

180. K. H. Bauer: Zur Umsäuerung von Glyceriden.

[Aus d. Laborat. für Organ. u. pharmazeut. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 16. April 1924.)

Durch die Arbeiten von A. Grün¹⁾, E. Fischer²⁾ und W. Normann³⁾ ist bekannt geworden, daß die Acyle in den Glycerinestern zu einem leichten Austausch neigen, daß also z. B. die Gruppe der Laurinsäure durch die Gruppe der Myristinsäure ersetzt werden kann. Gerade dieses Beispiel wurde von Grün und Schacht gefunden, als sie zur Darstellung von α, α' -Dilaurino- β -myristo-glycerin auf das α, α' -Dilaurino-glycerin Myristinsäurechlorid zur Einwirkung brachten. Sie erhielten bei dieser Reaktion neben dem gesuchten α, α' -Dilaurino- β -myristo-glycerin auch noch α -Laurino- α' , β -dimyristo-glycerin, so daß also eine Laurinsäuregruppe durch die Gruppe der Myristinsäure ausgetauscht worden ist.

E. Fischer hat dann gefunden, daß das Monobenzoyl-glycerin beim Schütteln mit Kaliumcarbonat in Chloroform-Lösung Dibenzoyl-glycerin und Glycerin liefert. Er hat diese Reaktion dann bei den entsprechenden Estern des Glykols, bei denen die Verhältnisse etwas einfacher liegen, eingehend untersucht, und auch hierbei gefunden, daß aus Monobenzoyl-glykol das Dibenzoyl-glykol und freies Glykol entsteht. Bei den Estern des Glykols konnte dann auch noch nachgewiesen werden, daß die Reaktion umkehrbar ist, indem das Dibenzoyl-glykol von freiem Glykol angegriffen wird unter Bildung von Monobenzoyl-glykol. Ein derartiger Austausch von Säure- bzw. Alkoholgruppen ist aber nicht auf die mehrwertigen Alkohole beschränkt. Wird z. B. Benzoesäure-äthylester und Glykol längere Zeit in Chloroform-Lösung mit Kaliumcarbonat gekocht, so entstehen die beiden Benzoate des Glykols, und andererseits liefern die Benzoyl-glykole unter denselben Bedingungen bei Gegenwart von etwas Äthylalkohol Benzoesäure-äthylester. Diese Reaktion wurde nach einer Mitteilung von A. Grün übrigens auch schon während des Krieges im Großen mit Erfolg ausgeführt.

Gelegentlich einer Untersuchung über die partielle Verseifung gemischt-säuriger Glyceride, mit der ich zurzeit beschäftigt bin, hat Hr. Dipl.-Ing. Busch unter anderem die Synthese des α -Benzoyl- α' , β -bis- $[m$ -nitro-benzoyl]-glycerins versucht. Er benutzte hierzu die Methode von E. Fischer über das Aceton-glycerin und stellte auf diese Weise das schon von Fischer erhaltene und beschriebene α -Monobenzoyl-glycerin, $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$, her. Dieses hat dann Fischer mit p -Nitro-benzoylchlorid in das α -Benzoyl- α' , β -bis- $[p$ -nitro-benzoyl]-glycerin übergeführt. Wir haben nun dieselbe Reaktion mit dem

¹⁾ B. 38, 2284 [1905], 40, 1793 [1907], 43, 1288 [1910], 45, 3420 [1912], 54, 273 und 290 [1921].

