

tionsgemisches an freier Stearinsäure (durch Titration vom Silberjodid abfiltrierter Proben bestimmt) betrug zum Beispiel:

nach $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	3	5	Stdn.
87.2	78.7	70.8	62.3	55.6	% $C_{18}H_{36}O_2$.

Mit diesen Zahlen stimmen die bei der präparativen Aufarbeitung erhaltenen Ausbeuten in der Größenordnung überein. So isolierten wir nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Reaktionsdauer etwa 11% der Theorie an (nicht ganz reinem) Monostearin. Bei längerer Einwirkung erhält man, wie schon angegeben, komplizierte Gemische, neben Glyceriden Ester der Polyglycerine, unter denen Stearyl-diglycerin und Di-stearyl-diglycerin zu überwiegen scheinen. Für die präparative Darstellung der Monoglyceride kommt folglich die Verwendung von Silbersalzen der Fettsäuren an Stelle der Alkalisalze nicht in Betracht.

110. Ad. Grün und Richard Limpächer: Quantitative Bestimmung der Aceton-Gruppe und der Acetonierung mehrwertiger Alkohole; I.: Glycerin-Derivate.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Georg-Schicht-A.-G., Aussig a. d. E.]
(Eingegangen am 20. Februar 1926.)

Die Maskierung von zwei oder je zwei alkoholischen Hydroxylgruppen durch ihre acetal-artige Bindung an Aceton, eine der fruchtbarsten präparativen Methoden, wurde von E. Fischer, Bergmann und Bärwind auch herangezogen, um auf dem Wege über das Aceton-glycerin und seine Acyl-Derivate α -Monoglyceride darzustellen, und wiederum α -Monoglyceride durch Acetonierung als solche zu charakterisieren¹⁾. Man hat nun bereits gegen diese Methode eingewendet, sie beruhe auf der Voraussetzung, nur 1.2-Glykole seien acetonierbar, während sich aber später zeigte, daß auch 1.3-Glykole Aceton-Verbindungen geben²⁾. Ein anderer Umstand, der für die Eignung der Methode zur Bestimmung der Konstitution von Monoglyceriden nicht unwesentlich ist, fand jedoch bisher keine Beachtung: daß nämlich auch bei der Überführung reiner Monoglyceride in ihre Aceton-Derivate die Ausbeuten nur etwa $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge, im Höchstfalle 70%, betragen. Solche Ausbeuten mögen in anderen Fällen genügen, wenn von zwei isomeren Verbindungen nur die eine oder die andere vorliegen kann. Bei der Synthese von Monoglyceriden und sogar bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte können aber leicht mehr oder weniger weitgehende Umlagerungen, Acyl-Verschiebungen, erfolgen. Erhält man nun bei der Acetonierung keine nahezu quantitative Ausbeute, so bleibt es zweifelhaft, ob die untersuchte Verbindung reines α -Monoglycerid ist, das bloß unvollständig acetoniert, oder dessen Aceton-Derivat unvollständig isoliert wurde, oder aber, ob die Substanz β -Monoglycerid beigemengt enthält (wobei einstweilen vorausgesetzt wird, daß dieses nicht in Reaktion tritt).

Es war vorauszusehen, daß auch im Falle einer vollständigen Acetonierung das Reaktionsprodukt nicht quantitativ isoliert werden kann. Wir konnten

¹⁾ B. 53, 1589 [1920]. — Es ist bemerkenswert, daß E. Fischer diese Synthese schon 25 Jahre vor ihrer Ausführung plante, B. 28, 1170 [1895].

²⁾ Mannich und Brose, B. 55, 3155 [1922]; Böeseken und Hermans, ebenda, S. 3758; siehe auch Freudenberg und Svanberg, ebenda, S. 3239.

denn auch bei der sorgfältigsten präparativen Aufarbeitung die bisher erzielten Ausbeuten nur auf einige 80% der berechneten Menge erhöhen. Deshalb trachteten wir eine Methode zu finden, um auch in Substanzgemischen Aceton-Derivate mehrwertiger Alkohole bzw. das in denselben gebundene Aceton indirekt zu bestimmen. Nun lag bereits eine Methode zur quantitativen Bestimmung von freiem Aceton vor, die auf dessen Umsetzung mit Jod und Kaliumhydroxyd im Sinne folgender Gleichung beruht:



Von den verschiedenen Ausführungsformen dieses Verfahrens hat sich insbesondere die von Messinger bewährt, nach welcher nicht das gebildete Jodoform gewogen, sondern ein Jodüberschuß zurückgemessen wird³⁾. Demzufolge untersuchten wir zunächst, ob sich nach der präparativen Vorschrift von Fischer, Bergmann und Bärwind (a. a. O.) aus Aceton-glycerin und seinen Derivaten das Aceton auch quantitativ abspalten und dann jodometrisch bestimmen läßt. Dies ist der Fall, wenn man die jeweilig günstigsten Reaktionsbedingungen einhält, die nämlich bei den einzelnen Verbindungen und Gemischen nicht ganz übereinstimmen. Wir erhielten bei der Untersuchung von Aceton-glycerin ebenso wie bei der seiner Äther und Ester ausnahmslos gute und in allen Fällen reproduzierbare Resultate.

