

## 35. Ad. Grün:

**Die Umesterung und ihre Beziehung zur Konstitution der Fette.**

(Experimentell bearbeitet mit Franz Wittka und Josef Scholze.)

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Fa. Georg Schicht A.-G. in Außig a. d. E.]

(Eingegangen am 11. November 1920.)

Die Abhandlung aus dem Nachlasse Emil Fischers »Über die Wechselwirkung zwischen Ester- und Alkoholgruppen bei Gegenwart von Katalysatoren«, die Hr. M. Bergmann in einem der letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte<sup>1)</sup>, enthält neben der Beschreibung einer neuen Ausführungsform der Umesterung und den Beobachtungen wichtiger Einzelfälle noch wichtigere theoretische Schlußfolgerungen, durch welche die große allgemeine Bedeutung dieser Reaktion ins rechte Licht gerückt wird. Einige der beschriebenen Beobachtungen sind jedoch grundsätzlich bereits bekannt, auch ist die Bedeutung der Umesterung als einer allgemeinen Reaktion wenigstens auf dem Gebiete der Fette doch nicht so verkannt worden, wie Emil Fischer annahm. Es liegen nicht nur zahlreiche Mitteilungen über andere als die von ihm erwähnten Ausführungsformen dieser Reaktion, sowie über die analytische, präparative und selbst technische Anwendung vor, sondern auch der Versuch einer theoretischen Erklärung, in dem ich die Umesterung (wie die Esterspaltungen anderer Art) als eine dem Ionen-Austausch völlig analoge, wenn nicht sogar identische Reaktion bezeichnete<sup>2)</sup> — eine Auffassung, die nunmehr von Emil Fischer wenigstens bis zu einem gewissen Grade bestätigt wird.

Von den älteren Arbeiten über Umesterung werden nur die von Claisen, Purdie und Kremann erwähnt, welche den Alkyl-Austausch zwischen Estern und Alkoholen unter dem katalytischen Einflusse von Natriumäthylat betreffen. Keine Erwähnung findet jedoch, daß Haller die Beschleunigung der Umesterung durch kleine Mengen von Mineralsäuren entdeckte<sup>3)</sup>, eine Reaktion, die ich eingehender untersuchte und deren stufenweisen Verlauf bei der Anwendung auf Triglyceride ich bereits vor mehreren Jahren nachweisen konnte<sup>4)</sup>. Gerade diese Ausführungsform ist Allgemeingut geworden, sie wird in der exakten Fettanalyse (zwecks Isolierung der Säuren natürlicher Fette durch fraktionierte Destillation ihrer Methyl- oder Äthylester, sowie zur Verhinderung der Anhydridbildung beim Ace-

<sup>1)</sup> B. 53, 1634 [1920].<sup>2)</sup> Die Gleichgewichtsformeln der Carbonsäuren und ihre Bedeutung für die Fettchemie: Öl- und Fettind. 1, 225, 252 [1919].<sup>3)</sup> C. r. 143, 657 [1901].<sup>4)</sup> Chem. Umschau 24, Heft 2 [1917].

tylieren von Oxy-säuren<sup>1))</sup> angewendet und wurde auch zum technischen Verfahren ausgebildet<sup>2))</sup>.

Auch die am Beispiele des Tribenzoins gezeigte Umesterung von Triglyceriden mit Glycerin ist schon bekannt; sie wurde schon vor längerer Zeit auf das Triacetin angewendet<sup>3))</sup>, in den letzten Jahren auch auf die Glyceride der höheren Fettsäuren übertragen<sup>4))</sup>. Was die Umsetzung von Glycerin mit den Estern einwertiger Alkohole anbelangt, die Fischer unter Verwendung von Lösungsmitteln und von Kaliumcarbonat oder Alkoholaten als Katalysatoren, bei niedriger Temperatur, ausführte, so habe ich die von ihm als möglich vorausgesehene Umesterung ohne Katalysatoren bei entsprechend hoher Temperatur bereits durchgeführt. Ebenso die umgekehrte Reaktion, die Umesterung eines Triglycerids mit verschiedenen einwertigen Alkoholen, ohne Verwendung eines Katalysators. (Siehe Versuchsteile 1 und 2.)<sup>5))</sup>

