

Angewandt g	gef. % CO ₂	Mittel	Angewandt g	gef. % CO ₂	Mittel
0.1739	30.10	30.35	0.1677	26.4	26.15
	30.60		0.1811	25.9	
0.1328	31.4	31.20	0.1649	26.8	26.65
0.0853	31.0		0.1581	26.5	
0.1935	27.15	27.05	0.1555	27.9	28.15
0.1834	26.9		0.1926	28.4	
0.1443	26.9	26.75	0.1329	26.7	26.45
0.1752	26.6		0.1652	26.2	

Die Methoxyl-Bestimmung geschah in üblicher Weise nach Zeisel und Stritar:

- a) Bestimmung des Esters aus Versuch Nr. 3: 0.1912 g Ester ergaben 0.2817 g AgJ = 9.4 % CH₃. — 0.1590 g Ester ergaben 0.2233 g AgJ = 8.99 % CH₃. — Mittel = 9.20 % CH₃.
 — b) Bestimmung des Esters aus Versuch Nr. 4: 0.1744 g Ester ergaben 0.2471 g AgJ = 9.05 % CH₃.

276. Fritz Stather: Über das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 4. Juli 1924.)

Bei der Untersuchung von nur teilweise acylierten Glyceriden gibt häufig die erschöpfende Acylierung nach dem schonenden Pyridin- oder Chinolin-Verfahren wertvolle strukturelle Aufschlüsse. Man hat allerdings nicht versäumt, darauf hinzuweisen, daß bei solchen Acylierungen die Möglichkeit struktureller Verschiebungen prinzipiell nicht ausgeschlossen ist¹⁾. Derartige theoretische Bedenken schienen bestätigt und sogar noch übertroffen zu werden durch einen Befund, den K. H. Bauer²⁾ im Juni-Heft dieser „Berichte“ mitgeteilt hat. Er glaubte beim Versuch, in das α -Monobenzoyl-glycerin nach dem Chinolin-Verfahren 2 Mol. *m*-Nitro-benzoesäure mit Hilfe ihres Chlorids einzuführen, an Stelle des gesuchten α -Benzoyl- α' , β -di-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerins das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin erhalten zu haben. Sein Produkt schmolz bei 161° und war identisch mit einem Stoff, den derselbe Forscher aus Glycerin und *m*-Nitro-benzoylchlorid mit wäßriger Lauge erhielt. So kam Bauer zu der Überzeugung, daß bei der Einwirkung von *m*-Nitro-benzoylchlorid auf das α -Benzoyl-glycerin gleichzeitig mit der Veresterung der beiden Hydroxyle des Monoglycerids ein Austausch der Benzoyl-Gruppe durch die *m*-Nitro-benzoyl-Gruppe stattfindet. Wegen der Wichtigkeit eines solchen Befundes habe ich ihn auf Veranlassung von Hrn. Prof. M. Bergmann nachgeprüft und das Tri-[*m*-nitro-benzoyl]-glycerin nach dem Chinolin-Verfahren hergestellt.

1.2 g Glycerin wurden mit 5.0 g Chinolin (3 Mol.) und 2 ccm Chloroform versetzt, und unter möglichst sorgfältigem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit in mehreren Portionen 7.2 g (3 Mol.) frisch bereitetes *m*-Nitro-benzoylchlorid zugefügt. Auch alle anderen Reagenzien waren sorgfältig von Wasser befreit und frisch destilliert. Beim Schütteln in verschlossenem Gefäß trat bald unter Selbsterwärmung Lösung zu einer klaren, dicken Flüssigkeit ein, die noch 6 Stdn. bei 40° aufbewahrt, dann in Chloroform gelöst und mit verd. Schwefelsäure und Wasser sorgfältig gewaschen wurde. Nach dem Verjagen des Chloroforms unter vermindertem Druck wurde mit 25 ccm Äther versetzt,

¹⁾ vergl. M. Bergmann, B. 54, 947 [1921]; H. 137, 34 [1924].

