Nachweis der Zugehörigkeit zur monoklin sphenoidischen Klasse, die man nach dem Vorhandensein eines asymmetrischen C-Atoms erwarten sollte, nicht erbracht werden kann.

α -Monobenzoyl-glycerin, $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$.

40 g Aceton-Verbindung werden mit 560 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure in einem Bade von $55-60^\circ$ erwärmt und stark geschüttelt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Das dauert 30—40 Minuten. Die schwach getrübe Flüssigkeit wird noch kurze Zeit bei derselben Temperatur gehalten, dann filtriert und in der Kälte mit Kaliumbicarbonat nahezu neutralisiert. Man versetzt nun mit viel Kochsalz und extrahiert wiederholt mit Äther. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Benzoyl-glycerin als Öl, von dem man eine Probe durch starke Abkühlung und Reiben zur Krystallisation bringt. Wird dann die Hauptmenge des Öles geimpft, so erstarrt sie bei mehrtägigem Stehen im Vakuum-Exsiccator zu einem Krystallkuchen. Ausbeute 22.5 g oder 63 % der Theorie. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus

Petroläther oder Tetrachlorkohlenstoff schmolz die Substanz bei 36°¹⁾, nachdem einige Grade vorher Sinterung begonnen hatte.

0.1384 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3118 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0866 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ (196.1). Ber. C 61.19, H 6.17.
Gef. » 61.44, 60.89, » 6.42, 6.28.

Zur Acylbestimmung wurden 0.504 g mit 25 cem *n*-Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. im Wasserbad auf 60° erhitzt und dann noch 14 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Zugabe von 25 cem *n*-Salzsäure waren jetzt zur Rücktitration der gebildeten Säure 25.9 cem $\frac{7}{10}$ -Lauge erforderlich, während 25.7 cem berechnet sind.

Mithin

Vers.-Zahl: Ber. 286.1. Gef. 288.1.

Das α -Monobenzoyl-glycerin löst sich außerordentlich leicht in Wasser, z. B. schon in der gleichen Menge rasch und unter Abkühlung. Auch in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform, Benzol ist es recht leicht, in kaltem Petroläther aber schwer löslich. Bei der Destillation findet selbst im Hochvakuum eine teilweise Zersetzung statt. Sie wird um so stärker, je höher die Temperatur ist und je länger das Erhitzen dauert. Als Produkte der Zersetzung wurden Glycerin und ein Öl nachgewiesen, das zur Hauptmenge aus Dibenzoyl-glycerin bestand.

Die Feststellung des Molekulargewichtes in Eisessig-Lösung ergab als Mittel aus drei wenig von einander abweichenden Bestimmungen den Wert 211 statt des berechneten von 196. In Bromoform als Lösungsmittel trat starke Assoziation ein. Schon die 1-proz. Lösung ergab Zahlen, die höher als das doppelte Molekulargewicht lagen. Ähnliche Beobachtungen sind bei hydroxyl-haltigen Substanzen in hydroxylfreien Lösungsmitteln schon häufig gemacht worden.

Rückverwandlung in den Aceton-Körper: 1 g Monobenzoin wurde in der 10-fachen Menge trockenem Aceton gelöst, das 1% Chlorwasserstoff enthielt, und nach Zusatz von 1 g geglühtem Natriumsulfat 16 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde die Salzsäure mit Bleicarbonat entfernt, das Aceton im Vakuum verdampft und der Rückstand destilliert. Bei 15 mm ging die Aceton-Verbindung bei 165–168° über und erstarrte nach dem Impfen kristallinisch. Ausbeute 0.85 g oder 70% der Theorie. Sie wird natürlich erheblich größer sein, wenn man mit größeren Substanzmengen arbeitet, denn in unserem Fall ist bei der Destillation sicherlich ein erheblicher Verlust entstanden. Nach dem Schmelzpunkt von

¹⁾ Krafft, B. 36, 4341 [1903], findet für sein im Kathoden-Vakuum destilliertes Präparat denselben Schmelzpunkt.

