

Das getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

0.1829 g Sbst.: 0.0561 g CO₂, 0.0259 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.1334 g BaSO₄, 0.0640 g Mg₂P₂O₇. — 0.1870 g Sbst.: 0.1474 g BaSO₄, 0.0719 g Mg₂P₂O₇. — 0.1280 g Sbst.: 0.1010 g BaSO₄. — 0.1785 g Sbst.: 0.0858 g AgCl.

C₂H₄O₄ClPBa (295.91).

Ber. C 8.11, H 1.36, P 10.48, Ba 46.44, Cl 11.98.
Gef. » 8.37, » 1.59, » 10.54, 10.70, » 46.43, 46.40, 46.44, » 11.88.

Die kalt bereitete, konzentrierte wäßrige Lösung scheidet beim Kochen einen Teil des Salzes in Krystallen aus, die sich beim Abkühlen wieder lösen.

Silbersalz, Cl.CH₂.CH₂.O.PO₃Ag₂. Es fällt aus der kalt bereiteten Lösung des Bariumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in feinen Nadelchen aus, die am Licht, besonders in feuchtem Zustand, grau werden.

Für die Analyse wurde bei 56° und 12 mm getrocknet.

0.2032 g Sbst.: 0.1552 g AgCl.

C₂H₄O₄ClPAg₂ (374.34). Ber. Ag 57.66. Gef. Ag 57.50.

Das Bleisalz fällt aus der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes durch Bleinitrat als farbloser, amorpher Niederschlag.

189. Emil Fischer †: Wanderung von Acyl bei den Glyceriden¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1920.)

Bisher hat man bei der Synthese von Glyceriden wohl allgemein angenommen, daß die im Molekül schon vorhandenen Acyle ihre Stellung unverändert behalten, auch wenn andere Gruppen, z. B. Halogen, durch Substitution entfernt werden. Auf dieser Voraussetzung beruhen viele Schlüsse über die Struktur der Mono- und Diglyceride, sowie der gemischten Triglyceride. Als Beispiel führe ich nur die der Neuzeit angehörenden Untersuchungen von A. Grün und seinen Mitarbeitern an²⁾.

¹⁾ Die folgende Abhandlung gelangt ohne wesentliche Veränderungen, in der Form zum Abdruck, in welcher sie beim Tode Emil Fischers vorlag. Fischer beabsichtigte, ihr Ergebnis noch durch einige weitere Experimente zu stützen. Sein Mitarbeiter Dr. Ernst Pfähler, der auch die anderen Versuche ausführte, hat diese Ergänzungen vorgenommen. Ein kurzer Bericht darüber ist in den theoretischen Teil aufgenommen, aber als nachträglicher Zusatz ausdrücklich gekennzeichnet.
M. Bergmann.

²⁾ B. 38, 2284–87 [1905]; 40, 1793 [1907]; 43, 1288 [1910]; 45, 3420 [1912].

Die Voraussetzung ist mir aber zweifelhaft geworden seit der Beobachtung, daß bei manchen Phenol-carbonsäuren, z. B. der Gallussäure und Protocatechusäure, außerordentlich leicht eine Wanderung von Acyl aus der *para*- in die *meta*-Stellung erfolgt¹⁾. Es wurde auch schon die Vermutung ausgesprochen, daß bei den mehrwertigen Alkoholen ähnliche Umlagerungen stattfinden könnten²⁾.

In der Tat ist es jetzt bei den Glyceriden gelungen, den Beweis dafür zu liefern.

Wird ein α -Monoacyl-glycerin von der allgemeinen Formel I mit einem Säurechlorid B.Cl und Chinolin oder Pyridin bei ge-



wöhnlicher Temperatur behandelt, so entsteht anscheinend ganz glatt und mit guter Ausbeute ein gemischtes Triglycerid, dem man wohl ohne Bedenken die Formel II geben darf.

Behandelt man in der gleichen Weise das α -Jodhydrin des Glycerins, so resultiert ein Diacyl-jodhydrin von der Formel III.



Hier läßt sich nun das Jod leicht gegen Hydroxyl austauschen, und man sollte erwarten, daß dabei das α, β -Diacylderivat IV gebildet wird. Dann müßte bei Einführung des Acyls A auch dasselbe gemischte Triglycerid wie Formel II entstehen. In Wirklichkeit erhält man aber eine isomere Verbindung von höherem Schmelzpunkt und geringerer Löslichkeit.