²⁾ B. 57, 897 [1924].

der zwar nur wenig löste, aber nach 1—2 Tagen völlige Krystallisation bewirkte. Das mehrmals mit Äther gewaschene Rohprodukt wog 5.5 g, entspr. 80% d. Th. Zur Reinigung wurde zweimal in 50 ccm warmem Chloroform gelöst, mit ziemlich viel Alkohol versetzt und nicht zu rasch unter vermindertem Druck eingedampft. Dabei schied sich das Triglycerid in nahezu farblosen, mikroskopischen Nadelchen ab, die meist zu Drusen vereinigt waren. Die ersten Anteile enthalten dabei manchmal schwerlösliche Begleitstoffe, sodaß man sie zweckmäßigerweise verwirft, wenn man analysenreines Material gewinnen will.

Zur Analyse wurde nochmals aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther krystallisiert. 0.1220 g luft-trockene Subst.: 0.2390 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 7.097 mg Subst.: 0.482 ccm N (23°, 752 mm, über 50-proz. KOH). — 0.3233 g Subst. verbrauchten 4.58 ccm n/4-alkohol. Kalilauge, statt 4.50 ccm.

C₂₄H₁₇O₁₂N₃ (539.17).

Ber. C 53.42, H 3.18, N 7.80, V.-Z. 312.3. Gef. C 53.44, H 3.19, N 7.60, V.-Z. 317.6.

Die Bestimmung des Glycerins nach Zeisel-Fanto ergab aus

0.2080 g Subst.: 0.0923 g AgJ. — Glycerin. Ber. 17.06. Gef. 17.39.

Das Tri-*[m*-nitro-benzoyl]-glycerin schmilzt bei 130° (korr.). Es löst sich recht leicht in der Wärme in Chloroform, Benzol, Essigester und Aceton, viel schwerer in Äther und Alkohol und fast gar nicht in Petroläther und in Wasser.

Bauer hat also offenbar das Triglycerid gar nicht in Händen gehabt. Wahrscheinlich ist er einer Verwechslung mit dem Anhydrid der *m*-Nitrobenzoesäure zum Opfer gefallen; denn diese schmilzt bei 163°³⁾ und bildet sich erfahrungsgemäß bei dem Chinolin-Verfahren immer dann leicht aus dem Chlorid, wenn der Ausschluß von Feuchtigkeit aus irgendeinem Grunde mißlungen ist⁴⁾. In der Tat passen die von Bauer mitgeteilten analytischen Zahlen (Gef. C 53.68, H 2.87, N 8.29) fast ebensogut auf die theoretischen Zahlen für das Anhydrid der Nitrobenzoesäure (Ber. C 53.15, H 2.55, N 8.87) wie auf jene des Triglycerids.

Da Bauer sein angebliches Triglycerid vom Schmp. 161° auch nach dem Schotten-Baumanschen Verfahren erhielt, ist wahrscheinlich auch hier einfach aus dem Säurechlorid das Anhydrid entstanden. Ein solcher Befund steht nicht vereinzelt da; z. B. beschreiben W. Autenrieth und G. Thomae⁵⁾ ebenfalls im Juni-Heft der „Berichte“ auf S. 1004 den Übergang von *p*-Brombenzoylchlorid in das Anhydrid in wäßrig-alkalischer Lösung bei Gegenwart verschiedener Alkohole. Daß nach den Beobachtungen von Autenrieth und Thomae beim *p*-Brombenzoylchlorid gerade Glycerin die Anhydrid-Bildung stört, vermag meine Vermutung nicht zu widerlegen. Fischer und Freudenberg⁶⁾ haben aus dem Chlorid der Trimethyl-gallussäure und Pentamethyl-digallussäure mit wäßrig-acetonischem Alkali das gemischte Anhydrid beider Säuren erhalten.

Demnach bleibt festzustellen, daß ein Acyлаustausch bei der Acylierung von Mono- oder Diglyceriden nach dem Chinolin-Verfahren bisher experimentell noch nicht festgestellt worden ist.

³⁾ Roger Adams, W. V. Wierth, H. E. French, Am. Soc. **40**, 425 [1918]; C. **1918**, II 18.

⁴⁾ vergl. E. Fischer und K. Freudenberg, B. **46**, 1118 [1913].

⁵⁾ B. **57**, 1002 [1924]. ⁶⁾ B. **45**, 2718 [1912].