

mehrmals durch einen Jenaer Vorstoß mit einer Siebplatte aus gesintertem Glas. Die klare Lösung, die keinen Niederschlag enthalten darf, füllt man nun mit 20-proz. Kalilauge zum Liter auf und bestimmt den Faktor der Lösung in stark schwefelsaurer Flüssigkeit mit 0.1-n. Oxalsäure wie üblich. Mit einer so dargestellten Manganat-Lösung haben wir die folgenden Titrationen durchgeführt. Es werden z. B. 50 ccm der Manganat-Lösung ($f = 0.06289$) bis fast zum Sieden erhitzt und dann 10 ccm der reduzierten blauen Lösung unter Luft-Abschluß in das vorgelegte Manganat gegeben. Hierauf erhitzt man einige Minuten auf freier Flamme und gibt so lange Manganat zu, bis durch Tüpfeln in Schwefelsäure die Permanganat-Farbe zu erkennen ist. Es ist zu empfehlen, den Niederschlag von Braunstein etwas absitzen zu lassen, da dann die Rotfärbung leichter zu erkennen ist.

Angew.: 0.0661 g Ru. KMnO_4 -Verbr. für Ru^{II} in Ru^{VI} alkalisch: Ber. 43.3, gef. 42.8 ccm 0.1-n. KMnO_4 . — Angew.: 0.03305 g Ru. KMnO_4 -Verbr. für Ru^{II} in Ru^{VI} kalisch: Ber. 21.6 ccm, gef. 21.6 ccm 0.1-n. KMnO_4 .

Zusammenfassung:

Unsere Behauptung, daß das Ruthenium in der blauen Lösung zweiwertig ist, stützt sich auf folgende Tatsachen: 1. Die Analyse des isolierten Reduktionsproduktes ergibt einen Wert von $\text{Ru} : \text{Cl} = 1 : 2$; 2. Ruthenium(III)-chlorid verbraucht sowohl bei der katalytischen Reduktion, als auch bei der Reduktion mit Amalgam 1 Äquivalent Wasserstoff unter Übergang in die blaue Lösung; 3. Bei der alkalischen Permanganat-Oxydation nach O. Ruff und E. Vidic zum Ruthenat werden 4 Äquivalente Sauerstoff verbraucht, entsprechend dem Übergang der zweiwertigen in die sechswertige Stufe. Das gleiche Ergebnis ist bei der Oxydation mit Manganat erhalten worden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren ergebensten Dank aus.

438. D. Holde und W. Bleyberg:

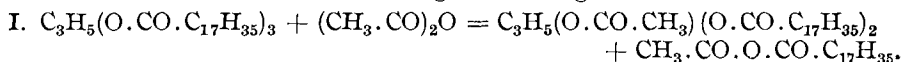
Zur Interpretation der Acetylzahl und zur Frage der Umesterung von Glyceriden mit Essigsäure-anhydrid (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für Öle u. Fette d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1927.)

Nach unseren vorläufig kurz mitgeteilten Versuchen¹⁾ wurde die Annahme von Willstätter und Madinaveitia²⁾, daß gesättigte Triglyceride, wie Tristearin, sich beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid zu gemischt-säurigen Glyceriden und Anhydriden umestern, deshalb von uns für unzutreffend angesprochen, weil das den Versuchen der genannten Verfasser zugrunde gelegte Tristearin (Merck) nach unseren Prüfungen von Tristearin (Merck) vermutlich stark mit Mono- bzw. Diglyceriden, sowie mit Glyceriden von Palmitinsäure verunreinigt war. Tatsächlich ergab nämlich auch bei unseren Versuchen Tristearin (Merck) erhebliche Acetylzahlen (30–36), die aber nicht auf Umesterung, sondern auf Gegenwart von Di- bzw. Monoglyceriden zurückzuführen waren.

Eine Umesterung mit Acetanhydrid im Sinne von Willstätter und Madinaveitia müßte etwa wie folgt vor sich gehen:



¹⁾ D. Holde, B. 59, 1730 [1926].

²⁾ B. 45, 2827 [1912].

Sie wurde von den genannten Autoren und demzufolge auch in der fettanalytischen Literatur als wesentliche Fehlerquelle bei der Ermittlung der Acetylzahl nach Lewkowitsch³⁾ zur Kennzeichnung von Hydroxyverbindungen eingesetzt⁴⁾. Dieser Autor selbst hatte — ohne weitere experimentelle Begründung — zutreffend angenommen, daß die von Willstätter und Madinaveitia in zwei Versuchen gefundenen hohen Acetylzahlen 54 und 55 von Tristearin, falls dieses rein gewesen wäre, irrtümlich festgestellt sein müßten⁵⁾. Im Einklang hiermit fand A. Grün⁶⁾ bei der Acetylierung von reinem Tristearin und Stearinsäure-äthylester nur wenige Einheiten betragende Acetylzahlen, die er allerdings mit Rücksicht auf die Angaben von Willstätter und Madinaveitia noch auf Umesterung zurückführen zu dürfen glaubte.

Zur erschöpfenden Klärung der Frage führten wir weitere Versuche mit Tristearin von Merck, auch mit selbst hergestelltem reinem, mono- und diglycerid-freiem Tristearin und Tripalmitin, sowie mit Stearinsäure-äthylester aus.