34.5° und den übrigen Eigenschaften lag reines Benzoyl-aceton-glycerin vor. Die Mischung mit dem Präparat, das durch Benzoylierung von Aceton-glycerin erhalten war, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Di-phenylurethan, $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH(O.CO.NH.C_6H_5).CH_2.O.CO.NH.C_6H_5$: 1 g Monobenzoyl-glycerin löste sich in 1.82 (3 Mol.) Phenyl-isocyanat beim Schütteln im Laufe einiger Minuten auf, und nach etwa 1 Stde. begann die Abscheidung langer Nadeln. Das Gemisch wurde noch 4 Tage bei Zimmertemperatur, vor Feuchtigkeit geschützt, aufbewahrt. Dann wurde der dicke Krystallbrei mit Tetrachlorkohlenstoff gut verrieben, die farblosen Krystalle abgesaugt und nochmals mit frischem Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator entsprach die Menge des Rohproduktes fast der theoretisch möglichen. Beim Umkrystallisieren aus der 8-fachen Menge Alkohol ging sie zurück auf 1.5 g = 67 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal in wenig Alkohol gelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden.

0.1712 g Sbst. (bei 10 mm und 80° über P_2O_5 getr.): 0.4161 g CO_2 , 0.0807 g H_2O . — 0.1675 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{24}H_{22}O_6N_2$ (434.20). Ber. C 66.33, H 5.11, N 6.45.

Gef. » 66.29, » 5.27, » 6.61.

Kleine, meist büschelförmig vereinigte Nadelchen vom Schmp. 135—136° (korr.). Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und warmem Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther selbst in der Wärme.

(*p*-Nitro-benzoyl)-aceton-glycerin,
 $NO_2.C_6H_4.CO.C_3H_5O_3 : C_3H_6$.

15 g *p*-Nitro-benzoylchlorid werden mit 13 g Chinolin übergossen und die hierbei entstehende Additionsverbindung durch 25 ccm trocknes Chloroform wieder zum größten Teil gelöst. Unter Kühlung fügt man nun langsam 10.7 g Aceton-glycerin zu. Beim Schütteln geht der noch nicht gelöste Teil des Nitrobenzoylchlorids bzw. seiner Verbindung mit Chinolin in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation von salzsaurem Chinolin. Zur Vervollständigung der Reaktion bewahrt man die Masse noch 1—2 Tage auf, versetzt dann mit Wasser und Äther, und wäscht die abgehobene ätherische Schicht in der üblichen Weise mit Säure, Bicarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser. Beim Verdampfen der Lösungsmittel unter geringem Druck beginnt spontan die Krystallisation. Nach dem Abpressen wiegt die Krystallmasse 19 g, das entspricht 84 % der Theorie.

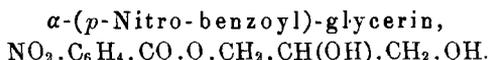
1—2-maliges Umkrystallisieren aus heißem Petroläther genügt zur völligen Reinigung.

0.1503 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.3064 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 7.35 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₃H₁₅O₆N (281.19). Ber. C 55.49, H 5.38, N 4.98.

Gef. » 55.60, » 5.29, » 5.31.

Schmp. 56°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Petroläther und Ligroin. In Wasser so gut wie unlöslich; trotzdem schmeckt die Substanz bitter. Aus Petroläther krystallisiert sie in kleinen, meist büschelförmig angeordneten Blättchen.



Zur Umwandlung in das freie Glycerid werden 10 g Aceton-Verbindung mit 140 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure in einem Bade von 75—80° erwärmt. Dabei schmilzt sie, und man muß durch Schütteln für dauernde gute Aufschwemmung des Öles sorgen. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. ist es zum allergrößten Teil gelöst, und dafür beginnt sich das freie Nitrobenzoyl-glycerin krystallisiert abzuschneiden. Nach weiteren 20 Minuten läßt man langsam erkalten, kühlt dann noch in Eis und wäscht schließlich den filtrierten Niederschlag mit Wasser. Gewicht nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator 7.3 g, entsprechend 85 % der Theorie. Das Präparat ist schon nahezu rein. Zur völligen Reinigung genügt Umkrystallisieren aus kochendem Chloroform, wobei schief abgeschnittene, häufig zu Büscheln vereinigte, schwach gelbe Prismen erhalten werden.

0.1593 g Sbst. (bei 78° und 15 mm über P₂O₅ getr.): 0.2896 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 7.05 ccm N (17°, 760 mm).

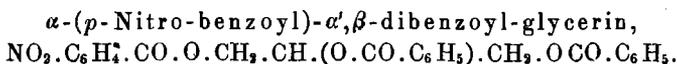
C₁₀H₁₁O₆N (241.09). Ber. C 49.77, H 4.60, N 5.81.

Gef. » 49.58, » 4.60, » 5.95.