Von der allergrößten Wichtigkeit ist selbstverständlich die Schlußfolgerung Emil Fischers, daß bei den Estern mehrwertiger Alkohole Umesterungen auch ohne Katalysator schon bei der Schmelztemperatur oder, langsamer, selbst ohne jede Wärmezufuhr eintreten könnten. Dadurch würden sich die Veränderungen der Schmelzpunkte, die viele Glyceride beim bloßen Aufschmelzen und Erstarrenlassen erfahren, und die Schmelzpunktveränderungen, die nach genügend langem Lagern an gewissen Präparaten beobachtet werden, auf die gleiche Weise erklären. Nachdem im Zusammenhange damit meine

1) Grün; Öl- und Fettind. 1, 339, 364 [1919].

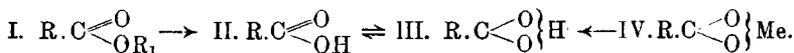
2) Die Firma Georg Schicht A.-G. hat bereits im Laufe des Jahres 1915 die Erzeugung von Fettsäure-äthylestern und Glycerin durch Umestern von neutralen Fetten bzw. gleichzeitige Umesterung und Veresterung saurer Fette betriebsmäßig mit bestem Erfolge ausgeführt. Die Ester wurden raffiniert und durch Hrn. von Czadek in der Wiener Landeswirtschaftlich-chemischen Versuchsanstalt auf ihre Verwendbarkeit als Nahrungsfette geprüft. Bei den speziellen österreichischen Verhältnissen in bezug auf die Produktion an Nahrungsfetten und an technischen Fetten erwies sich die Ausübung des Verfahrens später als unnötig. An sich stellte es aber vollkommen zufrieden und dürfte vermutlich wirtschaftlicher gewesen sein, als die in reichsdeutschen Fabriken ausgeführte Erzeugung der Fettsäure-ester aus den freien Fettsäuren. An eine Veröffentlichung der einschlägigen Arbeiten wurde selbstverständlich nicht gedacht — und zwar nicht etwa aus praktischen Gründen, sondern weil eine solche Übertragung ins Große nur eine handwerksmäßige Maßnahme ist.

3) D. R.-P. 122145, Ch. Z. 25, Repert. 594 [1901].

4) D. R. P. 277641, Ch. Z. 38, Repert. 519 [1914].

5) s. a. Öl- und Fettind., a. a. O.

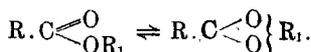
einschlägigen Beobachtungen erwähnt werden und namentlich auch darauf hingewiesen wird, daß ich auch schon beide Erscheinungen in Parallele stellte, glaube ich mich dazu äußern zu dürfen: So sehr die Erklärung der Schmelzpunktsanomalien von Diglyceriden und gemischten (mehrsäurigen) Triglyceriden als einer Folge von Umesterungen auf den ersten Blick einleuchtet, muß man doch Bedenken hegen, die Umesterung als alleinige Ursache jener Erscheinungen anzusehen. Fischer beschränkt die Erklärung ausdrücklich auf diese Verbindungen. Nun zeigen aber auch einsäurige Triglyceride dieselben Schmelzpunktsanomalien, manche sogar besonders ausgeprägt, so das Tristearin je nach seiner Vorbehandlung den doppelten Schmp. 55° und 71°, das Trilaurin kann sogar in einer dauernd flüssig bleibenden Modifikation erhalten werden. Bei diesen Verbindungen ist eine intramolekulare Umesterung, die bei gemischten Triglyceriden wahrscheinlich ist, natürlich ausgeschlossen. Soll man deshalb für dieselbe Erscheinung bei einsäurigen und bei gemischten Glyceriden ganz verschiedene Ursachen annehmen, bei den einsäurigen Glyceriden unbekannte Ursachen, bei den gemischten Glyceriden Umesterungen, die wieder selbst nicht erklärt wären? Es ist nicht notwendig. Alle die bisher rätselhaften Erscheinungen und nicht zuletzt die Umesterung selbst, finden eine einheitliche Erklärung in der einfachen Annahme, daß die Glyceride wie die anderen Carbonsäureester in koordinations-isomeren Formen auftreten können. Wie schon einleitend erwähnt, habe ich bereits vor fast 2 Jahren die Umesterung und die bisher unerklärten Isomerie-Erscheinungen bei Fetten zu erklären versucht, und zwar auf diese Weise. Nachdem die betreffende Mitteilung an wenig zugänglicher Stelle erschienen ist, sei eine Wiederholung und teilweise Erweiterung mit wenigen Worten gestattet: Bekanntlich hat Hantzsch bewiesen, daß die freien Carbonsäuren Gleichgewichte der mit den Estern (I.) optisch-identischen Pseudosäuren (II.), der sogen. Carboxyl-Formen, und der mit den Salzen (IV.) optisch-identischen, echten Säuren (III.), der Koordinationsformen, sind<sup>1)</sup>:



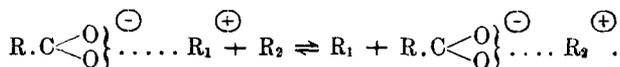
Die Koordinationsformel soll, wie der Name besagt, ausdrücken, daß die beiden Sauerstoffatome gleich geordnet, koordiniert sind. Zwischen diesen beiden Atomen findet ein Affinitätsausgleich statt, so daß das Wasserstoffatom gleichermaßen an beide Sauerstoffatome bzw. an den ganzen Molekülrest gebunden erscheint; es ist wie bei

<sup>1)</sup> B. 50, 1422 [1917].

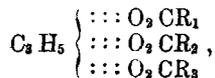
den anorganischen Säuren, z. B.  $\left(\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right) \text{H}$  in die zweite Sphäre gerückt, ionogen gebunden. Hantzsch hat auch bereits gezeigt, daß die Salze durch Solvat-Bildung partiell in die Carboxylformen, die Esterformen, übergehen können. Nimmt man nun an, daß umgekehrt auch die Ester durch Solvat-Bildung oder anderweitig wenigstens zum geringsten Teil in die Koordinationsformen übergehen können, so sind damit alle Erscheinungen bei der Fettsplattung, der Umesterung, der anomalen Schmelzpunkte, erklärt. In der Koordinationsform ist die Bindung zwischen dem Alkyl und Acyl gelockert, sie ist ionogen, zum Austausch des Alkyls — ob gegen Metall oder gegen ein anderes Alkyl — präformiert:



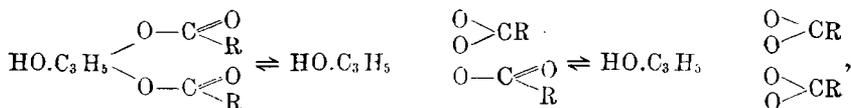
Diese Annahme ist heute weniger gewagt als seinerzeit, sagt doch auch Emil Fischer selbst, daß bei der Umesterung »der Austausch von Alkyl und Acyl in ähnlicher Weise vollzogen werde, wie bei den Salzen der Austausch der Ionen«. Ist im Ester-Molekül die Bindung zwischen Acyl und Alkyl ionogen — oder »ähnlich« —, so versteht es sich von selbst, daß das Alkyl gegen ein anderes Alkyl ausgetauscht werden kann, bezw. unter gewissen äußeren Bedingungen ausgetauscht werden muß:



In der Koordinationsform eines Glycerids, z. B.



wären die Acyl-Ionen unter Umständen überhaupt nicht lokalisiert, damit ist die Möglichkeit, um nicht zu sagen die Notwendigkeit, von Acylwanderungen gegeben. Die intramolekulare Umesterung, sowie die Umesterung zwischen verschiedenen Glycerid-Molekülen ist demnach eine logische Konsequenz des Bestehens von Koordinationsformen bezw. der Ionisierung von Carboxylformen (echten Esterformen) zu Koordinationsformen. Zur Erklärung des Auftretens einsäuriger Glyceride, wie Tristearin, in zwei (oder mehr) verschiedenen Modifikationen genügt die Annahme der Umlagerung in eine Koordinationsform. Von jedem Monoglycerid sind zwei Isomere möglich,  $(\text{OH})_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O.C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{R} \end{smallmatrix} \rightleftharpoons (\text{OH})_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \vdots \text{O}_2 \text{CR}$ , bei einem einsäurigen Diglycerid bereits 3 Isomere:



beim einsäurigen Triglycerid schon 4 Formen, nämlich: die reine Esterform, die reine Koordinationsform und zwei Mischtypen. Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß alle Formen tatsächlich bestehen müssen. Aus der Koordinationsform eines einsäurigen Triglycerids kann sich selbstverständlich immer nur die ursprüngliche echte Esterform zurückbilden; aus der Koordinationsform eines gemischten (d. h. mehrsäurigen) Glycerids, eines Monoglycerids und eines Diglycerids, kann sich nicht nur die ursprüngliche echte Esterform zurückbilden, es können auch alle Stellungsisomeren entstehen. Ich glaube, daß man diesen Erklärungsversuch vorläufig als Arbeits-Hypothese gelten lassen darf, bis durch Anwendung der vorbildlichen Methoden von Hantzsch ein exakter Beweis, für oder wider, erbracht ist.

### Versuche.

#### 1. Umesterung von Triglycerid mit Alkohol ohne Katalysator.

Die Hydrolyse der Glyceride kann bekanntlich auch ohne Hilfe von Katalysatoren wie Säuren oder Basen quantitativ durchgeführt werden, wenn nur die Temperatur hoch genug ist und für genügende Durchmischung gesorgt wird. Es war vorauszusehen, daß unter den gleichen Bedingungen auch die Alkohololyse ohne Katalysatoren, wenn auch nur in beschränkterem Maße, vonstatten gehen wird. Diese Voraussetzung erfüllte sich.

Als Versuchsmaterial dient ein Tristearin aus neutralem, vollständig hydriertem Öl, dessen Gehalt an etwa 2% unverseifbaren Substanzen (Phyosterin, Kohlenwasserstoffe) nicht stören konnte. Zur Orientierung wurden je 20 g Tristearin mit 20 g absol. Äthylalkohol im Autoklaven 5, 10 und 15 Stdn. auf 200° erhitzt. Leider konnte weder gerührt noch geschüttelt werden, so daß die Durchmischung jedenfalls unvollkommen war. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der unverbrauchte Alkohol zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand durch Umschmelzen auf Wasser von den letzten Alkoholresten und vom Glycerin befreit und dann getrocknet. Zur Bestimmung des gebildeten Stearinsäure-äthylesters wurde er einfach bei 3 mm Druck aus dem Rückstand abdestilliert, wobei er restlos zwischen 175° und 180° überging. Diese rohe, aber immerhin auf 1% genaue Ausbeutenbestimmung genügte auch bei den späteren Versuchen

vollkommen, um den Einfluß der verschiedenen Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung zu ermitteln.

Vom Tristearin wurden in Stearinsäure-äthylester verwandelt, nach

Stunden:	5	10	15
Prozente:	12.7	13.0	12.0

Die Reaktion war also tatsächlich eingetreten, aber bereits nach 5 Stdn. mit der Bildung von 12—13 % Ester zum Stillstand gekommen.

Nachdem die Umsetzung bei 200° so gering war, wählten wir bei der nächsten Versuchsreihe eine höhere Temperatur und zwar auf Grund gewisser technischer Beobachtungen 270°. Die übrigen Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei der ersten Reihe. Von der angewendeten Tristearin-Menge wurden bei 270° in Äthylester übergeführt nach

Stunden:	5	10	15
Prozente:	$\frac{5}{30.6}$	$\frac{10}{29.3}$	$\frac{15}{26.1}$

Bei der höheren Temperatur geht die Reaktion, wie erwartet, schon in 5 Stdn. bedeutend weiter, bleibt dann aber auch stehen (genauere Versuche über das Fortschreiten der Alkohololyse mit der Zeit können erst in geeigneter Apparatur ausgeführt werden). Den gleichen Reaktionsverlauf stellten wir bei Versuchen mit einem anderen Alkohol fest.