Versuche mit Tristearin von Merck.

Aus dem Umstande, daß das acetylierte Tristearin von Merck keine freie Fettsäure (bzw. kein Säure-anhydrid) enthielt, hatten wir bereits geschlossen, daß die Acetylzahl dieses Produktes nur von einem Di- bzw. Monoglycerid-Gehalt herrührte.

Falls die Acetylzahl aber doch nur durch eine Umesterung vorgetäuscht werden sollte, müßte der durch ihre Höhe gekennzeichnete Gleichgewichtszustand zwischen Tristearin und Essigsäure-anhydrid und den Umesterungsprodukten von der Reaktionsdauer und, nach dem Massenwirkungsgesetz, insbesondere von den Mengenverhältnissen der Ausgangsstoffe, abhängen. Zur Prüfung dieser Einflüsse wurden mehrere Proben Tristearin mit verschiedenen Mengen Essigsäure-anhydrid während verschiedener Zeiten gekocht und die Verseifungszahlen der Acetylprodukte bestimmt. Diese Zahlen (215.7—220.7) zeigten jedoch weder bei Erhöhung des Essigsäure-anhydrid-Zusatzes auf das 10-fache, noch bei Verdreifachung der Reaktionsdauer irgendwelche die Versuchsfehler überschreitenden Schwankungen, so daß auch hiernach eine Umesterung ausgeschlossen erschien.

Herstellung reiner Triglyceride.

Nach Bellucci⁷⁾, dessen Vorschrift prinzipiell auf der alten Berthelot'schen Glycerid-Synthese beruht, sich aber durch genaue Beschreibung der Versuchs-Einzelheiten und Ausbeuten und durch Einfachheit gegenüber anderen Vorschriften für Fettsynthesen auszeichnet, sollen die Triglyceride durch etwa 6-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen Glycerin und Fettsäure auf 180—240° bei 30—40 mm Hg-Druck vollkommen rein mit ca. 96% Ausbeute erhalten werden. Die Reaktionsprodukte, welche wir nach dem als

³⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **16**, 503 [1897]; C. **1897**, II 395.

⁴⁾ z. B. Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 589—590; Grün, Analyse d. Fette u. Wachse, 1925, I. Bd., S. 159—160.

⁵⁾ Chemical technology and analysis of oils, fats and waxes, 5. Aufl., 1913, I. Bd., S. 430, Fußnote 1.

⁶⁾ Chem. Umschau auf d. Gebiete d. Fette usw. **24**, 32 [1917].

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **42**, II 283 [1912]; C. **1912**, II 1902.

sehr brauchbar bestätigten Verfahren erhielten, zeigten aber nach der Acetylzahl-Bestimmung, welche Bellucci zur Prüfung der Reinheit seiner Reaktionsprodukte offenbar nicht herangezogen hatte⁸⁾, noch einen kleinen, jedoch beachtlichen Gehalt an Di- bzw. Monoglyceriden. Diese mußten natürlich für den vorliegenden Arbeitszweck entfernt werden, was nur durch langwieriges (bis zu 20 Malen) Umkrystallisieren aus Aceton gelang.

Umesterungs-Versuche an reinen, gesättigten Fettsäure-estern mit Essigsäure-anhydrid bei Atmosphärendruck.

So gereinigtes Tristearin und Tripalmitin zeigten nach mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid am Rückflußkühler keine Acetylzahl mehr, d. h. die von Essigsäure-anhydrid befreiten benzin-löslichen, wasser-unlöslichen Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf die reinen Glyceride reagierten 1. beim Titrieren in Benzol-Lösung mit alkohol. $n/_{10}$ -Lauge völlig neutral und zeigten 2. auch keine Erhöhung der Verseifungszahl gegenüber dem nicht-acetylierten Ausgangsprodukt. Sie enthielten also weder ein beim Titrieren bekanntlich sauer reagierendes Säure-anhydrid, noch ester-artig gebundene Essigsäure, noch freie Fettsäure, welche aus etwa gemäß Formel I gebildetem Säure-anhydrid beim Aufarbeiten des Acetylproduktes durch Hydrolyse entstanden sein konnte. Bei Stearinsäure-äthylester wurde bezüglich des ersten Punktes das gleiche Ergebnis festgestellt, so daß sich die weitere Prüfung, z. B. auf gebildeten Essigsäure-äthylester, erübrigte.

Die kleinen, von A. Grün bei Stearinsäure-äthylester gefundenen, eine Umesterung vortäuschenden Hydroxylzahlen⁹⁾ dürften, ebenso wie die von uns gelegentlich bei diesem Körper festgestellten kleinen Acetylzahlen (z. B. 5,2) auf schwer zu entfernende Spuren Essigsäure-anhydrid zurückzuführen sein. Diese können ja schon in minimalen Mengen, z. B. 0.1 %, eine Acetylzahl von 1.1 vortäuschen, lassen sich aber nach unseren Versuchen durch Abblasen mit Wasserdampf bzw. Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser im Vakuum unter mehrfachem Ersetzen des abdestillierten Wassers entfernen. Das Essigsäure-anhydrid destilliert größtenteils über, im Destillationsrückstand bleibt nur Essigsäure, die sich unschwer mit Wasser auswaschen läßt.