²⁾ B. 54, 1621 und 1634 [1921]. ³⁾ Chem. Umsch. 30, 250 [1923].

m-Nitro-benzoylchlorid ausgeführt und genau nach der von Fischer für das *p*-Derivat angegebenen Vorschrift gearbeitet, also 6,5 g Monobenzoylglycerin in 9 ccm Chloroform gelöst, mit 10 g Chinolin vermischt und die Lösung durch eine Kältemischung gekühlt. Hierzu wurde dann bei 0° eine Lösung von 12,5 g *m*-Nitro-benzoylchlorid in 24 ccm Chloroform zugegeben und zwar so, daß die Lösung des *m*-Nitro-benzoylchlorids in kleinen Portionen im Verlauf von 10 Min. unter gutem Rühren zugesetzt wurde. Aus der Mischung schieden sich bald hellgelbe Kryställchen aus, doch wurde das Ganze noch über Nacht stehen gelassen und dann mit viel Äther und Wasser aufgenommen. Aus der Äther-Chloroform-Lösung krystallisierte eine Substanz aus, welche 8 g betrug und nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 160—161° bei schwacher Sinterung bei 158° zeigte.

Die Analyse des sorgfältig gereinigten Produktes ergab folgende Werte. 0,2271 g Sbst.: 0,4467 g CO₂, 0,0583 g H₂O. — 0,2078 g Sbst.: 15,4 ccm N (17°, 737 mm).

Berechnet für das gesuchte α -Benzoyl- α' , β -bis-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin C 58,28, H 3,67, N 5,67; gefunden C 53,68, H 2,87, N 8,29.

Die Menge der krystallisierenden Substanz scheint von der Art der Zugabe des *m*-Nitro-benzoylchlorids abhängig zu sein; denn bei einem Versuche, bei dem derselbe viel langsamer, im Verlauf von 50 Min. zugesetzt worden ist, war die Ausbeute aus 12,5 g nur 3 g, während ca. 10 g eines braunen Öles erhalten wurden.

Nach diesen Analysenwerten ist es also nicht möglich, daß bei der beschriebenen Reaktion das gesuchte α' -Benzoyl- α' , β -bis-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin entstanden ist, dagegen stimmen dieselben recht gut auf das Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin, CH₂(O.CO.C₆H₄.NO₂).CH(O.CO.C₆H₄.NO₂).CH₂(O.CO.C₆H₄.NO₂), für das sich berechnet: C 53,41, H 3,17, N 7,8.

Da das Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin bisher in der Literatur nicht beschrieben ist, stellten wir es auch noch aus Glycerin und *m*-Nitro-benzoylchlorid in 10-proz. Natronlauge her, wobei es in Form von Krystallen erhalten wurde, die schon äußerlich mit den durch Umsäuerung aus Monobenzoylglycerin gewonnenen übereinstimmten, und auch den gleichen Schmelzpunkt besaßen. Der Schmelzpunkt einer Mischprobe beider Präparate betrug 160°, so daß also ihre Identität erwiesen ist.

Die Bildung des Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerins bei der Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf das α -Benzoylglycerin ist nur so zu erklären, daß gleichzeitig mit der Veresterung der beiden Hydroxylgruppen dieses Monoglycerids ein Austausch der Benzoylgruppe durch die *m*-Nitrobenzoylgruppe stattfindet, in ähnlicher Weise, wie es wenigstens teilweise auch bei der Einwirkung von Myristinsäurechlorid auf das α , α' -Dilaurino-glycerin nach Grün und Schacht (l. c.) beobachtet wurde: (HO)CH₂.CH(OH).CH₂(O.CO.C₆H₅) → (O₂N.C₆H₄.CO.O)CH₂.CH(O.CO.C₆H₄.NO₂).CH₂(O.CO.C₆H₄.NO₂).

Dieser Austausch erfolgt so leicht, daß er selbst unter den sehr vorsichtigen Reaktionsbedingungen, welche hierbei eingehalten wurden, stattfindet. Damit ist ein weiteres Beispiel einer außerordentlich leicht eintretenden Umesterung von Glyceriden gefunden worden.

Auffallend ist bei der ganzen Beobachtung aber, daß das *p*-Nitrobenzoylchlorid mit α -Benzoylglycerin nach den Arbeiten von E. Fischer unter denselben Bedingungen das erwartete α -Benzoyl- α' , β -bis-[*p*-nitro-benzoyl]-glycerin in einer Ausbeute von 82% der Theorie liefert. Eine Erklärung hierfür läßt sich nicht ohne weiteres finden.