Gleiche Gewichtsmengen Tristearin und Isoamylalkohol wurden wie oben bei 270° reagieren gelassen und das Reaktionsgemisch ebenso aufgearbeitet. Der Stearinsäure-isoamylester destillierte unter 2 mm Druck quantitativ bei 186—190° ab; die Ausbeute an Ester betrug nach

Stunden:	5	15
Prozente:	14.3	14.0

Die Ausbeuten bei der Umesterung mit Äthyl- und mit Isoamylalkohol können selbstverständlich nicht direkt miteinander verglichen werden, weil von beiden Alkoholen (um die Resultate vom praktischen Standpunkte vergleichen zu können) gleiche Gewichtsmengen angewendet wurden, die molekularen Mengen folglich sehr verschieden waren: mehr als das Sechsfache der Theorie bei Äthylalkohol, wenig über das Doppelte beim Isoamylalkohol. Die Versuche mit beiden Alkoholen ließen sich übrigens auch insofern nicht direkt vergleichen, als das Lösungsvermögen des Isoamylalkohols für Tristearin viel größer ist als das des Äthylalkohols. Gute Lösungsmittel für Tristearin und natürlich auch für die Alkohole sind das Isoamylstearat und (bei höherer Temperatur auch) das Äthylstearat. Es war daher von Belang, die Umesterung bei Gegenwart der Ester

zu versuchen. Bei diesen Versuchen wurde von vornherein so viel Ester zugefügt, als sich bei den oben beschriebenen Versuchen gebildet hatte, und entsprechend weniger Stearin; die Menge des Alkohols wurde dagegen beibehalten, nachdem die Differenz zwischen seiner Anfangs- und seiner Endkonzentration bei den ersten Versuchen praktisch nicht in Betracht kommt.

1. Ansatz: 17.6 g Tristearin, 2.4 g Stearinsäure-äthylester, 20 g absoluter Alkohol.

2. Ansatz: 17.2 g Tristearin, 2.8 g Stearinsäure-isoamylester, 20 g Isoamylalkohol. Beide Reaktionsgemische wurden 15 Stdn. auf 200° erhitzt und dann, wie oben angeführt, aufgearbeitet.

	Im Ansatz	Im Reaktionsprodukt	Zunahme
Äthylester	12%	12.4%	0.4%
Isoamylester	14%	31.7%	17.7%

Hierauf wurden zwei analoge Parallelversuche bei 270° angestellt. Beim Versuch mit Isoamylalkohol blieb der Zusatz an Ester unverändert, bei dem mit Äthylalkohol mußten sinngemäß 30% Äthylester (vergl. Tabelle 2) zugesetzt werden. Ergebnisse:

	Im Ansatz	Im Reaktionsprodukt	Zunahme
Äthylester	30.0%	50.0%	20.0%
Isoamylester	14.0%	50.0%	36.0%

Bei den letzten Versuchen war das Tristearin ohne Zweifel vollkommen gelöst. Die Umesterung von Tristearin mit Äthyl- und Isoamylalkohol geht folglich unter den eingehaltenen (günstigen) Reaktionsbedingungen auch im homogenen System nur bis zur Hälfte. Zur Kontrolle führten wir noch einen Versuch aus, bei dem gleiche Teile Tristearin und Stearinsäure-äthylester, je 10 g, mit 20 g Äthylalkohol 15 Stdn. auf 270° erhitzt wurden. Das Ergebnis entsprach der Erwartung:

	Im Ansatz	Im Reaktionsprodukt	Zunahme
Äthylester	50%	51%	1%

Es war anzunehmen, daß die Umesterung ohne Katalysator ebenso wie bei Gegenwart von Säure stufenweise verläuft. Zur vorläufigen Orientierung wurde der Glycerid-Anteil von der Umesterung des Tristearins mit Äthylalkohol bei 270°, der nach dem Abdestillieren des Äthylesters verblieb, geprüft.

Die maßgebende analytische Bestimmung der Hydroxylzahl ergab den Wert 28.9 (für Tristearin 0, für Distearin 90), womit schon bewiesen war, daß die Substanz Produkte des stufenweisen Abbaus enthält. Durch fraktionierte Krystallisation wurde sie in 4 Tle. zerlegt, von denen die Hauptfraktion, ungefähr 40%, sich als fast reines Tristearin erwies, zwei Fraktionen, zusammen auch etwa 40%, als Gemische fast gleicher Teile Distearin und Tristearin, der Rest ist anscheinend Distearin mit einer Beimengung von Monostearin.