Wir glauben, daß diese quantitative Bestimmung der „Dimethylmethylene-dioxy“- oder „*i*-Propyliden-dioxy-Gruppe“, kurz „Aceton-Gruppe“, auch an sich (d. h. nicht nur wegen der unten beschriebenen Kombination) recht brauchbar ist; sie füllt ja eine Lücke im System der Atomgruppen-Bestimmungen aus.

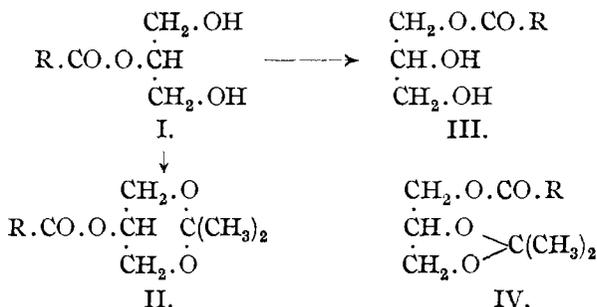
Weiterhin prüften wir, ob quantitative Acetonierung der α -Monoglyceride, auch bei Gegenwart anderer Glyceride, sowie vollständige Entfernung des überschüssigen freien Acetons möglich ist, so daß nach Spaltung der Aceton-Verbindung das frei gewordene Aceton titriert werden kann. Auch bei diesen Versuchen erhielten wir nach Überwindung einiger Schwierigkeiten befriedigende Resultate. Zwar ergab selbst die Untersuchung des reinsten α -Monoglycerid-Präparates immer noch einen Fehlbetrag von etwa 3%; aber wir konnten feststellen, daß es sich um eine praktisch konstante Differenz handelt, die folglich bei der Berechnung durch einen Korrekturfaktor ausgeglichen werden kann. Der Fehler wird größtenteils dadurch bedingt, daß sich bei der Acetonierung eine partielle Spaltung des Glycerids durch den angewendeten Chlorwasserstoff in freie Säure und Glycerinchlorhydrin⁴⁾ nicht völlig hintanhaltend läßt. Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen werden von reinen Monoglyceriden höchstens etwa 2½% gespalten, während beim Arbeiten nach der Vorschrift für die präparative Acetonierung sogar 8% Glycerid infolge der Spaltung und fast ebensoviel wegen anderer Nebenreaktionen verlorengehen. Selbstverständlich führten wir auch Leerversuche aus und überzeugten uns, daß Di- und Triglyceride nicht reagieren.

In der angegebenen Weise prüften wir unter anderem vor allem vier, nach verschiedenen Methoden dargestellte Präparate von Monostearin (die

³⁾ B. 21, 3366 [1888].

⁴⁾ Wie der eine von uns beiden zeigte, lassen sich selbst die beständigeren Triglyceride durch trocknen Chlor- oder Bromwasserstoff in Fettsäuren und Glycerinchlorhydrine spalten. Fett- und Öl-Ind. 1, 3 [1919].

selbstverständlich absolut rein waren, besonders keine Beimengungen von Di- oder Tristearin enthielten). Quantitativ reagierte nur die aus Glycerin- α -jodhydrin mittels Kaliumstearats dargestellte Verbindung (siehe die voranstehende Mitteilung). Auch das durch Spaltung von Stearyl-acetonglycerin erhaltene Monostearin ließ sich immerhin bis auf etwa 1% in die Aceton-Verbindung zurückverwandeln. Einen ziemlich hohen „Acetonierungsgrad“, rund 90%, fanden wir bei dem durch Umesterung von Tristearin mit Glycerin gewonnenen Monoglycerid. Auch Monostearin aus Stearyl- α -jodhydrin erwies sich als zu etwa 90% acetonierbar. Es ist nun fraglich, ob die so gefundenen Werte den Gehalten der Präparate an α -Monoglycerid gleichzusetzen sind, daß also die Differenzen auf 100 die Prozentgehalte an β -Monoglycerid angeben. Zur Entscheidung dieser Frage muß man natürlich erst reine β -Monoglyceride (I) darstellen⁵⁾ und prüfen, ob sie, entgegen der Voraussetzung von E. Fischer, nicht doch mit Aceton unter Bildung von 1,3-Dioxan-Derivaten (II) reagieren. Übrigens wäre auch denkbar, daß ein β -Monoglycerid bei der längeren Einwirkung acetonischer Salzsäure erst in das reaktionsfähigere α -Isomere (III) umgelagert wird und dann dessen Aceton-Derivat (IV) entsteht.