Da man es aber nach den Untersuchungen von E. Fischer bei den Umesterungen mit umkehrbaren Reaktionen zu tun hat, so wird man es bei der Einwirkung der Nitro-benzoylchloride auf das Benzoyl-glycerin mit einem komplizierten Gleichgewicht zu tun haben. Die einzelnen Komponenten des Gleichgewichtes können nun verschiedene Löslichkeit besitzen, und so wird sich eben die am schwersten lösliche Komponente abscheiden. Dies wäre eben im vorliegenden Falle das Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin, bei der Einwirkung von *p*-Nitro-benzoylchlorid das gemischtsäurige Glycerid. Es ist auch bei der Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf das Benzoyl-glycerin neben dem umgesäuerten einsäurigen Tris-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin stets in größerer Menge ein Öl erhalten worden, aus dem selbst bei wochenlangem Stehen nichts mehr auskristallisierte.

Stuttgart, im April 1924.

181. Fr. Hein und R. Spaete: Chrom-organische Verbindungen, V.: Über Toly-chromverbindungen.

[Aus d. Laborat. f. Angew. Chemie u. Pharm. u. chem. Laborat. d. Univ. Leipzig.]
(Eingegangen am 17. April 1924.)

Die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ über die Einwirkung von $C_6H_5 \cdot MgBr$ auf H_2O -freies $CrCl_3$ hatten zu einer ganzen Reihe von Phenyl-chromverbindungen geführt, die sowohl durch ihre eigenartige Bildungsweise wie auch durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften merkwürdig erschienen. So erfolgte die Bildung unter Valenzerhöhung des Chroms, denn die Verbindungen mußten gemäß Zusammensetzung und Verhalten 4-, 5- und 6-wertiges Chrom enthalten, trotzdem sie alle mehr oder weniger gleich orangefarbig waren. Fast alle diese Verbindungen ließen sich von 3 Hydroxyden, $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH$, $(C_6H_5)_4Cr \cdot OH$ und $(C_6H_5)_3Cr \cdot OH$, ableiten, die ausgesprochen basischen Charakter besaßen und bezüglich der Stärke, wie die Messung ihrer Leitfähigkeit ergab, sich um so vergleichbarer mit den Alkalien erwiesen, je weniger Phenylgruppen sie enthielten²⁾. Die Fortführung dieser Arbeiten hat nun ergeben, daß auch bei Verkettung des Chroms mit anderen Radikalen Verbindungen von mehr oder weniger ähnlicher Beschaffenheit erhalten werden, gleichzeitig ließen diese Versuche aber erkennen, daß die Beständigkeit der Cr-C-Bindung außerordentlich von der Natur des Radikals, vor allem anscheinend von dem Sättigungszustand des Binde-C-Atoms, abhing, und daß mit zunehmender Sättigung desselben bald die Beständigkeitsgrenze überschritten wurde.

Schon die relativ milde Substitution einer Methylgruppe im Benzolkern hatte eine offensichtliche Schwächung der Cr-C-Bindung zur Folge, und zwar um so mehr, je näher der Substituent sich der Bindestelle befand, wie die geringere Stabilität der *p*- bzw. *o*-Toly-chromverbindungen im Vergleich zu den an sich schon nicht sehr beständigen Phenyl-chromderivaten erkennen ließ. Wurde aber noch eine weitere Methylgruppe eingeführt wie bei den Versuchen, das $CrCl_3$ bzw. CrO_2Cl_2 mit den verschiedenen Xylyl-magnesiumhaloiden umzusetzen, so war es, trotz vorsichtigster Behandlung, kaum noch möglich, die entsprechenden Verbindungen zu iso-

¹⁾ Fr. Hein, B. 54, 1905, 2708 und 2727 [1921].

²⁾ vergl. auch Fr. Hein und O. Schwartzkopff, B. 57, 9 [1924], und die Dissertat. von H. Meininger, Leipzig 1924.