Um die Möglichkeit einer Verseifung etwa gebildeter Acetylverbindungen durch den Wasserdampf¹⁰⁾ auszuschließen, wurde in einigen Fällen mit gutem Erfolg das Essigsäure-anhydrid durch Auswaschen des in Benzin (Sdp. 70–80°) gelösten Reaktionsproduktes¹¹⁾ mit verd. Essigsäure (ca. 50-proz.), und mit heißem Wasser, entfernt.

⁸⁾ Nach Bellucci war das von ihm hergestellte Tripalmitin nach Schmp., Verseifungs- und Hehner-Zahl rein. Die Zahlen selbst gibt er aber — auch bei Tristearin und Triolein — nicht an. Da aber sowohl die Verseifungszahlen von Tripalmitin (208.6) und Dipalmitin (197.4), als auch die Hehner-Zahlen dieser Körper 95.3 bzw. 90.1 % nur wenig bei beiden Körpern differieren, während die Literatur-Angaben für den Schmp. von Tripalmitin zwischen 63° und 65.5° schwanken, so ist ein kleiner, aber immerhin schon merklicher Betrag an Dipalmitin nach den genannten Konstanten allein leicht zu übersehen.

⁹⁾ loc. cit. — Grün benutzte die Normannsche Modifikation der Acetylzahl-Bestimmung, bei welcher nicht das acetylierte, sondern das Ausgangsprodukt der Berechnung zugrunde gelegt wird. Die so erhaltenen Werte heißen zum Unterschied von den Acetylzahlen „Hydroxylzahlen“.

¹⁰⁾ vergl. Grün, Analyse der Fette und Wachse, 1925, 1. Bd., S. 159; Lewkowitsch, Chem. technol. etc., 1. Bd., S. 429.

¹¹⁾ Essigsäure-anhydrid ist bekanntlich in Benzin (im Gegensatz zu Benzol) nur wenig löslich, mit verd. Essigsäure (von 40 % und mehr) dagegen bei Zimmer-Temperatur in jedem Verhältnis mischbar.

Umesterungs-Versuche unter Druck.

Nachdem somit festgestellt war, daß die gesättigten Fettsäure-ester durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid bei gewöhnlichem Druck nicht umgeestert werden, wurde noch geprüft, 1. ob etwa Essigsäure-anhydrid bei höherer Temperatur (ca. 200°) umesternd einwirkt, 2. wie Eisessig an Stelle von Essigsäure-anhydrid unter den gleichen Bedingungen reagiert.

Die letzteren Versuche wurden mit Rücksicht darauf unternommen, daß die bisher in der Literatur beschriebenen Fälle leicht eintretender Umesterungen sich durchweg auf Reaktionen zwischen Estern (Glyceriden) einerseits und freien Alkoholen oder freien Säuren, also jedenfalls Hydroxylverbindungen andererseits, beziehen¹²⁾, während Umsetzungen zwischen Verbindungen ohne bewegliches Wasserstoffatom, z. B. zwischen neutralen Estern, nur bei sehr hohen Temperaturen erfolgen¹³⁾. Dies ist unter der Annahme, daß der Umesterung die Dissoziation wenigstens der einen Komponente vorausgehen muß, leicht zu verstehen, da die Dissoziation der freien Säuren und freien Alkohole wesentlich leichter als diejenige der Ester und Anhydride erfolgen dürfte.

Tatsächlich konnten wir Tristearin und Stearinsäure-äthylester durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig im Druckrohr auf 200° zu etwa 14% bzw. 7% umestern¹⁴⁾, während Essigsäure-anhydrid unter den gleichen Bedingungen keine Spur einer Umesterung bewirkte und bei Atmosphärendruck auch Eisessig auf Tristearin kaum umesternd einwirkte.

Umesterungs-Versuche unter Zusatz von konz. Schwefelsäure.

Etwas andere Resultate wurden bei der Acetylierung von Tristearin mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure erhalten. Allerdings wurde das Tristearin, um den Versuch analog dem zweiten Versuch von Willstätter und Madinaveitia auszuführen, mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure gekocht, während die Acetylierung unter Schwefelsäure-Zusatz nach Franchimont¹⁵⁾, Thiele¹⁶⁾ und insbesondere Stillich¹⁷⁾ am besten nur bei etwa 40–50° vorgenommen wird, weil die bei dieser Temperatur wirksame Acetyl-schwefelsäure bei höherer Temperatur schnell in Sulfo-essigsäure übergeht und beim Kochen unter Braun- bis Schwarzfärbung eine Reihe höherer Kondensationsprodukte bildet¹⁸⁾.

Das wie üblich aufgearbeitete Reaktionsprodukt zeigte in diesem Falle in der Tat einen Gehalt von etwa 3% freier Fettsäure nach 1-stdg., 5% freier Fettsäure nach 5-stdg. Acetylierung, d. h. 3 bzw. 5% Umesterung. Acetylierung der Neutralfette durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure kann demnach zu Fehlern der von Willstätter und Madinaveitia

¹²⁾ vergl. Holde, l. c., S. 510.

¹³⁾ siehe Normann, Chem. Umschau **30**, 250 [1923], Reaktion zwischen Tristearin und Triolein.