Aus unseren Beobachtungen können wir einstweilen nur schließen, daß die β -Monoglyceride zum mindesten weniger leicht in Reaktion treten als die α -Isomeren; es wäre sonst nicht einzusehen, warum nur die nach bestimmten Methoden dargestellten Monoglyceride und nicht auch alle übrigen quantitativ reagieren.

Bestehen nun im Verhalten der Isomeren bloß graduelle Unterschiede, so werden sich diese durch die indirekte Bestimmung der Acetonierung genauer feststellen lassen als durch die präparative Aufarbeitung der Kondensationsprodukte. Bestätigt es sich aber, daß überhaupt nur die α -Monoglyceride reagieren, so ist eine sozusagen quantitative Konstitutionsbestimmung möglich und damit eine quantitative Bestimmung der Acyl-Verschiebung, die bei verschiedenen Monoglycerid-Synthesen erfolgt.

Wir glauben, daß sich die Methode auch bei anderen mehrwertigen Alkoholen und ihren Derivaten als nützlich erweisen wird. Selbstverständlich wird man aber bei der Übertragung nicht rein schematisch verfahren dürfen. Schon in einer homologen Reihe, wie bei den Monoglyceriden, zeigen sich ja Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, die eine Anpassung dieser oder jener

⁵⁾ Die aus β -Acyl- α, γ -dichlorhydrinen mittels Silbernitrits dargestellten Verbindungen sind nach Fischer nicht β -, sondern α -Monoglyceride. Die Methode wird überprüft.

Versuchsbedingung erforderlich machen. In noch höherem Maße gilt das natürlich von Verbindungen, die neben der Dimethyl-methylen-dioxy-Gruppe auch noch andere mit Hypojodit reagierende Substituenten aufweisen. Daß auch in solchen Fällen eine geringfügige Änderung einer Reaktionsbedingung genügen kann, zeigte sich beim Carbäthoxyl-acetonglycerin. Führt man die Acetongruppen-Bestimmung dieser Verbindung bei Zimmertemperatur aus, so ergeben sich zu hohe Werte, weil dann die Carbäthoxylgruppe bzw. abgespaltener Äthylalkohol — wenn auch nur zum kleineren Teil — mitreagiert. Bei ein wenig niedrigerer Temperatur, ungefähr 10° , reagiert aber nur das Aceton. Ist aber der andere Substituent reaktionsfähiger, wie z. B. die Aldehyd-Gruppe von Zuckern (vergl. die Aldosen-Bestimmung nach Willstätter und Schudel⁶⁾), so ist natürlich ein anderer Ausweg nötig. Soweit unsere Beobachtungen reichen, wird es speziell in diesem Falle das einfachste sein, nach der Spaltung des Aceton-zuckers seine Komponenten auf Grund der Flüchtigkeit des Acetons zu trennen. Obwohl es kaum erst nötig schien, haben wir uns doch vergewissert, daß Aceton aus Zuckerlösungen bereits mit einer verhältnismäßig geringen Menge Wasser ohne Verlust abfraktioniert und im Destillat quantitativ bestimmt werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Entsprechend den beiden Aufgaben, die wir uns gestellt hatten, gliedert sich die experimentelle Arbeit in zwei Teile: Erstens die quantitative Bestimmung gebundenen Acetons, die Analyse der Aceton-Derivate mehrwertiger Alkohole mit Hilfe einer Atomgruppen-Bestimmung; zweitens die indirekte Ermittlung der Ausbeute bei der Kondensation mehrwertiger Alkohole mit Aceton, eine möglichst quantitative Bestimmung der Acetonierung.

Selbstverständlich überzeugten wir uns zuerst durch Vorversuche, daß sich freies Aceton in wäßrigen Lösungen nach der jodometrischen Methode mit hinreichender Genauigkeit bestimmen läßt, auch wenn man vorher starke Salzsäure einige Zeit einwirken läßt, wie dies zur Spaltung der Aceton-Derivate nötig ist.

A. Bestimmung der Aceton-Gruppe.

Vorversuche.

10 ccm einer Stammlösung von 0.9608 g über die Bisulfit-Verbindung gereinigten Acetons in 500 ccm Wasser wurden in bekannter Weise mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, dann langsam mit 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung versetzt, 1 Min. geschüttelt, weitere 20 Min. reagieren gelassen, mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1) angesäuert, $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung im Überschuß und Stärke-Lösung zugesetzt und nun mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurücktitriert.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung entspricht 0.9675 mg Aceton.

Für 10 ccm Stammlösung wurden verbraucht: 19.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 19.158 mg Aceton; in 500 ccm Stammlösung = 0.9579 g Aceton = 99.7% der Theorie.