Bei den jetzigen Anschauungen über die Struktur der Glyceride ist das nur möglich, wenn bei einer der obigen Reaktionen eine Verschiebung vom Acyl stattfindet. Ich halte es nun für sehr wahrscheinlich, daß diese Umlagerung bei der Herausnahme des Jods in der Weise erfolgt, daß das in der β -Stellung befindliche Acyl in die α -Stellung übergeht. Das Produkt würde also ein α, α' -Diacyl-glycerin V. sein. Bei Einführung des Radikals A muß dann das mit der Formel II. isomere Triglycerid VI. entstehen. Der symmetrische Bau des letzteren würde auch zu dem höheren Schmelzpunkt und der geringeren Löslichkeit passen.

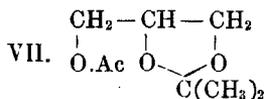


Der Vorgang der Umlagerung wurde bisher in drei Fällen festgestellt, bei denen außer dem α -Jodhydrin folgende Mono-glyceride:

¹⁾ E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. 51, 45 [1918].

²⁾ E. Fischer, B. 52, 812 [1919].

Acetyl-, Benzoyl- und *p*-Nitro-benzoyl-Derivat zur Anwendung kamen. Die letzten drei Stoffe sind dadurch als α -Verbindungen gekennzeichnet, daß sie sehr leicht eine Aceton-Verbindung (VII.) liefern¹⁾. Sie kamen in ganz reinem Zustand zur Verwendung. Wie



man solche reinen α -Monoacyl-glycerine gewinnt, werde ich in einer ausführlichen Abhandlung über Glyceride schildern²⁾.

Das krystallisierte α -Jodhydrin ist jetzt ein leicht zugängliches Material, da es von den Farbwerken zu Höchst a. M. unter dem Namen »Alival« in den Handel gebracht wird. Es läßt sich ebenfalls leicht acetonieren.

Für die Wahl der *p*-Nitro-benzoyl-Verbindungen war der relativ hohe Schmelzpunkt maßgebend. Als viertes Radikal wurde noch das Stearyl benutzt.

Obige Betrachtung über die Struktur der neuen Glyceride scheint zurzeit genügend begründet zu sein, um ihre Nomenklatur danach zu gestalten. Das ist geschehen in der folgenden Tabelle, welche die Verschiedenheit der isomeren, gemischten Triglyceride veranschaulichen soll:

	Schmelzpunkt	Löslichkeit: 100 g Aceton lösen bei 21°
{ α -Benzoyl- α' , β -di-(<i>p</i> -nitro-benzoyl)-glycerin	122—122 ¹ / ₂ ⁰	9.6 g
{ α , α' -Di-(<i>p</i> -nitro-benzoyl)- β -benzoyl-glycerin	152—152 ¹ / ₂ ⁰	3.7 g
{ α -Acetyl- α' , β -di-(<i>p</i> -nitro-benzoyl)-glycerin ³⁾	129—130 ⁰	2.94 g
{ α , α' -Di-(<i>p</i> -nitro-benzoyl)- β -acetyl-glycerin	161 ⁰	2.34 g
{ α -Acetyl- α' , β -distearyl-glycerin	59 ⁰	0.341 g
{ α , α' -Distearyl- β -acetyl-glycerin	64 ⁰	0.201 g

¹⁾ Da nach neueren Versuchen (vgl. S. 1606 und 1611) das Trimethylen-glykol im Gegensatz zum Äthylen- und Propylenglykol unter den üblichen Bedingungen keine Aceton-Verbindung liefert, so scheint die Acetonierung nur bei benachbarten Alkoholgruppen einzutreten. Ich werde später genauere Mitteilungen darüber machen und daran Schlüsse über die Struktur der Zucker-Aceton-Verbindungen knüpfen.

²⁾ Vergl. die voranstehend (S. 1606 ff.) abgedruckte Abhandlung.

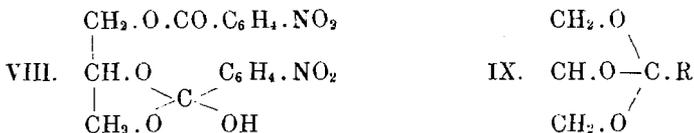
³⁾ Das α -Acetyl- α' , β -di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin wird in einer späteren Veröffentlichung beschrieben werden. — Vgl. die voranstehende Abhandlung S. 1614.