¹⁴⁾ vergl. auch die Verdrängung höherer Fettsäuren aus natürlichen Fetten durch Erhitzen mit Buttersäure nach Normann, l. c.

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1054 [1881].

¹⁶⁾ B. **31**, 1247 [1898].

¹⁷⁾ B. **38**, 1245 [1905].

¹⁸⁾ Stillich, l. c.; Skraup und Priglinger, Monatsh. Chem. **31**, 363 [1910]; van Peski, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 103 [1921].

angeführten Art (wenn auch kaum in solcher Höhe) führen, ist aber ohnehin in der Fettchemie bei der Acetylzahl-Bestimmung nicht gebräuchlich.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit scheidet also die Umesterung beim Kochen der „Neutralfette“ mit Essigsäure-anhydrid allein als Fehlerquelle bei der Acetylzahl-Bestimmung nach Lewkowitsch aus.

Die an anderer Stelle¹⁹⁾ hervorgehobene Fehlerquelle des Verfahrens von Lewkowitsch, daß bei der Entfernung des Essigsäure-anhydrids durch allzulanges Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser etwa gebildete Acetylverbindungen zum Teil wieder gespalten werden, während andererseits bei ungenügendem Auswaschen zu hohe Acetylzahlen gefunden werden, ist nicht diesem Verfahren allein eigentümlich. Sie spielt vielmehr bei der früher üblichen Acetylierung der freien Fettsäuren oder der Grünschen Methode (Acetylierung der Methylester) die gleiche Rolle; sie wird vermieden, wenn die oben beschriebene Arbeitsweise (Auswaschen des in Benzin gelösten Acetylproduktes mit verdünnter Essigsäure) benutzt wird.

Beschreibung der Versuche.

1. Versuche mit Tristearin von Kahlbaum.

Schmp. 69—70°, letzte Trübung verschwindet bei 73°; nach Wiedererstarren bei 55—60° trübe Schmelze, die bei 62° wieder fester wird, bei 64—69° endgültig klar schmilzt. (Literatur-Angabe: 55° und 71—72°.)

Säurezahl: 2.2248 g Sbst. verbr. 0.05 ccm $n/2$ -KOH. S.-Z. 0.6.

Verseifungszahl: 2.1015, 2.2248 g Sbst. verbr. 13.8, 14.55 ccm $n/2$ -KOH.

$C_{57}H_{110}O_6$. Ber. V.-Z. 188.9. Gef. V.-Z. 184.2, 183.5.

Acetylierung: 9 g Substanz wurden mit 18 g Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. gekocht. Das überschüssige Essigsäure-anhydrid, sowie die entstandene Essigsäure wurde nach Lewkowitsch durch wiederholtes Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entfernt.

Säurezahl des Acetylproduktes: 2.5744 g Sbst. verbr. 0.1 ccm $n/2$ -KOH. S.-Z. 1.1.

Verseifungszahl des Acetylproduktes: 2.4544, 2.5744 g Sbst. verbr. 18.95, 19.85 ccm $n/2$ -KOH. V.-Z. 216.6, 216.3.

Acetylzahl a) nach der Destillationsmethode direkt bestimmt: Die wasserdampf-flüchtigen Säuren aus 2.4544, 2.5744 g Acetylprodukt verbrauchen 15.35, 16.25 ccm $n/10$ -KOH. Destillations-A.-Z. 34.3, 35.5.

Acetylzahl b) aus der Differenz der mittleren Verseifungszahlen 216.4 und 183.8 berechnet²⁰⁾: 37.8.

Da das Acetylprodukt praktisch neutral war, konnte keine Umesterung eingetreten sein. Wird die Acetylzahl auf Distearin (als wahrscheinlichste Verunreinigung) bezogen, so ergibt sich ein Gehalt von 42—43% Distearin, was auch den zu niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt erklärt.

2. Versuche mit Tristearin von Merck.

Schmp. 67.5—69°, nach Wiedererstarren bei 53—57° trübe Schmelze, die bei 60° wieder fester wird und bei 63—67° klar schmilzt (Literatur-Angabe: 55° und 71—72°).

Säurezahl: 1.0483, 1.0484 g Sbst. verbr. je 0.05 ccm $n/10$ -KOH. S.-Z. 0.3.

Esterzahl: 1.0483, 1.0484 g Sbst. verbr. je 6.9 ccm 0.514-n. KOH.

$C_{57}H_{110}O_6$. Ber. E.-Z. 188.9. Gef. E.-Z. 189.8.

¹⁹⁾ z. B. A. Grün, Analyse d. Fette u. Wachse, S. 159.

²⁰⁾ S. Grün, Analyse d. Fette u. Wachse, S. 159.

Acetylzahl: Je 4 g Tristearin wurden mit 4 g bzw. 8 g bzw. 40 g Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. bzw. 3, 3 $\frac{1}{2}$ und 6 Stdn. gekocht. Die Reaktionsprodukte wurden durch Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids mit Wasserdampf, Auswaschen der in Benzin gelösten Destillationsrückstände mit heißem Wasser und Eindampfen der Benzin-Lösungen isoliert.