10 ccm der Stammlösung wurden mit 2 ccm konz. Salzsäure, nach 10 Min. mit 50 ccm Wasser versetzt und mit 21 ccm n-Kalilauge neutralisiert, dann erst wie oben mit 25 ccm Lauge und 30 ccm Jodlösung reagieren gelassen und zurücktitriert. Dabei erhielten wir aber einen zu niedrigen Wert, und zwar, wie sich ergab, nur wegen der zu großen Verdünnung des Acetons. Deshalb verwendeten wir beim nächsten Versuch (unter Beibehaltung der übrigen

⁶⁾ B. 51, 780 [1918].

Bedingungen) zehnfach-normale Kalilauge, von der insgesamt 5 ccm für das Neutralisieren der Salzsäure und für die Umsetzung mit Jod genügten.

Die Analyse ergab dann:

Für 10 ccm Lösung verbraucht: 19.90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 19.25 mg Aceton;
in 500 ccm Lösung = 0.9627 g Aceton = 100.2 % der Theorie.

Analyse von Aceton-Derivaten.

1. Aceton-glycerin.

Die Einwage von 0.0542 g Aceton-glycerin wurde bei 5⁰ mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und die Lösung 15 Min. stehen gelassen, wobei ihre Temperatur nicht über 10⁰ steigen durfte. Dann erfolgte Verdünnen mit 50 ccm Wasser, nach weiteren 5 Min. Zusatz von 5 ccm 10-n. Lauge und 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, nach 20 Min. langer Einwirkung Ansäuern mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1), Versetzen mit überschüssiger Thiosulfatlösung und Zurücktitrieren mit Jodlösung in der oben angegebenen Weise.

Es wurden verbraucht: 24.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung = 0.02397 g Aceton.

$C_6H_{12}O_3$. Ber. C_3H_6O 43.9. Gef. C_3H_6O 44.2.

2. Aceton-monomethylin (Acetonglycerin-methyläther).

Diese Verbindung wurde im Zuge einer anderen Untersuchung sowohl durch Methylieren von Aceton-glycerin, wie durch Kondensation von Monomethylin mit Aceton dargestellt; wir werden sie später gelegentlich beschreiben.

Bei der Acetongruppen-Bestimmung, unter genauer Einhaltung der oben angegebenen Bedingungen ausgeführt, verbrauchten 0.0578 g Sbst. 24.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.02322 g Aceton.

$C_7H_{14}O_3$. Ber. C_3H_6O 39.7. Gef. C_3H_6O 40.1.

3. Carbäthoxy-acetonglycerin⁷⁾.

Es war nötig, die Methode auch an einer Verbindung mit einer unter den Reaktionsbedingungen abspaltbaren Oxäthylgruppe zu erproben, weil ja Äthylalkohol wie Aceton mit Jod und Alkali unter Bildung von Jodoform reagiert. Es zeigte sich nun, daß es in solchem Falle genügt, während der Einwirkung von Lauge und Jodlösung die Temperatur nicht über 10⁰ steigen zu lassen, um die Reaktion des Äthylalkohols vollständig hintanzuhalten; das Aceton reagiert dagegen auch schon unter 10⁰ quantitativ.

0.0704 g Sbst.: 20.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.02015 g Aceton.

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C_3H_6O 28.45. Gef. C_3H_6O 28.62.

4. Stearyl-acetonglycerin.

Das nach bekannter Vorschrift dargestellte Präparat war absolut rein: Verseifungszahl ber. 140.8, gef. 140.6. Die Verbindung wird, wie die anderen Fettsäure-ester des Acetonglycerins, in ätherischer Lösung gespalten, wobei nach dem Vorgang von Fischer, Bergmann und Bärwind gleiche Raunteile Äther und Salzsäure verwendet werden müssen, so daß sich vorübergehend eine homogene Mischung bilden kann (aus der sich dann das Monoglycerid — das nicht entfernt werden muß — abscheidet). Andernfalls

⁷⁾ Von Hrn. Dr. O. Huber als Ausgangsprodukt für eine Synthese mehrsauriger Glyceride dargestellt, später von Hrn. Dr. H. Wirnitzer eingehender untersucht. Unveröffentlichte Beobachtungen.

ist die Spaltung unvollständig. Dann wird wie bei den übrigen Bestimmungen weiterverfahren.

Man bringt die Einwage von ungefähr 0.15–0.3 g am besten in eine Flasche mit eingeschlifftem Stopfen, löst in 2 ccm Äther, versetzt mit 2 ccm konz. Salzsäure und läßt 1 Stde. unter wiederholtem kräftigen Durchschütteln reagieren. Dann verdünnt man mit 50 ccm Wasser, macht mit 5 ccm 10-n. Kalilauge alkalisch, setzt 30 ccm Jodlösung zu, schüttelt 1 Min., läßt $\frac{1}{4}$ Stde. stehen, säuert mit 10 ccm halbverdünnter Salzsäure an, übersättigt mit Thiosulfatlösung und titriert mit Jodlösung zurück.