Als vierter Fall wurde die Kombination von einem *p*-Nitro-benzoyl und zwei Stearylen behandelt. Auch hier wurden zwei Isomere erhalten. Aber diesmal hat das symmetrische β -(*p*-Nitro-benzoyl)- α, α' -distearyl-glycerin den niedrigeren Schmelzpunkt; er liegt nämlich bei 61°, während die unsymmetrische Verbindung bei 74 $\frac{1}{2}$ ° schmilzt¹⁾.

Die Bildung der α, α' -Diglyceride aus dem α, β -Diacetyl- α' -jodhydrin erfolgt so leicht, daß sie sicherlich zurzeit die bequemste Methode zur praktischen Darstellung dieser Stoffe ist. A. Grün und B. Schreyer haben für die gleiche Reaktion das α -Chlorhydrin verwendet und geglaubt, aus seinen Acylderivaten durch Abspaltung des Halogens die α, β -Diglyceride erhalten zu haben²⁾. Nach den jetzigen Erfahrungen ist es wahrscheinlich, daß sie ebenfalls α, α' -Diglyceride in Händen hatten. Die Verwendung des Jodhydrins ist zwar etwas kostspieliger, aber sie hat den Vorzug, daß die Abspaltung des Halogens erheblich leichter erfolgt, und daß deshalb reinere Präparate erhalten werden.

Der Mechanismus der Acyl-Wanderung bei den Glyceriden ist vorläufig noch ganz in Dunkel gehüllt. Ich will aber hier, gerade so wie für den entsprechenden Vorgang bei den Phenol-carbonsäuren³⁾, auf die Möglichkeit hinweisen, daß bei der Ablösung des Jods aus den Diacyl-jodhydrinen zunächst ein Zwischenprodukt entsteht, welches für die *p*-Nitro-benzoyl-Verbindung die Formel VIII. haben würde. Dieses könnte dann nachträglich sehr leicht in α, α' -Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin übergehen.

Solche Diester der *o*-Carbonsäuren mit den mehrwertigen Alkoholen sind bisher allerdings ebenso wenig bekannt wie die entsprechenden Triester von der allgemeinen Formel IX.

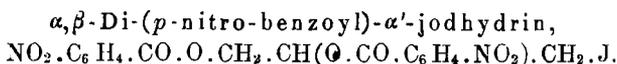


Aber die Möglichkeit ihrer Existenz läßt sich nicht von vornherein leugnen. Obschon es mir bisher nicht gelungen ist, irgend einen dieser Stoffe sicher zu isolieren, so habe ich mich doch von dem Eindruck nicht frei machen können, daß sie vielleicht in den undefinierbaren Ölen, die häufig bei der Acylierung mehrwertiger Alkohole neben den krystallisierten Verbindungen entstehen, enthalten sind. Sollte es gelingen, sie zu gewinnen, so würde die Chemie der Glyceride oder allgemein der Ester der mehrwertigen Alkohole an

¹⁾ Nachträglicher Zusatz. ²⁾ B. 45, 3420 [1912].

³⁾ B. 51, 51 [1918].

Mannigfaltigkeit sehr gewinnen. Gleichzeitig aber würde die Frage ihrer Struktur im Einzelfalle viel verwickelter werden.



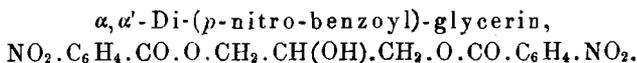
Eine Lösung von 5 g α -Jodhydrin (Alival) in 4.5 g trockenem Pyridin wurde bei 0° mit einer Lösung von 9.3 g p -Nitro-benzoylchlorid in 20 ccm trockenem Chloroform vermischt, nach 18-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Wasser versetzt und zweimal ausgeäthert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit ganz verdünnter, eiskalter Schwefelsäure und mit Bicarbonat-Lösung schied sich aus dem Äther ganz allmählich das Di- $(p$ -nitro-benzoyl)- α -jodhydrin krystallinisch aus. Ausbeute 11.3 g oder 90% der Theorie.

Für die Analyse war aus der 5-fachen Menge Aceton umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1680 g Sbst.: 0.2524 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 0.0902 g AgJ.

C₁₇H₁₃O₈N₂J (500.09). Ber. C 40.79, H 2.62, J 25.39.
Gef. » 40.97, » 2.85, » 25.55.

Die Verbindung krystallisiert aus Aceton in beiderseits zugespitzten, lanzettförmigen Nadelchen, die oft zu kugelförmigen Gebilden verwachsen sind. Sie schmilzt bei 102—103°. Sie ist leicht löslich in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther.