Die Bestimmung der Verseifungszahlen der Acetylprodukte ergab Folgendes:

Verhältnis von Essigsäure-anhydrid zu Tristearin	Dauer der Acetylierung	Verseifungszahlen	Acetylzahlen
1 : 1	2 Stdn.	217.3, 219.3	32.0, 34.4
1 : 1	6 „	218.3, 220.7	33.2, 36.0
2 : 1	3 $\frac{1}{2}$ „	215.7, 215.9	30.2, 30.4
10 : 1	3 „	215.8, 216.1	30.3, 30.5

Die Verseifungszahlen zeigten also nur kleine, durch die Versuchsfehler und vielleicht durch geringe Zersetzung der Acetylprodukte bei ihrer Aufarbeitung bedingte Schwankungen, dagegen keine Spur eines Anstiegs bei Vermehrung des Essigsäure-anhydrid-Zusatzes, wie er im Falle einer Umesterung unbedingt hätte eintreten müssen.

Da die Acetylprodukte zudem sämtlich nicht mehr freie Fettsäure enthielten als das Tristearin selbst, so war erwiesen, daß die Acetylzahl nicht auf eine Umesterung, sondern auf einen Gehalt an Hydroxylverbindungen, am wahrscheinlichsten Distearin (36–37%), zurückzuführen war.

Die Höhe der Esterzahl des „Tristearins“ (ber. 188.9, gef. 189.8), welche einer Beimischung von Distearin (E.-Z. 179.6) zu widersprechen schien, ließ sich durch Untersuchung der aus dem Tristearin abgeschiedenen Fettsäuren erklären.

0.9892, 0.9893 g Fettsäure verbr. je 6.90 ccm $n/2$ -KOH.

$C_{18}H_{36}O_2$. Ber. M 284.3. Gef. M 279.0.

Die Stearinsäure enthielt also offenbar etwas (ca. 16%) Palmitinsäure. Da das Triglycerid einer Säure vom Molekulargewicht 279 eine Esterzahl 192.4 besitzen müßte, während das Mercksche „Tristearin“ nur die scheinbar auf reines Tristearin stimmende Esterzahl 189.8 zeigte, erklärte sich auch diese Zahl aus der Annahme eines Diglycerid-Gehaltes bei gleichzeitiger Gegenwart von Palmitinsäure (s. a. den oben angeführten, zu niedrigen und unscharfen Schmelzpunkt).

3. Versuche mit selbst hergestellten Triglyceriden (Tristearin und Tripalmitin).

Als Ausgangsmaterialien dienten Stearinsäure, reinst, für wissenschaftliche Zwecke von Kahlbaum, Palmitinsäure „Kahlbaum“ und Glycerin, dopp. dest. D.A.B. 5, $d^{15} = 1.23$.

Stearinsäure, Schmp.: 67–68.4° (Literatur-Angabe: 69.2–71.5°). — 0.3740 g Sbst. verbr. 11.35 ccm 0.1160-n. KOH.

$C_{18}H_{36}O_2$. Ber. M 284.3. Gef. M 284.1.

Palmitinsäure, Schmp.: 61–62.2° (Literatur-Angabe: 62–64°). — 0.3267 g Sbst. verbr. 10.40 ccm 0.1227-n. KOH.

$C_{16}H_{32}O_2$. Ber. M 256.3. Gef. M 256.1.

Die Säuren waren für den Zweck der Arbeit rein genug, da die aus ihnen hergestellten Triglyceride noch weitgehend gereinigt wurden und etwaige Beimengung von Spuren anderer Fettsäuren auf das Verhalten dieser Triglyceride gegenüber Essigsäure-anhydrid ohne Einfluß sein würde.

Das Glycerin wurde bei 17–20 mm Druck destilliert und eine bei 179–182° siedende Fraktion vom spez. Gew. $d^{21} = 1.259$, entsprechend mindestens 99% Glycerin, für die Versuche benutzt.

Herstellung des Tristearins.

41.8 g Stearinsäure²¹⁾ und 4.0 g Glycerin wurden genau nach der Vorschrift von Bellucci bei 30–40 mm Druck zunächst 3 Stdn. auf etwa 180° erhitzt; hierauf wurde die Temperatur auf 240–250° gesteigert und die Mischung noch 2½ Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Da eine herausgenommene Probe noch einen Gehalt an freier Säure von 14.3% zeigte, wurde die Erhitzung noch länger fortgesetzt. Nach weiteren 2½ Stdn. bei 240–250° (13 mm) betrug der Säure-Gehalt noch 12.4%, nach nochmals 3 Stdn. bei 235° (15 mm) noch 11.7%, nach abermals 1½ Stdn. bei 235° (18 mm) noch 11.1%.

Trotzdem die Säurezahl noch nicht konstant war, wurde die Erhitzung nunmehr beendet, da das anfangs wasserhelle Reaktionsprodukt anfang, sich braun zu färben. Rohausbeute 39.0 g²²⁾.

Das Rohprodukt wurde nicht nach der Vorschrift von Bellucci [in Äther-Lösung mit Ca(OH)₂] entsäuert, da es in Äther außerordentlich schwer löslich war (s. auch weiter unten bei Tripalmitin), sondern in Benzin (Sdp. 70–80°) gelöst und im Scheidetrichter mit 50-proz. alkoholischer Sodalösung neutral gewaschen. Die hierauf mit Wasser ausgewaschene Benzin-Lösung wurde zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht, filtriert und zur Trockne verdampft. 32.5 g vom doppelten Schmp. 53–55° und 67–70°, noch bräunlich. Nach Umkrystallisieren aus Äther (über 1 l erforderlich) mit Kohle 25.7 g, Schmp. 68.5–71°.