I. 0.1550 g Sbst.: 23.46 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.0227 g Aceton. — II. 0.1487 g Sbst.: 22.45 ccm = 0.0217 g Aceton. — III. 0.2938 g Sbst.: 44.66 ccm = 0.04321 g Aceton.
 $C_{24}H_{46}O_4$. Ber. C_3H_6O 14.57. Gef. C_3H_6O (I) 14.64, (II) 14.60, (III) 14.70.

5. Lauryl-acetonglycerin.

Der Laurinsäure-ester wird viel leichter gespalten als das Stearinsäure-Derivat; beim längeren Stehen des Reaktionsgemisches treten infolgedessen Nebenreaktionen ein, es entstehen Glycerin-Derivate, die weiterhin mit der alkalischen Jodlösung reagieren. Der dadurch bedingte Fehler kann bei 1-stdg. Einwirkung fast 50% des theoretischen Wertes betragen, nach $\frac{1}{4}$ -stdg. immer schon 20% (während bei der langsamen Spaltung des Stearinsäure-esters auch binnen einer Stunde keine störenden Nebenreaktionen eintreten). Dagegen werden einfach durch Verkürzung der Spaltungsdauer auf 2 Min. (Versuch I) bis 4 Min. (Versuch II) sehr genau stimmende Werte erhalten.

I. 0.1339 g Sbst.: 26.09 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.02524 g Aceton. — II. 0.1806 g Sbst.: 34.72 ccm = 0.03359 g Aceton.

$C_{18}H_{34}O_4$. Ber.⁸⁾ C_3H_6O 18.83. Gef. C_3H_6O (I) 18.85, (II) 18.60.

6. Bestimmung der Aceton-Gruppe in einem Substanzgemisch.

Selbstverständlich mußten wir uns überzeugen, ob die Methode bei Anwendung auf Substanzgemisché nicht etwa wegen der anderen Löslichkeitsverhältnisse oder aus sonstigen Gründen versagt. Vorher stellten wir durch einen Leerversuch mit α -Monostearin fest, daß dieses kein Jod verbraucht. Dann bereiteten wir eine homogene Mischung aus 70 Tln. Stearyl-acetonglycerin und 30 Tln. α -Monostearin (wie sie bei unvollständig verlaufender Kondensation von Monostearin mit Aceton erhalten werden könnte) und führten die Acetongruppen-Bestimmung in der unter 4. beschriebenen Weise aus.

0.2149 g Sbst.: 22.99 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.02224 g Aceton.

Ber. C_3H_6O 10.20. Gef. C_3H_6O 10.35.

B. Quantitative Bestimmung der Acetonierung.

Nachdem die im Voraustehenden beschriebenen Versuche ergeben hatten, daß sich das gebundene Aceton quantitativ abspalten und jodometrisch bestimmen läßt, blieb nur noch festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen auch die Kondensation mit Aceton quantitativ verläuft.

Zur präparativen Darstellung von Fettsäure-estern des Aceton-glycerins wird bekanntlich Monoglycerid mit der ungefähr 40-fachen Menge 1-proz. acetonischer Salzsäure bei Gegenwart von Natriumsulfat 48 Stdn. geschüttelt.

⁸⁾ Der theoretische Wert ist nicht aus dem Molekulargewicht der Verbindung berechnet, sondern aus der Verseifungszahl des untersuchten Präparates, weil es sich zeigte, daß dem Laurinsäure-ester ein wenig Caprinsäure-ester beigemischt war.

(Die Aufarbeitung durch Neutralisieren des Chlorwasserstoffs mittels Bleicarbonats usw. kann hier als unwesentlich außer Betracht bleiben.) Wir führten zunächst die Kondensation von α -Monostearin nach dieser Vorschrift, aber im analytischen Maßstab aus und schlossen daran, nach Entfernung des Aceton-Überschusses, gleich die Abspaltung und Bestimmung des gebundenen Acetons. Sie ergab, daß nur 86% des Monostearins reagiert hatten. Wie die weitere Untersuchung zeigte, ist eine Ursache der unvollständigen Acetonierung, daß der Chlorwasserstoff während der langen Einwirkungsdauer schon eine beträchtliche Spaltung des Glycerids bewirkt. Bei einer unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchsreihe ergab die Bestimmung des Gehalts an freier Stearinsäure im Reaktionsprodukt:

nach $\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	5	24	30	48	Stdn.
0.6	1.3	2.0	2.3	3.0	5.4	6.2	8.1	% $C_{18}H_{36}O_2$.