Von dem bei der Umesterung abgespaltenen Glycerin konnte in den Waschwässern der Glycerid-Ester-Gemische nur ein Teil wiedergefunden werden. Ein Teil hat sich zersetzt. Vielleicht bildet sich aber auch bei der Reaktion Äthylin bzw. Amylin, was noch zu prüfen ist.

## 2. Umesterung von Fettsäure-alkylestern mit Glycerin ohne Katalysator.

Erhitzt man Stearinsäure-äthylester oder einen anderen Fettsäure-ester mit überschüssigem Glycerin im Autoklaven, so findet man selbst nach mehrstündiger Einwirkung bei 270° nur einige wenige Prozente Glycerid. Nachdem keine gegenseitige Lösung erfolgt, ist mechanisches Durchmischen unbedingt erforderlich. In Ermangelung eines genügend dichthaltenden Rührautoklaven führten wir die folgenden Versuche unter Turbinieren im offenen Kolben aus, wobei freilich der bei der Umesterung frei werdende Alkohol entweichen mußte, so daß die Ergebnisse der Versuche mit denen der vorstehend beschriebenen nicht direkt vergleichbar sind.

Als Ausgangsmaterialien verwendeten wir Stearinsäure-äthylester, Sdp. bei 2 mm Druck 173°, und den Amylester, Sdp. bei 2 mm 192°. (Aus Mischungen mit Glyceriden destillieren die Ester wie unter 1. angegeben natürlich um einige Grade höher.) Zur Ausführung der Versuche wurde jeder Ester mit der 1/2- bis 3-fachen molekularen Menge wasserfreien Glycerins in einem Rundkolben mit intensiv wirkendem Rührwerk auf 270—280°, also wenig unterhalb des Glycerin-Siedepunktes, erhitzt. (Die Reaktion tritt auch schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur ein, verläuft aber entsprechend langsamer.)

Aus dem Reaktionsgemisch wurde das unverbrauchte Glycerin ausgewaschen, der Rückstand mit Natriumsulfat getrocknet und durch Destillation im Vakuum Ester und Glycerid getrennt.

Bei den ersten Versuchen wurden Glycerin und Stearinsäure-äthylester ungefähr im Verhältnis 1:2, also in der zur Bildung von Distearin erforderlichen Menge reagieren gelassen. Die Aufarbeitung ergab:

	Nach 5 Stdn.	10 Stdn.
Unveränderter Ester	67.3%	58.5%
Glyceride	32.7%	41.5%

Die Umsetzung war weniger weit gegangen, als wir erwarteten. Sehr bemerkenswert sind die Verseifungszahlen der gebildeten Glyceride: nach 5 Stdn. ist die Vers.-Zahl = 179.7, stimmt also mit der des Distearins genau überein. Nach 10 Stdn. ist sie auf 186.5

gestiegen, was (in Anbetracht der geringen Beimengung von unverseifbarer Substanz) etwa einer Mischung gleicher Teile Distearin und Tristearin entspricht. Dies ist ohne Zweifel so zu erklären, daß der Äthylester das vorher gebildete Distearin löst und sich daher mit ihm leichter umsetzt, als mit Glycerin.

Versuche mit äquimolekularen Mengen Stearinsäure-äthylester und Glycerin ergaben unter den angeführten Bedingungen:

	Nach 5 Stdn.	10 Stdn.	15 Stdn.
Unveränderter Ester	74.0%	47.6%	3.9%
Glyceride	26.0%	52.4%	96.1%

Die Verseifungszahlen der Glyceride waren in allen Fällen praktisch gleich groß, 168—170, entsprechend einem Gemisch von Mono- und Distearin, während nach dem Ansatz die Bildung von reinem Monostearin zu erwarten gewesen wäre. Der Stearinsäure-äthylester löst eben Monostearin und reagiert deshalb schneller mit ihm weiter als mit dem Glycerin, das zwar im Überschuß vorhanden, aber im Äthylester nicht löslich ist.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurden 3 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Ester einwirken gelassen und erhalten:

	Nach 5 Stdn.	10 Stdn.	15 Stdn.
Unveränderter Ester	65.2%	33.7%	5.7%
Glyceride	34.8%	66.3%	93.8%

Die Umsetzung wurde durch den großen Glycerin-Überschuß verhältnismäßig wenig beschleunigt.