Esterzahl: 0.3616 g Sbst. verbr. 12.15 ccm n_{10} -KOH²³⁾.

$C_{57}H_{110}O_6$. Ber. E.-Z. 188.9. Gef. E.-Z. 188.5.

Acetylzahl: 1 g Sbst. wurde mit 2 g Essigsäure-anhydrid 5 Stdn. gekocht, der Essigsäure-anhydrid-Überschuß durch Aufblasen eines Luftstromes bei etwa 100° entfernt.

Verseifungszahl: 0.3929 g Acetylprodukt verbr. 13.6 ccm n_{10} -KOH.

V.-Z. 194.2, demnach A.-Z. 6.6.

Das Tristearin enthielt hiernach noch ca. 8% Distearin²⁴⁾. Es wurde daher so lange aus Aceton umkrystallisiert (im ganzen 17-mal), bis beim Ab-

²¹⁾ Auf Grund mehrerer Vorversuche wurde die Anwendung eines Stearinsäure-Überschusses (ca. 12%) als zweckmäßig angesehen, während Bellucci genau äquivalente Mengen Fettsäure und Glycerin benutzte.

²²⁾ Zu den verschiedenen Säurezahl-Bestimmungen wurden etwa 5 g verbraucht.

²³⁾ Zwecks Material-Ersparnis wurden statt 1–2 g stets nur 0.3–0.5 g Substanz angewandt, die mit je 5 ccm (statt 20–25) n_{10} -alkohol. Kalilauge gekocht wurden. Der Laugen-Überschuß wurde mit n_{10} -HCl zurücktitriert, der Laugen-Verbrauch daher auch als n_{10} -KOH berechnet. Unmittelbar mit n_{10} -KOH zu kochen, schien nicht ratsam, da hierdurch die Verseifungsdauer zu sehr vergrößert wird.

²⁴⁾ Nach späteren Beobachtungen (s. u., Versuche mit Stearinsäure-äthylester) könnte die Acetylzahl 6.6, wenigstens zum Teil, auch durch unvollständige Entfernung des Essigsäure-anhydrids bedingt sein.

dampfen der Mutterlauge (600 ccm) kein wägbarer Rückstand mehr blieb. 14.4 g, feines weißes Krystallpulver, Schmp. $71-72^{\circ}$, nach Wiedererstarren $55-56^{\circ}$ und $71-71.5^{\circ}$ (Literatur-Angabe: 55° und $71-72^{\circ}$), vollkommen neutral.

Esterzahl: 0.4207, 0.3418 g Sbst. verbr. 14.2, 11.55 ccm n_{10} -KOH.
 $C_{57}H_{110}O_8$. Ber. E.-Z. 188.9. Gef. E.-Z. 189.4, 189.6.

Umesterungs-Versuche mit reinem Tristearin.

a) mit Essigsäure-anhydrid bei Atmosphärendruck: ca. 0.8 g Tristearin wurden mit 8 g Essigsäure-anhydrid $2\frac{1}{4}$ Stdn. gekocht, nach Erkalten wurden 50 ccm Wasser zugegeben und im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe größtenteils wieder abdestilliert. Nach 2-maliger Wiederholung dieser Destillation mit je 50 ccm Wasser war das Essigsäure-anhydrid vollständig entfernt (nach Geruch) bzw. zersetzt; der Destillationsrückstand wurde in Benzol gelöst und bis zur völligen Entfernung der Essigsäure mit Wasser gewaschen.

Das nach Abdampfen des Benzols erhaltene „Acetylprodukt“ schmolz bei 55° und 71° (wie das reine Tristearin) und war in Benzol-Alkohol-Lösung gegen Phenol-phthalein vollkommen neutral.

Esterzahl: 0.3448, 0.3406 g „Acetylprodukt“ verbr. 11.65, 11.50 ccm n_{10} -KOH. E.-Z. 189.6, 189.5, demnach A.-Z. 0.

Acetylzahl nach der Filtrationsmethode („Filtrations-Acetylzahl“): 0.

Das „Acetylprodukt“ erwies sich also als unverändertes Tristearin.

b) mit Essigsäure-anhydrid im Schießrohr: 0.9 g Tristearin wurden mit 2 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf etwa 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Benzin (Sdp. $70-80^{\circ}$) aufgenommen und erst mit 50-proz. Essigsäure, dann mit heißem Wasser gewaschen, bis 50 ccm mit Phenol-phthalein versetztes Waschwasser durch 1 Tropfen n_{10} -Kalilauge gerötet wurden. Das nach Verdampfen des Benzins erhaltene „Acetylprodukt“ schmolz bei $70-70.4^{\circ}$ und enthielt keine freie Fettsäure.

0.3956 g Sbst. verbr. 0.01 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 0.

Eine Umesterung war hiernach ausgeschlossen, so daß sich eine weitere Prüfung erübrigte.

c) mit Eisessig bei Atmosphärendruck: 0.8 g Tristearin wurden mit 8 g Eisessig $3\frac{1}{4}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die überschüssige Essigsäure wurde durch Auswaschen des in Benzin gelösten Reaktionsproduktes mit heißem Wasser entfernt.