3.0 g α, β -Di- $(p$ -nitro-benzoyl)- α' -jodhydrin werden in 40 ccm Propylalkohol gelöst, mit 2.0 g Silbernitrit und 5 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, dann heiß filtriert und auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand ist ein zähes Öl, das sich beim Verreiben mit Äther in ein Pulver verwandelt. Da es noch Silber enthält, wird es mit Wasser ausgekocht. Ausbeute 2.1 g oder 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde aus der 5-fachen Menge 80-proz. wäßrigem Aceton oder aus viel kochendem absol. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über P₂O₅ getrocknet.

0.1504 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 9.95 ccm N (über 33-proz. KOH, 20°, 761 mm).

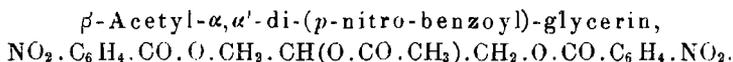
C₁₇H₁₄O₉N₂ (390.13). Ber. C 52.29, H 3.62, N 7.18.
Gef. » 52.30, » 3.78, » 7.29.

Acylbestimmung: 0.4224 g Sbst. wurden in 50 ccm über Natrium destilliertem Alkohol gelöst und mit 26.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Verbraucht waren 21.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während 21.65 ccm für 2 Acyl berechnet sind.

α, α' -Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin krystallisiert in dünnen, farblosen, viereckigen, rhombischen Blättchen und schmilzt bei $136-137^{\circ}$ (korr.). Es löst sich leicht in Aceton, Essigester und Eisessig, schwerer in Alkohol und Chloroform, noch schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther.

Zum gleichen Produkt gelangt man durch Erwärmung des Di-(*p*-nitro-benzoyl)- α -jodhydrins in Eisessig-Lösung mit Silberacetat: 1 g Di-(*p*-nitro-benzoyl)- α -jodhydrin wurde in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Silberacetat auf dem Wasserbad unter dauerndem Schütteln erhitzt. Nach 20 Min. schied sich kein Jodsilber mehr aus, und die Lösung war ganz klar. Es wurde heiß abgesaugt und das Filtrat in viel kaltes Wasser gegossen. Der Niederschlag ballte sich rasch zusammen und wurde fest.

Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton wurden 0.4 g einer Substanz gewonnen, die sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit als identisch mit α, α' -Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin erwies.



1 g α, α' -Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin wurde in 1.2 ccm trockenem Pyridin gelöst und nach Zugabe von 0.8 ccm Essigsäure-anhydrid 18 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Bei Zugabe von Wasser fiel die Acetylverbindung sofort krystallinisch aus. Sie wurde abgesaugt und in 170 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel 1 g aus (90% der Theorie).

Zur Analyse wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet:

0.1494 g Sbst.: 0.2895 g CO_2 , 0.0524 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 8.8 ccm N (über 33-proz. KOH, 19° , 753 mm).

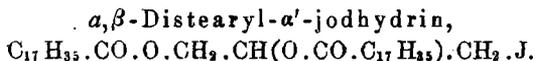
$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2$ (432.14). Ber. C 52.76, H 3.73, N 6.48.

Gef. » 52.85, » 3.92, » 6.53.

Acylbestimmung: 0.2313 g Sbst. wurden mit 40 ccm reinem Alkohol und 19.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Verbraucht waren 16.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während 16.06 ccm berechnet sind.

β -Acetyl- α, α' -di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin schmilzt scharf bei 161° (korr.). Es wird entweder aus der 170-fachen Menge heißem Alkohol oder aus der 12—14-fachen Menge heißem Aceton umkrystallisiert und bildet lange, feine Nadeln.

Es ist leicht löslich in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Aceton, Essigester, Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.



4 g α -Jodhydrin wurden in 6 ccm Chinolin gelöst und mit einer Lösung von 12.7 g Stearylchlorid in 25 ccm trockenem Chloroform in der Kälte langsam versetzt. Die ursprünglich klare Lösung schied sich im Lauf der nächsten 12 Stdn. wiederholt in 2 Schichten. Auf Zugabe von Chloroform trat jedesmal wieder Mischung ein. Im ganzen wurden so 15 ccm Chloroform zugegeben. Die klare, rötlich gefärbte Mischung blieb 48 Stdn. bei Zimmertemperatur. Sie wurde mit viel Äther verdünnt, zweimal mit ganz verdünnter eiskalter Schwefelsäure, dann je zweimal mit Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und zuletzt mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers und Chloroforms blieb ein in der Kälte erstarrendes, farbloses Öl. Es wurde in 30 ccm Äther gelöst und mit soviel Methylalkohol versetzt, daß eben die Trübung beim Umschütteln noch verschwand. Bei 0° schieden sich dann 13.5 g oder 93% der Theorie krystallinisch aus.