Das Anwachsen des Säure-Gehalts auf bloß 8% stimmt nur scheinbar nicht damit überein, daß rund 14% des Monostearins nicht acetoniert wurden; es ist nämlich zu bedenken, daß die abgespaltene Säure zum Teil gleich mit dem Monostearin weiterreagieren wird oder mit anderen Worten, daß neben der Spaltung des Monostearins eine intramolekulare Umesterung zu Distearin erfolgt. Den Nachweis, daß unter den eingehaltenen bzw. ganz ähnlichen Bedingungen eine solche Selbst-Umesterung des Monostearins tatsächlich leicht eintreten kann, erbrachten wir durch Parallelversuche, bei denen wir das Aceton durch ein Gemisch von Äther und Benzol ersetzten, so daß also die Spaltung und Umesterung des Glycerids nicht durch seine Acetonierung behindert wurde.

Die Lösung von 4 g α -Monostearin in 400 g Benzol wurde mit der von 0.43 g Chlorwasserstoff in 30 ccm Äther vermischt nach 2-stdg. Stehen bei 30° mit 12 g Bleicarbonat neutralisiert, filtriert und im Kohlendioxyd-Strom eingengt. Der im Vakuum getrocknete Rückstand von 3.99 g enthielt nur 1.7% freie, aber rund 83% gebundene Stearinsäure — was schon auf eine Beimengung von Di- oder Tristearin hinwies, weil Monostearin nur 79.3% Säure enthält, die voraussichtlich entstehenden Chlorhydrin-ester natürlich noch weniger enthalten. Durch Fraktionieren aus Äther ließ sich ein chlor-haltiger Anteil von einem ungefähr gleichgroßen chlor-freien trennen. Dieser zeigte die Verseifungszahl 165.0, entsprechend einer Zusammensetzung aus 65% Monostearin und 35% Distearin. (Die quantitative Acetonierung ergab aber nur 48% Ausbeute, vielleicht erfolgte also auch eine partielle Umlagerung des Monostearins in das mit Aceton nicht reagierende β -Isomere.) Aus der chlor-haltigen Fraktion isolierten wir eine Verbindung, die nach dem Schmelzpunkt und dem Chlor-Gehalt (5.40 statt ber. 5.52%) mit Distearochlorhydrin identisch ist. Die Mutterlauge enthielt anscheinend auch Stearodichlorhydrin.

Nachdem wir die einzelnen Versuchsbedingungen verschiedentlich variiert hatten, erwies sich als zweckmäßigste Änderung eine Vermehrung des Überschusses an acetonischer Salzsäure auf das $2\frac{1}{2}$ -fache des bisher angewendeten; dadurch konnte die Einwirkungsdauer von 48 auf 2 Stdn. erniedrigt werden, in welcher Zeit nur ein kleiner Teil des Monostearins gespalten, der Rest quantitativ acetoniert wird.

Einige Umstände machte noch die Ermittlung der optimalen Reaktionstemperaturen, die bei den einzelnen Verbindungen und Substanzgemischen verschieden sind. Monostearin reagiert zwar schon bei 20–25° quantitativ,

aber nicht in Mischungen mit Di- und Tristearin; denn diese sind in kaltem Aceton fast unlöslich, so daß eingehüllte Monostearin-Teilchen nicht zur Reaktion gelangen. Man muß die Temperatur auf 30–33° halten, um die Beimengungen zu lösen oder wenigstens das Monostearin herauszulösen. Dabei geht die Spaltung desselben allerdings etwas weiter, auf 4–5%. Bei Monolaurin soll die Temperatur wiederum 20–23° nicht übersteigen; dann wird nur 1% gespalten.

Ausführung der Bestimmung.

Man bringt die eingewogene Substanz, ungefähr $\frac{1}{4}$ g, in eine 100-ccm-Flasche mit eingeschlifffem Stopfen, löst in etwa 25 ccm heißem Aceton und setzt gleich viel frisch bereitete 2-proz. acetonische Salzsäure zu, so daß die Lösung 1% Chlorwasserstoff enthält. Dann setzt man 5 g wasserfreies Natriumsulfat zu und schüttelt 2 Std. auf der Maschine, wobei die Temperatur je nach der untersuchten Substanz bei 20–23° oder 30–33° gehalten wird. (In Ermangelung einer anderen Heizvorrichtung regulierten wir die Temperatur durch eine unter die Schüttelmaschine gestellte elektrische Heizplatte.) Dann filtriert man in eine 300-ccm-Flasche, wäscht mit heißem Aceton nach, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stde. mit 5 g Bleicarbonat, filtriert, wäscht wieder mit heißem Aceton und versetzt das Filtrat (um die in geringer Menge gebildeten Chlorderivate des Acetons unschädlich zu machen) mit 0.2–0.3 ccm *n*-Kalilauge. Das Aceton wird bei 45–50° im Kohlendioxyd-Strom bis auf etwa 10 ccm abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung 3–4-mal mit Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat in eine 300-ccm-Flasche filtriert und der Äther im Kohlendioxyd-Strom bei 35° Bad-Temperatur verjagt. Zur Entfernung der Spuren von Kondensationsprodukten des Acetons, die mit Wasser nicht ausgewaschen werden können, wird der Rückstand aufgeschmolzen und mit Kohlendioxyd geblasen, oder besser einige Zeit evakuiert. Die nun anschließende Bestimmung des gebundenen Acetons erfolgt unter den bereits angegebenen oder, wie im Folgenden, ein wenig variierten Bedingungen.