Säurezahl des Reaktionsproduktes: 0.3550, 0.3381 g Sbst. verbr. je 0.1 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 1.6.

Hier könnte eine ganz geringe Umesterung (0.8%) eingetreten sein.

d) mit Eisessig im Schießrohr: 0.9 g Tristearin wurden mit 2 ccm Eisessig 3 Stdn. auf etwa 200° erhitzt [gleichzeitig mit dem unter b) beschriebenen Versuch]. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie bei c). Das Reaktionsprodukt schmolz unscharf bei $50-57^{\circ}$, wurde bei 58° wieder fester, um bei $61-66^{\circ}$ klar durchzuschmelzen. Nach Wiedererstarren schmolz es bei etwa 50° und wurde beim weiteren Erhitzen nicht wieder fest.

Säurezahl: 0.3704, 0.3748 g Sbst. verbr. 1.87, 1.89 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 28.3, entspr. 14.3% freier Stearinsäure.

Unter diesen Bedingungen war also eine beträchtliche Verdrängung von Stearinsäure durch Essigsäure erzielt worden. Durch Erhöhung der Essigsäure-Menge und Verlängerung der Erhitzung dürfte sich diese Reaktion noch beliebig weiter treiben lassen.

e) mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure bei Atmosphärendruck: 1.2 g Tristearin wurden mit 2.3 g Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Min. begann die Lösung sich zu bräunen, nach 5 Min. war sie fast schwarz geworden. Nach 1-stdg. Erhitzen waren koksartige Ausscheidungen zu beobachten. Das Reaktionsprodukt konnte jedoch wie vorher durch Lösen in Benzin und Auswaschen mit verd. Essigsäure und mit Wasser aufgearbeitet werden, da die schwarzen Kondensations- und Sulfurierungsprodukte des Essigsäure-anhydrids in Benzin unlöslich waren bzw. nur eine schwache Braunfärbung der Lösung bewirkten.

Säurezahl des Acetylproduktes: 0.5115, 0.5262 g Sbst. verbr. 0.64, 0.73 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 7.0, 7.6, entspr. etwa 3.7% freier Stearinsäure.

Esterzahl: 0.5115, 0.5262 g Sbst. verbr. 17.10, 17.65 ccm n_{10} -KOH. E.-Z. 187.6, 188.2. V.-Z. (S.-Z. + E.-Z.) 194.6, 195.8.

Aus der Zunahme (im Mittel 5.7) der Verseifungszahl gegenüber dem Ausgangsprodukt ber. A.-Z. 6.6.

Filtrations-Acetylzahl: Die wasser-löslichen Säuren aus 0.5115, 0.5262 g Sbst. verbr. 0.60, 0.63 ccm n_{10} -KOH. A.-Z. 6.6, 6.7.

Bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure wurde also durch Kochen des Tristearins mit Essigsäure-anhydrid eine geringe Umesterung erzielt. Die Schwefelsäure selbst dürfte dabei als Katalysator allerdings nicht in Frage kommen, da sie nach Stillich (l. c.) bereits nach wenigen Minuten zur Bildung von Sulfo-essigsäure verbraucht wird; dagegen kann diese selbst oder die nach der Gleichung: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{COOH}$ entstehende Essigsäure die Umesterung katalytisch beeinflussen.

Bei Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit der einzigen Abänderung, daß statt 1 Stde. 6 Stdn. gekocht wurde, zeigte das Acetylprodukt folgende Eigenschaften:

Säurezahl: 0.9071 g Sbst. verbr. 1.63 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 10.1, entspr. 5.1% freier Stearinsäure.

Esterzahl (nach Abtrennung der freien Säure): 0.8552 g entsäuertes Acetylprodukt²⁵⁾ verbr. 30.1 ccm n_{10} -KOH. E.-Z. 197.5, entspr. A.-Z. 9.3.

Filtrations-Acetylzahl: Die wasser-löslichen Säuren aus 0.8552 g Sbst. verbr. 1.62 ccm n_{10} -KOH. A.-Z. 10.6.

Durch eine — in der analytischen Praxis bei der Acetylzahl-Bestimmung durchaus ungebrauchliche — Vergrößerung der Reaktionsdauer wurde also bei sonst gleichen Bedingungen eine etwas stärkere Umesterung erreicht, die aber trotzdem gegenüber der von Willstätter und Madinaveitia gefundenen Acetylzahl 55, entspr. einer Verdrängung von 28% Stearinsäure durch Essigsäure, so gering ist, daß sie zur Erklärung einer Acetylzahl in dieser Höhe nicht ausreicht.

Herstellung des Tripalmitins.

18.7 g Palmitinsäure wurden mit 2.2 g Glycerin 3 Stdn. auf 180° bei 32 mm, darauf noch 3 Stdn. auf 240° bei 35 mm erhitzt. Das noch ca.

²⁵⁾ Mit 10 ccm n_{10} -KOH verseift.