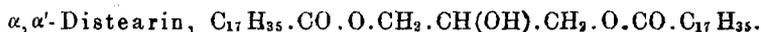
Zur Analyse wurde noch einmal in der gleichen Weise umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.3812 g CO_2 , 0.1415 g H_2O . — 0.1891 g Sbst.: 0.0608 g AgJ.

$C_{39}H_{75}O_4J$ (734.54). Ber. C 63.71, H 10.29, J 17.29.

Gef. » 63.64, » 10.23, » 17.38.

Das α, β -Distearyl- α' -jodhydrin schmilzt scharf bei 52—53° und krystallisiert in Nadelchen, die meist kugelförmig verwachsen sind. Es löst sich leicht in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig.



3.5 g α, β -Distearyl- α' -jodhydrin wurden in einer Mischung von 35 ccm Äthylalkohol und 3 ccm Wasser mit 3.5 g Silbernitrit etwa 30 Min. unter Rückfluß gekocht, bis alles Jod abgespalten war. Die heiß filtrierte Flüssigkeit hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbad ein dickes Öl, vermischt mit Silberverbindungen. Es wurde mit 150 ccm absol. Äther aufgenommen und zur Klärung einige Minuten mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schied sich beim langsamen Verdunsten das Distearin krystallinisch ab. Ausbeute 2.3 g oder 77% der Theorie.

Zur Analyse war im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1498 g Sbst.: 0.4107 g CO_2 , 0.1651 g H_2O .

$C_{39}H_{76}O_5$ (624.58). Ber. C 74.93, H 12.25.

Gef. » 74.77, » 12.33.

Acylbestimmung. 0.3207 g Sbst., in 40 ccm Alkohol gelöst, wurden $\frac{3}{4}$ Stdn. mit 15 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Verbrauch waren 10.40 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während 10.3 ccm berechnet sind.

α, α' -Distearin schmilzt bei 78.5—79° (korr.) und krystallisiert in farblosen, breiten Nadeln bzw. Plättchen, die eine lockere, seidenglänzende, asbest-ähnliche Masse bilden.

In den gebräuchlichen organischen Solvenzien löst es sich in der Wärme leicht und krystallisiert meist schon beim Erkalten.

β -Acetyl- α, α' -distearyl-glycerin,



1 g α, α' -Distearin wird in 5 ccm warmem Chloroform gelöst, mit 1.5 ccm trockenem Pyridin vermischt und bei 30° 1 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Um das Ausfallen des Distearins zu verhindern, muß man die Temperatur 2 Stdn. bei etwa 30° halten. Später genügt Zimmertemperatur. Nach 24 Stdn. wird mit viel Äther verdünnt, zweimal mit ganz verdünnter, eiskalter Schwefelsäure, dann je zweimal mit Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, schließlich mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther größtenteils an der Luft langsam verdunstet. Dabei krystallisiert das Acetyl-distearin. Ausbeute 1.05 g (ber. 1.07 g).

Zur Analyse wurde in etwa 10 ccm warmem Äther gelöst, auf 0° abgekühlt und die Krystalle im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1516 g Sbst.: 0.4095 g CO_2 , 0.1613 g H_2O .

$C_{41}H_{78}O_6$ (666.59). Ber. C 73.81, H 11.79.

Gef. » 73.67, » 11.90.

Acylbestimmung: 0.3697 g Sbst., in 40 ccm reinem Alkohol gelöst, wurden 2 Stdn. mit 20.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Verbrauch 16.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge. Berechnet 16.65 ccm.

β -Acetyl- α, α' -distearin krystallisiert in schönen, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 64°. Es bildet eine ganz lockere, voluminöse Masse. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich in der Wärme leicht, in der Kälte viel schwerer.