Das *p*-Nitrobenzoyl-glycerin schmilzt bei 107°, ist geruchlos und schmeckt bitter. Es löst sich sehr leicht in kaltem Essigäther und Alkohol, dagegen schwer in Äther, Chloroform, Benzol und noch schwerer in Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff. Von heißem Wasser wird es in reichlicher Menge aufgenommen und fällt beim Abkühlen zum allergrößten Teil wieder aus.

Rückverwandlung in die Aceton-Verbindung: Die Lösung von 1 g *p*-Nitrobenzoyl-glycerin in 15 ccm trockenem Aceton, das 1 % Salzsäure gelöst enthielt, wurde nach Zugabe von 1 g gegläubtem Natriumsulfat 16 Stdn. geschüttelt, dann mit Bleicarbonat neutralisiert, abfiltriert und unter Zusatz von etwas Silberoxyd auf

dem Wasserbad verdampft. Die ätherische Lösung des Rückstandes ließ sich leicht von den Silberverbindungen durch Filtration trennen und hinterließ beim abermaligen Eindampfen die Aceton-Verbindung des Glycerids als gelb gefärbtes Öl, das beim Abkühlen rasch krystallisierte. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Petroläther war der Schmelzpunkt 56° , und bei der gleichen Temperatur schmolz ein Gemisch mit dem ursprünglichen *p*-Nitrobenzoyl-aceton-glycerin. Ausbeute 0.8 g oder 68.4 % der Theorie.

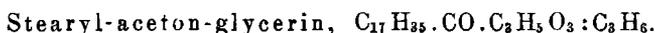


7.2 g α -(*p*-Nitro-benzoyl)-glycerin und 5 g Pyridin werden in 35 ccm Chloroform gelöst und langsam bei 0° mit 8.4 g frisch destilliertem Benzoylchlorid und 5 ccm Chloroform versetzt. Nach zweitägigem Stehen wird mit viel Äther aufgenommen und mit eiskalter verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Hierbei fällt das Produkt aus der Äther-Chloroform-Schicht krystallinisch aus. Ausbeute 12.8 g = 95 % der Theorie. Zum Umkrystallisieren wird in 200 ccm heißem Alkohol gelöst und langsam auf 0° abgekühlt.

p-Nitrobenzoyl-dibenzoyl-glycerin krystallisiert in farblosen, vierkantigen Nadeln. Es schmilzt bei 114° (korr.), löst sich leicht in kaltem Chloroform, ferner in Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Äther und Petroläther.

0.1542 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 0.3624 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1596 g Subst.: 4.55 ccm N (17° , 758 mm, über 33-proz. KOH). — 0.2847 g Subst. verbrauchten bei der Verseifung 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOHl.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N}$ (449.16). Ber. C 64.12, H 4.26, N 3.12, Vers.-Zahl 374.7.
Gef. » 64.10, » 4.40, » 3.31, » 373.1.



Das für unsere Versuche erforderliche Stearylchlorid stellten wir aus reiner Stearinsäure mittels Phosphorpentachlorids in bekannter Weise her und reinigten es durch Destillation im Hochvakuum. Bei 0.5—1 mm ging es ohne bemerkbare Zersetzung zwischen 164° und 166° über. Es war dann ganz farblos und krystallisierte leicht.

Zur Mischung von 6 g Aceton-glycerin mit 5.4 g Chinolin (1.1 Mol.) fügten wir in mehreren Portionen und unter dauerndem Umschütteln 11.4 g Stearylchlorid (1 Mol.). Um starke Selbsterwärmung zu verhüten, wurde dabei gut gekühlt. Während der Zugabe des Chlorids trübte sich die Flüssigkeit, und im Laufe weniger Minuten entstand eine breiige Masse, die schließlich ganz erstarrte.

Nach 2 Tagen wurde mit einem Gemisch von 100 ccm Äther und 100 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure aufgenommen, die abgehobene Ätherschicht noch zweimal mit je 60 ccm $\frac{1}{2}$ -H₂SO₄ gründlich gewaschen und schließlich mit 20 ccm einer 10-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung geschüttelt. Dabei entstand eine recht lästige Emulsion. Um sie zu zerstören, war es nötig, die gebildete Seife durch Zusatz von 4–5 g Kochsalz auszuflocken und das Ganze durch eine große Saugnutsche zu filtrieren. Nun ließ sich die Ätherschicht gut abheben. Sie wurde nach dem Waschen durch Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Der krystallinische Rückstand von 11.7 g (78 % der Theorie) wurde aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei man das Stearyl-aceton-glycerin in Form langer, farbloser Nadeln und schon ganz rein erhielt.

Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1678 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1770 g H₂O.

C₂₄H₄₆O₄ (398.37). Ber. C 72.29, H 11.64.

Gef. » 72.33, » 11.80.

Das Stearyl-aceton-glycerin sintert schwach bei 37° und schmilzt bei 40–41°. Es löst sich sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, leicht in warmem Alkohol, Methylalkohol und Aceton, so gut wie gar nicht dagegen in Wasser.

α -Monostearyl-glycerin (α -Monostearin),

C₁₇H₃₅.CO.O.CH₂.CH(OH).CH₂.OH.

Zur Lösung von 3 g Aceton-Verbindung in 15 ccm Äther fügt man 15 ccm konz. wäßrige Salzsäure (D = 1.19). Beim Umschütteln tritt unter Erwärmung vorübergehend klare Mischung ein, bald aber erfolgt wieder Trennung in zwei Schichten. Während der Operation sorgt man durch passende Kühlung dafür, daß eine Temperatur von 20–25° eingehalten wird. Man bewahrt noch 30 Minuten bei 20° auf, versetzt dann mit 60 ccm Wasser und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. in Kältemischung stehen. Das Monostearin hat sich nun als voluminöse Masse auf der Flüssigkeit schwimmend abgeschieden. Es wird abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ausbeute an dem schon recht reinen Präparat betrug 2.5 g oder 83 % der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus 75 ccm warmem Äther umkrystallisiert, wobei nur geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.1566 g Sbst. (bei 56° und 0.3 mm getr.): 0.4038 g CO₂, 0.1663 g H₂O.

C₂₁H₄₂O₁ (358.34). Ber. C 70.32, H 11.81.

Gef. » 70.32, » 11.88.

Für die Acylbestimmung wurden 0.3898 g mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -alkoholischer Kalilauge 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach Zugabe von 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Salzsäure waren zur Neutralisation 11.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge erforderlich, während sich 10.9 ccm berechnen.

Vers.-Zahl. Ber. 156.5. Gef. 158.0.

α -Monostearin schmilzt bei 81—82°). Die wieder erstarrte Masse verflüssigt sich bei erneutem Erhitzen gegen 75—76°. Krystallisiert man α -Monostearin vom Schmp. 81—82° aus Alkohol und läßt einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung, so findet man meist einen 1—2° tieferen Schmelzpunkt.

Auf folgende Weise haben wir ein Präparat erhalten, das ohne weiteres den niedrigeren Schmelzpunkt zeigte: Als wir 0.1 g Monostearin vom Schmp. 81—82° in 10 ccm kochendem Äther lösten und möglichst rasch in Kältemischung abkühlten, fiel ein feiner, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen die unveränderte Zusammensetzung eines Monostearins, aber den Schmp. 76—77° aufwies. Der erstarrte Schmelzfluß schmolz auch hier bei 75—76°. Durch erneutes Lösen in Äther und langsames Auskrystallisieren wurde aber wieder die höher schmelzende Form zurück-erhalten.

Monostearin löst sich in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht, dagegen schwer in kaltem Äther und Petroläther und krystallisiert hieraus in kleinen, unregelmäßigen, meist länglichen Plättchen. In Wasser ist es nahezu unlöslich.

Die Rückverwandlung in den Aceton-Körper wurde auf die mehrfach geschilderte Weise mit 1 g α -Monostearin und der 40-fachen Menge acetonischer Salzsäure von 1% ausgeführt. Zur Bindung des bei der Acetonierung gebildeten Wassers wurden 2 g frisch geglühtes Natriumsulfat zugefügt. Nach 2 Tagen wurde die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und beim Verdampfen der Lösung ein krystallinisches Rohprodukt erhalten, das noch geringe Mengen von unverändertem Monostearin enthielt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war aber die Aceton-Verbindung schon ganz rein und schmolz jetzt bei 40—41°. Eine Mischprobe mit dem ursprünglichen Stearyl-aceton-glycerin ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Auch die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse entsprachen ganz denen des ursprünglichen, aus Aceton-

1) Über die Befunde anderer Verfasser vergl. Berthelot, Chim. org. synth. II, 65; Schmp. 61°; Hundeshagen, J. pr. [2] 28, 226; Schmp. 60—62°; Guth, Ztschr. f. Biol. 44, 78; Schmp. 73°; Krafft, B. 36, 4339 [1903]; Schmp. 78°; Grün u. Theimer, B. 40, 1793 u. 1801 [1907]; Schmp. 80° (β -Monostearin?).

glycerin erhaltenen Präparates, so daß an ihrer Identität kein Zweifel sein kann. Ausbeute 0.7 g oder 63% der Theorie.