Das Ergebnis der Versuchsreihe mit Stearinsäure-isoamylester stimmt mit dem der vorstehend beschriebenen Reihe überein. Die in gleicher Weise durchgeführte Einwirkung von 3 Mol. Glycerin auf 1 Mol. Ester bei 270° ergab:

	Nach 5 Stdn.	10 Stdn.	15 Stdn.
Unveränderter Ester	67.6%	35.2%	0
Glyceride	32.4%	64.8%	100%

Auch die Verseifungszahlen der aus Äthylester und aus Isoamylester erhaltenen Glyceride stimmen überein:

	Nach 5 Stdn.	10 Stdn.	15 Stdn.
Glyceride aus Äthylester	174.4	169.8	156.4
» » Isoamylester	169.4	167.9	149.2

In allen Fällen sinkt die Verseifungszahl mit fortschreitender Reaktion, sie entspricht nach 5 Stdn. Gemischen von Distearin und Monostearin; nach 10 Stdn. ist ein Teil des Distearins, nach 15 Stdn. alles in Monostearin verwandelt. Das Monostearin des Endproduktes ist also kein primäres Reaktionsprodukt, wahrscheinlich ist aber auch

das Distearin keines. Es ist wohl anzunehmen, daß sich Ester und Glycerin primär zu Monostearin umestern, dieses löst sich im Ester und reagiert mit ihm weiter zu Distearin; auch das Distearin ist im Ester (d. h. Äthyl- bzw. Isoamylester) löslich und kann sich mit diesem (wenn, wie bei den ersten Versuchen, kein genügender Glycerin-Überschuß vorhanden ist) zu Tristearin umestern. Bei Gegenwart genügender Glycerin-Mengen wird aber die Umesterung wieder gleichsam rückläufig, denn das Glycerin reagiert mit dem Distearin unter Bildung von Monostearin. Selbstverständlich werden alle diese Reaktionen nicht nur nacheinander, sondern zum großen Teil auch nebeneinander verlaufen. Die Umesterung eines Alkylesters mit viel Glycerin, die scheinbar einfach Monoglycerid und den freien Alkohol gibt, ist de facto eine komplizierte Folge von vielen Umesterungen. Aus dem beim ersten Versuch erhaltenen Glycerid-Gemisch konnte durch fraktionierte Krystallisation Tristearin, Distearin und Monostearin abgeschieden werden. Die weitere Untersuchung der Produkte wird gelegentlich wieder aufgenommen.

Aussig, im November 1920.

### 36. Fritz Eisenlohr: Molekularer Brechungskoeffizient, sein additives Verhalten und seine Verwendbarkeit zur Konstitutionsbestimmung, III.: Die zahlenmäßigen Zusammenhänge in der Reihe der Polymethylen-Verbindungen.

(Eingegangen am 10. November 1920.)

Eine erste Arbeit<sup>1)</sup> hatte gezeigt, wie sich für den Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten  $M \times n_D^{20}$  Atomäquivalente und Bindungskonstanten aufstellen lassen in der Art, wie solche für den Ausdruck der Molekular-Refraktion und -Dispersion schon lange bekannt und vielfach in Gebrauch genommen sind. Für die Klasse der im Ausdruck des molekularen Brechungskoeffizienten optisch normalen Verbindungen stellt diese Größe ein scharfes Kriterium auf Reinheit des Stoffes dar. Was aber die neue Methode der Molekular-Refraktion und -Dispersion gegenüber besonders auszeichnet, ist der Umstand, daß sich in ihrem Ausdruck die Art des Molekülbaues in stark erhöhtem Maße zum Ausdruck bringt. So finden Ringbindungen aller Art ihre zahlenmäßige Berücksichtigung in besonderen Dekrementen, und bei cyclischen Gebilden äußern sich die Seitenketten in besonderer, vielfach in zahlen-

<sup>1)</sup> Eisenlohr und Wöhlisch, B. 53, 1746 [1920].