α -Acetyl- α', β -distearyl-glycerin,



Für seine Darstellung diente reines α -Monoacetyl-glycerin, dessen Bereitung aus der Aceton-Verbindung bereits auf S. 1613 beschrieben

wurde. Es ist ein farbloser, in Wasser, aber auch in Chloroform leicht löslicher Sirup. Da es bei der Destillation im Hochvakuum eine geringe Zersetzung erfährt, so wird es nur durch Aufbewahren im Hochvakuum bei 40° vom Lösungsmittel (Chloroform) befreit und dann direkt für die Kupplung verwendet. 1.6 g dieses Präparates wurden mit 3.5 ccm trockenem Chinolin gemischt und unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 7.8 g Stearylchlorid in 10 ccm trockenem Chloroform versetzt. Im Laufe der ersten 3 Stdn. trat wiederholt Trennung der Lösung in 2 Schichten ein. Durch Zugabe von Chloroform wurde jedesmal die Mischung wiederhergestellt. Dazu waren im ganzen 12.5 ccm Chloroform nötig.

Nach 40-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit viel Äther verdünnt und mit Wasser durchgeschüttelt. Dabei fiel schon ein Teil des Triglycerids krystallinisch aus. Die ätherische Mutterlauge wurde in der üblichen Weise mit ganz verdünnter, eiskalter Schwefelsäure, mit Bicarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand erstarrte krystallinisch und wurde zusammen mit den früher ausgefallenen Krystallen aus der 6- bis 10-fachen Menge heißem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute an diesem schon recht reinen Präparat 7.8 g oder 90% der Theorie (auf Stearylchlorid berechnet).

Für die Analyse wurde nochmals aus Aceton umgelöst und im Vakuum-Exsiccator über P₂O₅ getrocknet.

0.1520 g Subst.: 0.4116 g CO₂, 0.1611 g H₂O.

C₄₁H₇₈O₆ (666.59). Ber. C 73.81, H 11.79.

Gef. » 73.85, » 11.86.

Acylbestimmung: 0.3725 g Subst. wurden mit 60 ccm Alkohol und 19.90 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es waren 16.7 ccm ⁿ/₁₀-Lauge verbraucht, während 16.76 ccm berechnet sind.

α-Acetyl-α',β-distearin schmilzt scharf bei 59°. Es krystallisiert in Nadeln, die meist zu Kugeln vereinigt sind. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es in der Wärme leicht, in der Kälte viel schwerer löslich.

Eine Mischung mit dem gleichen Teil des isomeren β-Acetyl-α,α'-distearin schmolz unscharf von 56—58°.

α-Benzoyl-α',β-di-(p-nitro-benzoyl)-glycerin,
C₆H₅.CO.O.CH₂.CH(O.CO.C₆H₄.NO₂).CH₂.O.CO.C₆H₄.NO₂.

3.9 g α-Benzoyl-glycerin werden in 5 ccm trockenem Chloroform gelöst, mit 6 g Chinolin vermischt und langsam in der Kälte mit einer Lösung von 7.4 g p-Nitro-benzoylchlorid in 14 ccm Chloroform versetzt. Nach 18-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit

viel Äther verdünnt und mit Wasser durchgeschüttelt. Das Triglycerid krystallisiert dann aus der Ätherlösung rasch aus. Es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 8 g oder 82 % der Theorie.

Zur vollständigen Reinigung wurde aus der 100-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1619 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 8.4 ccm N (über 33-proz. KOH, 18°, 768 mm).

C₂₄H₁₈O₂N₂ (494.16). Ber. C 58.28, H 3.67, N 5.67.

Gef. » 58.12, » 3.94, » 5.80.

Acylbestimmung: 0.3200 g Sbst. werden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 25.0 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Verbraucht 19.40 ccm ⁿ/₁₀-Lauge, berechnet 19.43 ccm.

Das Triglycerid krystallisiert in langen, spießigen, farblosen Nadeln und schmilzt scharf bei 122—123° (korr.).

Leicht löslich in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol und Ligroin.

β-Benzoyl-*α, α'*-di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin,
NO₂.C₆H₄.CO.O.CH₂.CH(O.CO.C₆H₅).CH₂.O.CO.C₆H₄.NO₂.

1.8 g *α, α'*-Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin wurden in 18 ccm trockenem Chloroform warm gelöst, mit 1 ccm trockenem Pyridin vermischt und nach dem Erkalten mit 0.65 g Benzoylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch blieb 18 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wurde dann mit Äther und eiskalter, ganz verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt. Dabei fiel das Triglycerid krystallinisch aus. Ausbeute 1.8 g oder 80 % der Theorie.

Zur Analyse wurde in 12 ccm heißem Aceton gelöst, durch Zusatz von 20 ccm warmem Alkohol und Abkühlen abgeschieden und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1600 g Sbst.: 0.3418 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 7.75 ccm N (über 33-proz. KOH, 19°, 760 mm).