Lauryl-aceton-glycerin, $C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot C_3H_5O_3 : C_3H_5$.

Zu einer auf 0° abgekühlten Mischung von 11.2 g Aceton-glycerin (1 Mol.) und 12 g Chinolin (1.1 Mol.) fügt man im Laufe von 10 Minuten portionsweise und unter dauernder Kühlung 18.5 g (1 Mol.) Laurylchlorid. Zum Schluß erstarrt die Mischung zu einem farblosen Krystallkuchen. Nach 20-stündigem Stehen wird durch Schütteln mit 100 ccm Äther und 50 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure in Lösung gebracht und wie üblich aufgearbeitet. Sollte sich, wenn man zur Entfernung von Laurinsäure mit Kaliumbicarbonat schüttelt, durch die entstehende Seife eine Emulsion bilden, welche das Abheben der ätherischen Lösung erschwert, so hilft man sich auf die gleiche Art, die zuvor bei der Darstellung des Stearyl-aceton-glycerins geschildert wurde. Schließlich erhält man das Lauryl-aceton-glycerin als dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das durch Destillation im Hochvakuum leicht völlig gereinigt werden kann. Unter 0.2—0.3 mm ging es bei einer Badtemperatur von 190—200° über. (Temp. des Thermometers im Dampf 151—152°.) Ausbeute über 75% der Theorie.

0.1614 g Sbst.: 0.4075 g CO_2 , 0.1575 g H_2O .

$C_{18}H_{34}O_4$ (314.27). Ber. C 68.73, H 10.91.

Gef. » 68.86, » 10.92.

1. Präparat:

$n_D^{13} = 1.4454$

$d_4^{13} = 0.9537$

2. Präparat:

$n_D^{13} = 1.4456$

$d_4^{13} = 0.9532$

M.-R_D: Ber. ($C_{18}H_{34}O_3 \cdot O''$) 88.06. Gef. 87.77, 87.86.

Lauryl-aceton-glycerin ist ein farbloses Öl, das in Kältemischung vollständig zu einer schneeweißen Krystallmasse erstarrt, die bei + 8 bis + 9° wieder schmilzt. Es mischt sich mit Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform in jedem Verhältnis. In Wasser ist es auch beim Kochen nahezu unlöslich.

α -Monolauryl-glycerin (α -Monolaurin),

$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$.

Die Verwandlung des Aceton-Körpers in das freie Glycerid vollzieht sich hier leichter als beim Stearinsäure-Derivat. Verfäbrt man ebenso, wie es dort beschrieben wurde, so geht die Hydrolyse zum Teil weiter, und das Reaktionsprodukt ist stark durch Laurinsäure verunreinigt. Um das zu vermeiden, entfernt man das Aceton durch starke Salzsäure in der Kälte auf folgende Art:

Man löst 9 g Lauryl-aceton-glycerin in 45 ccm Äther, kühlt auf -15° ab und fügt unter Umschütteln und dauernder guter Kühlung in Kältemischung in kleinen Mengen, aber ziemlich rasch 45 ccm konz. HCl ($D = 1.19$) zu. Ein eingetauchtes Thermometer steigt hierbei bis auf 0° , und vorübergehend tritt klare Mischung ein. Aber auch wenn man jetzt wieder sofort auf -15° abkühlt, beginnt rasch die Ausscheidung von Krystallen, und bald verwandelt sich das Ganze in einen farblosen Brei. Nach 7—8 Minuten fügt man 200 ccm kaltes Wasser zu und bewahrt noch 25 Minuten in Kältemischung auf.

Nach dem Absaugen und Waschen betrug die Ausbeute an dem schon recht reinen Präparat 7.7 g, war also nahezu theoretisch. Bei der Krystallisation aus einer Mischung von Äther und Petroläther stieg der Schmelzpunkt nur noch wenig und blieb weiterhin konstant.

0.1700 g Subst. (bei 35° und 10 mm getr.): 0.4104 g CO_2 , 0.1647 g H_2O .
— 0.1589 g Subst. entsprachen 5.65 ccm $\text{N}/_{10}\text{-KOH}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (274.24). Ber. C 65.63, H 11.03, Vers.-Zahl 204.5.
Gef. » 65.84, » 10.84, » 199.5.