Man löst den Rückstand unter gelindem Erwärmen in 4 ccm alkoholfreiem Äther, setzt nach Abkühlen (bei Monolaurin auf 10°) 4 ccm konz. Salzsäure zu, läßt 1 Stde.⁹⁾ unter häufigem Schütteln reagieren, versetzt dann mit 50 ccm Wasser, 5 ccm Äther und 7 ccm 10-*n*. Kalilauge, schüttelt 1 Min. und läßt 15 Min. stehen. Dann läßt man 50 ccm ungefähr $\frac{1}{8}$ -*n*. Jodlösung langsam zufließen (der Jodüberschuß muß wenigstens $\frac{1}{4}$ der verbrauchten Menge betragen), schüttelt 1 Min. und läßt 20 Min. reagieren. Hierauf wird mit 10 ccm Salzsäure (1 : 1) angesäuert, mit Thiosulfatlösung übertitriert, 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff und Stärkelösung zugegeben und mit der $\frac{1}{8}$ -*n*. Jodlösung zurücktitriert. Bei jeder Versuchsreihe wird unter den gleichen Bedingungen ein Leer-Versuch ausgeführt.

Aus dem Jodverbrauch ergibt sich die Menge des gebundenen Acetons (1 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Jod = 0.9675 mg C₃H₆O), die auf 100 Tle. eingewogene Substanz umgerechnet wird. Theorie für Monostearin: 358.34 Tle. binden 58.05 Tle. Aceton, d. i. 16.20%. (Zur Vermeidung von Mißverständnissen

⁹⁾ Bei den Derivaten der Fettsäuren von niedrigerem Molekulargewicht, schon bei Monolaurin, genügt eine viel kürzere Einwirkungsdauer, aber auch die längere Einwirkung schadet nicht, wenn nur die Temperatur nicht über 10° gehalten wird.

sei bemerkt, daß bei der Bestimmung der Aceton-Gruppe in Stearyl-acetonglycerin selbstverständlich die Prozente Aceton in 100 Tln. Substanz berechnet werden; Theorie: 14.57.)

Man kann aus der gefundenen Aceton-Menge aber auch direkt die Menge des in Reaktion getretenen Monoglycerids berechnen und zwar durch Multiplizieren mit dem Faktor, der sich ergibt, indem man das Molekulargewicht des Monoglycerids durch das des Acetons dividiert. Für Monostearin: $358.34/58.05 = 6.173$, für Monolaurin: $274.24/58.05 = 4.724$.

α -Monolaurin, aus Lauryl-acetonglycerin.

0.1997 g Sbst.: 41.00 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.3967 g Aceton.

Ber. C_8H_8O 21.17. Gef. C_8H_8O 19.85.

In Reaktion traten: 93.8% Monolaurin.

Während der Acetonierung des Monolaurins, die schon bei 20° erfolgt, entsteht ungefähr 1% freie Laurinsäure. Folglich haben nur 95% des ungespaltenen Glycerids mit Aceton reagiert. Ob Nebenreaktionen eintreten (Isomerisierung oder Selbst-Umesterung zu Dilaurin), wird später untersucht.

α -Monostearin, aus Glycerin- α -jodhydrin und Kaliumstearat¹⁰).

0.1990 g Sbst.: 32.33 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.03128 g Aceton.

Ber. C_8H_8O 16.20. Gef. C_8H_8O 15.72.

In Reaktion traten: 97.1% Monostearin.

Nachdem während der Acetonierung über 2 $\frac{1}{2}$ % des Glycerids gespalten werden, hat das unversehrt gebliebene Monostearin quantitativ reagiert.

α -Monostearin, aus Stearyl-acetonglycerin.

0.2616 g Sbst.: 42.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. J = 0.04087 g Aceton.

Gef. C_8H_8O 15.62.

In Reaktion traten: 96.4% Monostearin.

In Anbetracht der Spaltung von über 2 $\frac{1}{2}$ % des Glycerids, haben wenigstens 99% des nicht gespaltenen Glycerids mit Aceton reagiert.

Monostearin, durch Umesterung von Tristearin mit Glycerin dargestellt¹¹).

Die Verbindung wurde aus dem durch die Umesterung erhaltenen Gemisch von Mono-, Di- und Tristearin nach wiederholtem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol, dann aus Äther, vollkommen frei von Beimengungen anderer Glyceride, in Form bei 79.8—80.3° schmelzender Krystalle erhalten.

Verseifungszahl. Ber. 156.7. Gef. 156.8. — Hydroxylzahl. Ber. 313.4. Gef. 313.8.