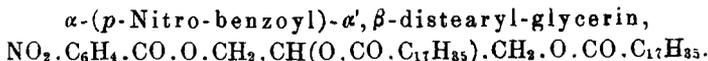
C₂₄H₁₈O₁₀N₂ (494.16). Ber. C 58.28, H 3.67, N 5.67.

Gef. » 58.26, » 3.94, » 5.57.

Acylbestimmung: 0.2810 g Sbst. wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit 25.0 ccm ⁿ/₁₀-Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Verbraucht 17.3 ccm Lauge, berechnet 17.06 ccm.

Das Triglycerid krystallisiert in langen, vierkantigen Stäbchen und schmilzt scharf bei 152—152½° (korr.). Es löst sich leicht in heißem Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform und Benzol, schwer

in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol (in etwa 200 Tln. in der Hitze) und Petroläther. Ein Gemisch mit der gleichen Menge der isomeren Verbindung verwandelte sich bei 110—112° in eine trübe Flüssigkeit, die erst bei 130° ganz klar wurde.



Zu einem Gemisch von 2.4 g α -(*p*-Nitro-benzoyl)-glycerin, 3 g trockenem Chinolin und 10 ccm trockenem Chloroform gibt man langsam 6.1 g Stearylchlorid in 6 ccm Chloroform. Da das (*p*-Nitrobenzoyl)-glycerin in der Kälte leicht auskrystallisiert, ist es ratsam, die Lösung erst 2 Stdn. bei 30° zu halten, und dann noch 24 Stdn. bei Zimmer-temperatur aufzubewahren. Vermischt man jetzt mit viel Äther und fügt zur Entfernung des Chinolin-Hydrochlorids noch Wasser zu, so scheidet sich der größere Teil des Triglycerids krystallinisch ab. Der Rest wird durch die mehrfach geschilderte Verarbeitung der äther-chloroformischen Mutterlauge gewonnen. Gesamtaußbeute 7.4 g oder 96 % der Theorie.

Zur Analyse wurde aus der 15-fachen Menge heißem Äther umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

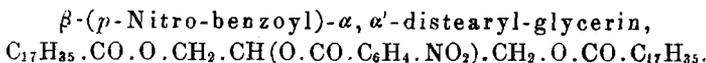
0.1609 g Sbst.: 0.4206 g CO_2 , 0.1487 g H_2O . — 0.2116 g Sbst.: 3.85 ccm N (über 33-proz. KOH, 18°, 759 mm).

$\text{C}_{46}\text{H}_{79}\text{O}_8\text{N}$ (773.61). Ber. C 71.35, H 10.29, N 1.81.

Gef. » 71.29, » 10.34, » 2.10.

Acylbestimmung: 0.3213 g Sbst. wurden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 16.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Verbraucht 12.50 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während 12.46 ccm berechnet sind.

α -(*p*-Nitro-benzoyl)- α',β -distearin bildet feine, seidenglänzende Nadeln und schmilzt scharf bei 74 $\frac{1}{2}$ °. Der Schmelzpunkt bleibt nach dem Erstarren unverändert. Es löst sich leicht in kaltem Chloroform und Benzol. In den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln ist es in der Wärme leicht, in der Kälte viel schwerer löslich.



Zu einem Gemisch von 2.0 g α,α' -Distearyl-glycerin, 0.7 g trockenem Chinolin und 10 ccm trockenem Chloroform wurden bei 30° 0.62 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 5 ccm trockenem Chloroform zugegeben. Nach 15-stündigem Aufbewahren bei 30° erfolgte die übliche Aufarbeitung durch Aufnahme in viel Äther, Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure, Bicarbonat-Lösung und Wasser, Trocknen der Äther-Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers und

Chloroforms. Der ölige Rückstand wurde in 12 ccm warmem Aceton gelöst. Es krystallisierten aus dieser Lösung 2.3 g aus. Wie der unscharfe Schmelzpunkt zeigte, war das Produkt ein Gemisch. Durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren aus Petroläther ließ sich das Gemisch trennen. Es bestand zu etwa 30 % aus unverändertem Distearin, das aus der Petroläther-Lösung zuerst auskrystallisiert, und aus dem gesuchten β -(*p*-Nitrobenzoyl)- α , α' -distearyl-glycerin.

Zur Analyse wurde aus Äther umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1509 g Sbst.: 0.3948 g CO₂, 0.1392 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 2.5 ccm N (über 33-proz. KOH, 20°, 757 mm).

C₄₆H₇₉O₃N (773.61). Ber. C 71.35, H 10.29, N 1.81.