Den Schmelzpunkt des α -Monolaurins fanden wir bei $62\text{--}63^{\circ}$, während Krafft 59° ¹⁾, Grün und v. Skopnik 52° ²⁾, van Eldik Thieme 58.9° ³⁾ angeben.

α -Monolaurin löst sich leicht in kaltem Äther, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Benzol und Alkohol. Aus heißem Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff fällt es in kleinen fettig glänzenden Blättchen aus.

Rückverwandlung des α -Monolaurins in den Aceton-Körper: Da der Aceton-Körper flüssig ist und durch Destillation gereinigt werden muß, haben wir hier etwas größere Mengen Glycerid als sonst verarbeitet. Der Prozeß verläuft etwas anders als bei den früheren Beispielen und soll deshalb etwas genauer beschrieben werden.

Die Lösung von 3 g α -Monolaurin in 120 ccm 1-proz. wasserfreier acetonischer Salzsäure wurde mit 6 g frisch geglühtem Natriumsulfat 2 Tage geschüttelt, dann mittels Silbercarbonats vom Halogenwasserstoff befreit, filtriert, und das Filtrat nach abermaliger Zugabe von etwas frischem Silbercarbonat im Vakuum verdampft. Der ölige Rückstand, der infolge seines Gehaltes an unverändertem Monolaurin in der Kälte teilweise krystallinisch erstarrte, wurde mit Äther aufgenommen, durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter klar filtriert, das Lösungsmittel wieder verjagt, der Rückstand bei -15° mit Pe-

¹⁾ B. 36, 4340 [1903].

²⁾ B. 42, 3750 [1909].

³⁾ J. pr. [2] 85, 284 [1912].

troläther ausgelaugt. Hierbei ging nur die Aceton-Verbindung in Lösung, während etwa 0.3 g α -Monolaurin zurückblieben. Nach Entfernung des Petroläthers ging der Rückstand unter 0.5—0.6 mm bei einer Badtemperatur von 165—180° (Temperatur der Dämpfe 158—160°) fast restlos über. Ausbeute 64% der Theorie. Das Produkt wies dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das aus Aceton-glycerin gewonnene Präparat auf, dem es auch sonst in jeder Beziehung gleich. Auch die Molekularrefraktion war die gleiche:

$$n_D^{13} = 1.4454, \quad d_D^{13} = 0.9526$$

M.-R_D: Ber. (C₁₈H₃₄O₃O[•]) 88.06. Gef. 87.87.

Für Präparate aus Aceton-glycerin war gefunden: 87.86, 87.77.

Di-phenylurethan des α -Monolaurins,
C₁₁H₂₃.CO.O.CH₂.CH(O.CO.NH.C₆H₅).CH₂.O.CO.NH.C₆H₅.

0.5 g α -Monolaurin wurden mit 0.87 g (4 Mol.) Phenylisocyanat versetzt und einige Minuten auf 60° erwärmt, wobei klare Lösung eintrat. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur hatte sich eine dicke Krystallmasse abgeschieden, die zur Entfernung des überschüssigen Phenyl-isocyanats zweimal mit Petroläther in der Kälte aufgeschlämmt, dann abgesaugt wurde. Der Schmelzpunkt des so in theoretischer Ausbeute gewonnenen Rohproduktes lag bei 84—89° und stieg nach dreimaligem Umkrystallisieren aus je 30 ccm kochendem Petroläther auf 87—89°. Nach 1/4-stündigem Kochen von 0.1 g in 25 ccm Petroläther (Sdp. 50—90°) und langsamem Auskrystallisieren wurde ein Präparat vom Schmp. 92—94° erhalten, das jedoch nach 2 Monate langem Liegen in einem Röhrchen aus gewöhnlichem Gerätéglass wieder auf den ursprünglichen Wert (87—89°) zurückging. Wie diese Erscheinung zu deuten ist, können wir vorerst nicht sagen.

0.1731 g Sbst. vom Schmp. 89° (bei 56° und 10 mm über Paraffin getr.): 0.4322 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.1546 g Sbst.: 7.7 ccm N (15°, 746 mm, KOH von 33%).

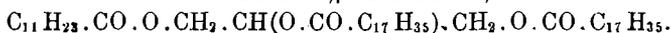
C₂₉H₄₀O₆N₂ (512.34). Ber. C 67.92, H 7.87, N 5.47.

Gef. » 68.09, » 7.82, » 5.72.

0.1536 g Sbst. vom Schmp. 94°: 7.3 ccm N (20°, 757 mm, KOH von 33%).