Was die Konstitution anbelangt, so ließ die Darstellungsmethode nur vermuten, daß ein Gemisch von α - und β -Monostearin vorlag.

0.2430 g Sbst.: 35.97 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.0348 g Aceton. — Gef. C_8H_8O 14.3.

Demzufolge wurden 88.5% des Präparats, das sind rund 91% des nichtgespaltenen Monostearins, acetoniert. Von einem zweiten, etwas weniger reinen Präparat wurden 86.4 bzw. rund 89% acetoniert.

0.2401 g Sbst.: 34.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod = 0.0336 g Aceton. — Gef. C_8H_8O 14.0.

Unter der Voraussetzung, daß nur das α -Monostearin mit Aceton reagiert, erscheinen die gefundenen Werte überraschend hoch. Ob vielleicht bei der Umesterung von Tristearin mit Glycerin ein Teil des primär allenfalls in größerer Menge gebildeten β -Monostearins umgelagert wird, ob bei der Aufarbeitung oder gar während der Acetonierung eine Umlagerung erfolgt, können erst weitere Untersuchungen ergeben.

Bei der Anwendung der Methode auf Gemische aus Monoglyceriden, anderen Glyceriden und freien Fettsäuren (wie solche bei unvollständig ver-

¹⁰) siehe voranstehende Mitteilung.

¹¹) vergl. Grün, Z. Ang. 38, 827 [1925].

laufenden Synthesen in den Reaktionsprodukten vorliegen) erhielten wir durchwegs recht gute Resultate. Zum Beispiel ergab die Untersuchung verschiedener Mischungen aus α -Monostearin (aus Stearyl-acetonglycerin), Distearin, Tristearin und Stearinsäure:

1 Tl. α -Monostearin	+ 1 Tl. Stearinsäure.	Gef. 49.3 % Monostearin.
1 „ „	+ 1 „ Distearin.	Gef. 48.6 % Monostearin.
1 „ „	+ 4 Tle. Tristearin.	Gef. 20.4 % Monostearin.
1 „ „	+ 2 „ Distearin und Tristearin.	Gef. 31.3 % Monostearin.
1 „ „	+ 3 „ Distearin, Tristearin und Stearinsäure.	Gef. 24.5 % Monostearin.
1 „ α -Monolaurin	+ 3 „ Dilaurin, Trilaurin und Laurinsäure.	Gef. 24.7 % Monostearin.

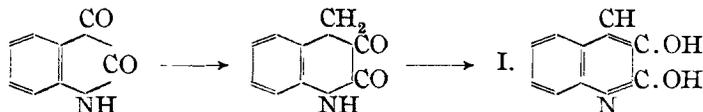
Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Verlauf der verschiedenen Synthesen und Abbaureaktionen, die zu Monoglyceriden führen, in allen Phasen genauer zu kontrollieren, z. B. festzustellen, ob und gegebenenfalls wieviel α -Monoglycerid bei der stufenweisen Fettspaltung direkt gebildet wird und wieviel etwa durch Umlagerung von primär gebildetem β -Monoglycerid entsteht.

III. Gustav Heller:

Neue Übergänge aus der Indol- in die Chinolin-Reihe (II). (Nach Versuchen von Rudolph Fuchs, Paul Jacobsohn, Martin Raschig und Elisabeth Schütze.)

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 26. Februar 1926.)

Wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, wirkt Diazo-methan auf Isatin so ein, daß die CH_2 -Gruppe den stickstoff-haltigen Ring erweitert, wobei sich 2,3-Dioxy-chinolin (I) bildet:



Obgleich die Verbindung durch das krystallisierende Natriumsalz gereinigt war, mußte doch Krystallisation aus Alkohol folgen, ehe die Substanz in reinem Zustande vorlag. Es wurde deshalb vermutet, daß dem Stoff noch ein anderer beigemischt sei. In der Tat wurde beobachtet, daß bei Verwendung eines Überschusses von 10-proz. Natronlauge nach mehrtägigem Stehen zunächst nur einige wenige Krystalle des Natriumsalzes sich auschieden. Die daraus erhaltene Verbindung zeigte den Schmp. 189–190° und erwies sich dem Stickstoff-Gehalt zufolge als dem 2,3-Dioxy-chinolin isomer. Wie die Überlegung ergibt, kann der CH_2 -Rest noch an drei anderen Stellen eintreten, entweder zwischen den beiden CO-Gruppen, wobei 2,4-Dioxy-chinolin, oder zwischen CO und NH, wodurch 3,4-Dioxy-chinolin entstehen müßte. Da diese beiden Substanzen aber andere Eigenschaften haben, scheint die dritte Möglichkeit vorzuliegen, daß die CH_2 -Gruppe in der obigen Reaktion entsprechenden Weise zwischen NH und dem Benzolkern

¹⁾ B. 52, 741 [1919].