Gef. » 71.35, » 10.32, » 1.73.

Acylbestimmung: 0.3090 g Sbst. wurden mit 60 ccm reinem Alkohol und mit 15.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Erst nach 6-stündigem Kochen war Lösung erfolgt. Verbraucht waren 12.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, während 12.0 ccm berechnet sind

β -(*p*-Nitrobenzoyl)- α , α' -distearyl-glycerin krystallisiert in feinen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt scharf bei 61°. Der Schmelzpunkt bleibt nach dem Erstarren unverändert. Mit dem gleichen Teil der isomeren α -Verbindung gemischt, schmilzt es von 60° an und ist bei 70° klar geschmolzen.

Die Löslichkeit entspricht etwa der der isomeren α -Verbindung.

α , β -Dibenzoyl- α' -jodhydrin,

C₆H₅.CO.O.CH₂.CH(O.CO.C₆H₅).CH₂.J.

Zu einer Lösung von 10 g α -Jodhydrin in 10 g trockenem Pyridin fügt man langsam bei 0° eine Mischung von 14 g Benzoylchlorid und 25 ccm trockenem Chloroform. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Schicht in der üblichen Weise mit verd. kalter Schwefelsäure, Bicarbonat und Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers und Chloroforms bleibt ein gelbliches Öl, das in der Kälte langsam erstarrt. Löst man es in 30 ccm Alkohol, versetzt mit der gleichen Menge Petroläther und läßt im Eisschrank stehen, so scheidet sich das Dibenzoyl-jodhydrin allmählich in farblosen, langen, oft büschelförmig vereinigten Nadeln ab (15 g). Aus der Mutterlauge ließen sich noch 3 g gewinnen. Also Gesamt-ernte 18 g oder 88 % der Theorie.

0.1707 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P₂O₅ getr.): 0.3120 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 0.1163 g AgJ.

C₁₇H₁₅O₄J (410.08). Ber. C 49.75, H 3.69, J 30.96.

Gef. » 49.85, » 3.93, » 31.12.

Die Substanz schmilzt bei 56—57°. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Äther, Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther.

(*p*-Nitro-benzoyl)-dijodhydrin.

Für seine Bereitung diente das flüssige Dijodhydrin, das von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld unter dem Namen »Jothion« in den Handel gebracht wird und wahrscheinlich ein α, α' -Derivat ist.

Zu einer Mischung von 6.2 g Jothion ($\frac{1}{50}$ Mol.) und 1.6 g trockenem Pyridin fügt man langsam eine Lösung von 3.7 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 15 ccm trockenem Chloroform, wobei gelinde Erwärmung eintritt. Nach einstündigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur wird mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wie in früheren Fällen mit Schwefelsäure, Bicarbonat und Wasser gewaschen. Während dieser Operation scheidet sich aus dem Äther eine geringe Menge Nitrobenzoesäure-anhydrid ab. Die filtrierte Lösung hinterläßt beim Verdampfen ein gelbes Öl, das in der Kälte erstarrt. Löst man es in 12 ccm warmem Aceton und fügt 8 ccm Alkohol hinzu, so scheidet sich in der Kälte allmählich das (*p*-Nitro-benzoyl)-dijodhydrin krystallinisch ab. Ausbeute 6.7 g oder 73 % der Theorie.

Zur Analyse war aus der 7-fachen Menge heißem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

0.1655 g Sbst.: 0.1587 g CO_2 , 0.0334 g H_2O . — 0.1845 g Sbst.: 5.2 ccm N (über 33-proz. KOH, 21°, 765 mm). — 0.1935 g Sbst.: 0.1989 g AgJ.

$C_{10}H_9O_4NJ_2$ (461.02). Ber. C 26.03, H 1.97, N 3.04, J 55.08.

Gef. » 26.15, » 2.27, » 3.25, » 55.56.

Die Substanz bildet kleine, farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als derbe, vierseitige Prismen erscheinen, und schmilzt bei 82—83° (korr.). Sie löst sich leicht in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Kocht man ihre Lösung in der vierfachen Menge Propylalkohol unter Zusatz von etwas Wasser und Silbernitrit 2 Stdn. am Rückflußkühler, so wird alles Jod als Silbersalz gefällt. Die Verbindung enthält wahrscheinlich die beiden Jodatome in der α - und α' -Stellung. Da aber der sichere Beweis dafür noch fehlt, so ist die betreffende Strukturformel oben nicht angeführt.