Ber. N 5.47. Gef. N 5.44.

Das Urethan löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigäther, etwas weniger leicht in kaltem Äther und heißem Alkohol, aber nur recht schwer in Petroläther. Aus letzterem krystallisiert es in kleinen Blättchen. Beim Reiben wird es stark elektrisch.

α -Lauro- α' , β -distearin,

Als wir zur Lösung von 1 g α -Monolaurin in 1 ccm trockenem Chloroform eine Mischung von 1.2 g Stearinsäurechlorid (2.1 Mol.) mit 0.6 g Chinolin (2.4 Mol.) und 1 ccm Chloroform fügten, trat unter mäßiger Selbsterwärmung klare Lösung ein. Durch Eiskühlung hielten wir die Temperatur unter 30°. Schon nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung von Chinolin-Chlorhydrat, und weiterhin erstarrte das ganze Reaktionsgemisch. Nach mehrtägigem Stehen wurde durch Schütteln mit 60 ccm Äther und 30 ccm $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure aufgenommen, der ätherische Teil nochmals mit Säure, dann gründlich mit Kaliumcarbonat-Lösung und zuletzt mit Wasser geschüttelt. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung fiel beim starken Abkühlen auf -15° bis -20° das Glycerid in losen Flocken aus. Die Ausbeute betrug etwa 2 g oder 68 % der Theorie. Das Präparat war schon ziemlich rein, aber noch etwas gefärbt. Bei der Krystallisation aus Äther unter Anwendung von Tierkohle wurde es ganz farblos. Um es in deutlichen Krystallen zu erhalten, haben wir einen Teil in einer Mischung von gleichen Teilen Äther und Alkohol gelöst. Beim langsamen Verdunsten bildeten sich dann stark verfilzte kleine Nadelchen.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol und Äther umkrystallisiert.

0.1229 g Sbst. (getr. über P_2O_5 bei 56° und 10 mm): 0.3420 g CO_2 , 0.1354 g H_2O . — 0.3706 g Sbst. verbr. bei der Verseifung 13.7 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

$C_{51}H_{98}O_6$ (806.78). Ber. C 75.86, H 12.24, Vers.-Zahl 208.6.

Gef. » 75.90, » 12.32, » » 207.5.

α -Lauro- α' , β -distearin löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Alkohol. Es schmilzt bei $49-50^\circ$, also bei der gleichen Temperatur, die Grün und Theimer¹⁾ für ihr aus Distearo- α -chlorhydrin und Kaliumlaurinat dargestelltes α -Lauro- α' , β -distearin angeben.

Palmityl-aceton-glycerin, $C_{15}H_{31}.CO.C_3H_5O_3:C_3H_6$.

Für die Bereitung diente Palmitylchlorid, das aus reiner Palmitinsäure mit Phosphorpentachlorid in bekannter Weise hergestellt war und im Hochvakuum bei 0.8 mm konstant bei $162-163^\circ$ destillierte. Zur Umsetzung gelangten 12 g Chlorid mit 6.4 g Acetonglycerin und 6.8 g Chinolin, wobei der Versuch ganz wie in den bisher geschilderten Fällen verlief. Erhalten wurden 15 g gut krystallisiertes Rohprodukt = 92.5 % der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus 60 ccm abs. Alkohol war das Präparat rein.

¹⁾ B. 40, 1796 [1907].

Für die Analyse war nochmals aus der vierfachen Menge Alkohol umkrystallisiert.

0.1578 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.4140 g CO₂, 0.1654 g H₂O.

C₂₂H₄₂O₄ (370.34). Ber. C 71.29, H 11.43.

Gef. » 71.55, » 11.71.

Palmityl-aceton-glycerin krystallisiert aus Alkohol in dünnen, unregelmäßig ausgebildeten Blättchen vom Schmp. 34—35°. Es löst sich sehr leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Aceton, etwas schwerer in kaltem Alkohol.

α -Monopalmityl-glycerin (α -Monopalmitin),

C₁₅H₃₁.CO.O.CH₂.CH(OH).CH₂.OH.

Man löst 5 g der Aceton-Verbindung in 25 ccm absolutem Äther und fügt vorsichtig unter Umschütteln 25 ccm konz. wäßrige Salzsäure (D = 1.19) zu. Durch anfängliche Eiskühlung sorgt man dafür, daß dabei die Temperatur zwischen 20—25° bleibt. Es tritt vorübergehend klare Mischung ein, dann aber erfolgt Trennung in zwei Schichten, und gleichzeitig beginnt die Abscheidung von krystallinischem Monopalmitin. Man bewahrt noch 25—30 Min. bei 20° auf, fügt dann 140 ccm Wasser zu und läßt unter zeitweisem Umschütteln ½ Stde. in Kältemischung stehen. Das Monopalmitin hat sich nun als voluminöse Masse auf der Flüssigkeit abgeschieden. Es wird ohne weiteres abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu theoretisch. Nach dem Umkrystallisieren aus viel kochendem Äther wurden 4.2 g reines Monopalmitin vom Schmp. 78—79° erhalten.

Zur Analyse war noch zweimal aus heißem Äther umkrystallisiert.

0.1670 g Sbst. (getr. bei 56° und 10 mm): 0.4240 g CO₂, 0.1728 g H₂O.
— 0.3212 g Sbst. entsprachen 9.6 ccm ⁿ/₁₀-KOH.

C₁₉H₃₈O₄ (330.30). Ber. C 69.03, H 11.59, Vers.-Zahl 169.8.

Gef. » 69.24, » 11.58, » » 167.7.

α -Monopalmitin löst sich ebenso wie Monostearin in fast allen gebräuchlichen organischen Solvenzien leicht, mit Ausnahme von kaltem Äther, aus dem es sich bei langsamer Krystallisation in großen, fettig glänzenden Blättchen abscheidet. In Wasser ist es nahezu unlöslich.

Den Schmelzpunkt des krystallisierten α -Monopalmitins fanden wir bei 78—79°, den des erstarrten Schmelzflusses bei 72—73°, während Berthelot 58°¹⁾, Chittenden und Smith 63°²⁾, Guth

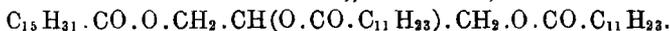
¹⁾ Ch. org. II, 75 [1860].

²⁾ Am. 6, 225 [1884].

65^{o1)}, K fafft 72^{o2)} angeben. Wahrscheinlich gehört aber auch Grüns β -Monopalmitin³⁾ vom Schmp. 74^o hierher. Ganz wie beim α -Monostearin erhielten wir durch schnelles Abkühlen einer ätherischen Lösung von α -Palmitin eine niedriger, und zwar bei 74—75^o schmelzende Modifikation, deren erstarrter Schmelzfluß sich bei 71—72^o verflüssigte.

Bei der Acetonierung von 1 g α -Monostearin, auf deren ausführliche Schilderung wir verzichten, betrug die Ausbeute an reiner Aceton-Verbindung 62%. Das Produkt erwies sich auch hier nach dem Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften als vollkommen identisch mit dem aus Aceton-glycerin und Palmitylchlorid gewonnenen Präparat.

α -Palmito- α' , β -dilaurin,



1.6 g α -Monopalmitin wurden unter schwachem Erwärmen mit, 10 cm trockenem Chloroform in Lösung gebracht, mit 1.53 g (4 Mol.) Pyridin vermischt und dann unter Eiskühlung portionsweise 2.1 g (2 Mol.) Laurylchlorid zugefügt.

Die anfangs klare Lösung entmischte sich nach einiger Zeit und schied ein dickflüssiges Öl ab, das jedoch durch Zugabe von ein wenig Chloroform wieder in Lösung gebracht werden konnte. Dieselbe Erscheinung trat noch 1—2-mal auf. Nach 24-stündigem Stehen bei 35^o wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet und so das Triglycerid als blättrige, fettige Masse erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war es ganz rein, und die Ausbeute betrug dann noch 87% der Theorie.

0.1492 g Sbst. (bei 56^o und 10 mm unter Schmelzung getr): 0.4072 g CO₂, 0.1611 g H₂O. — 0.2646 g Sbst. verbr. bei der Verseifung 11.65 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

C₄₃H₈₂O₆ (694.66). Ber. C 74.28, H 11.90, Vers.-Zahl 242.3.

Gef. » 74.43, » 12.08, » » 247.0.

α -Palmito- α' , β -dilaurin sintert schwach bei 45^o und schmilzt bei 47—48^o; die wieder erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erwärmen bei derselben Temperatur. Das Triglycerid löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Aceton. Aus warmem Alkohol krystallisiert es beim langsamen Erkalten in ganz dünnen Nadelchen, die meist sternförmig angeordnet sind.

1) Ztschr. f. Biol. 44, 78 (C. 1903, I 133). 2) B. 36, 4342 [1903].

3) B. 43, 1288 [1910].