7.2% freie Palmitinsäure enthaltende Produkt (18.9 g) wurde in 150 ccm Äther gelöst, mit etwa 2 g frisch gefälltem, trockenem Calciumhydroxyd, sowie etwas Tierkohle versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Das Glycerid schied sich hierbei zum großen Teil aus, anscheinend, weil die hochschmelzende, krystallisierbare Modifikation des Tripalmitins in Äther viel schwerer löslich ist als die amorph erstarrte Schmelze. Die Lösung wurde filtriert und nach wiederholtem Auswaschen des Filters mit warmem Äther, zuletzt mit Chloroform, eingedampft. Ausbeute 18.1 g vom Schmp. 63° , in Benzol-Lösung völlig neutral.

Das Produkt wurde zuerst aus Benzin, dann aus Aceton umkrystallisiert (im ganzen 20-mal), bis die Mutterlaugen-Substanz annähernd den gleichen Schmelzpunkt zeigte, wie die ausgeschiedenen Krystalle. Schmp. $64.8-65.6^{\circ}$, nach Wiedererstarren $46-47^{\circ}$ und $64.8-65.6^{\circ}$ (Literatur-Angabe: $63-65.5^{\circ}$). Auf die Gegenwart von Di- bzw. Monopalmitin im Rohprodukt läßt sich daraus schließen, daß die Mutterlaugen-Substanzen der 4.-9. Krystallisation erst bei $68-70^{\circ}$, also höher als Tripalmitin, schmolzen²⁶⁾.

Esterzahl: 0.4189, 0.4016 g Sbst. verbr. 15.6, 14.9 ccm n_{10} -KOH.

$C_{51}H_{98}O_8$. Ber. E.-Z. 208.6. Gef. E.-Z. 209.0, 208.2.

Umesterungsversuch an reinem Tripalmitin.

0.8 g Tripalmitin wurden mit 9 g Essigsäure-anhydrid $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht; das überschüssige Essigsäure-anhydrid wurde hierauf erst durch einen Luftstrom, dann durch Erhitzen mit Wasser unter Durchsaugen von Luft entfernt. Das zurückbleibende „Acetylprodukt“ schmolz bei $64-64.8^{\circ}$.

Säurezahl: 0.3500, 0.3183 g Sbst. verbr. je 1 Tropfen n_{10} -KOH. S.-Z. 0.

Esterzahl: 0.3500, 0.3183 g Sbst. verbr. 13.00, 11.90 ccm n_{10} -KOH. E.-Z. 208.4, 209.8, mithin A.-Z. 0.6.

Filtrations-Acetylzahl: 0.

Das „Acetylprodukt“ war also unverändertes Tripalmitin.

4. Versuche mit Stearinsäure-äthylester.

Herstellung des Stearinsäure-äthylesters.

9.7 g Stearinsäure wurden in 50 ccm 95-proz. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst; zu der warmen Lösung wurden 5.2 ccm Schwefelsäure ($d = 1.84$) zugesetzt, worauf sich der Ester sofort als Ölschicht auf der Äthylschwefelsäure abschied. Nach weiterem 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurden etwa 500 ccm Wasser zugegeben; dann wurde der Ester auf feuchtem Filter abfiltriert und schwefelsäure-frei gewaschen. Die verbleibenden 10.6 g Ester verbrauchten bei der Titration in Benzol-Lösung 4.4 ccm n_{10} -KOH, enthielten demnach nur noch 0.12 g = 1.2% freie Stearinsäure. Es waren also 98.8% der Theorie Ester entstanden.

Nach Abtrennung der freien Stearinsäure wurden 10.5 g Ester vom Schmp. $33.0-33.5^{\circ}$ (Literatur-Angabe: $33-33.7^{\circ}$) erhalten.

Esterzahl: 0.5181, 0.5486 g Sbst. verbr. 16.60, 17.55 ccm n_{10} -KOH.

$C_{20}H_{40}O_2$. Ber. E.-Z. 179.7. Gef. E.-Z. 179.8, 179.5.

²⁶⁾ Nach Beilstein, 4. Aufl., 2. Bd., S. 373: Schmp. von α, α' -Dipalmitin $69-70^{\circ}$; α, β -Dipalmitin 67° ; α -Monopalmitin 65° bzw. 72° .

Umesterungs-Versuche an Stearinsäure-äthylester.

a) mit Essigsäure-anhydrid bei Atmosphärendruck: α) 1.5 g Stearinsäure-äthylester wurden mit 3 g Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; der Essigsäure-anhydrid-Überschuß wurde durch 2-stdg. Durchleiten eines Luftstromes bei 100° (Wasserbad) verjagt²⁷⁾. Das so erhaltene Acetylprodukt zeigte zwar eine Säurezahl 4.8 und Esterzahl 184.2 (gegenüber S.-Z. 0 und Esterzahl 179.6 des Ausgangsmaterials), jedoch rührten diese höheren Zahlen nicht von einer Umesterung, sondern von ungenügender Entfernung des Essigsäure-anhydrids nach der obigen Methode her. Daß bei vollständiger Entfernung des Essigsäure-anhydrids in der Tat keine Acetylzahl gefunden wird, zeigt folgender Versuch:

β) 1.5 g Stearinsäure-äthylester wurden wie vorher acetyliert, der Überschuß an Essigsäure-anhydrid aber durch Auswaschen des in Benzin gelösten Reaktionsproduktes mit 50-proz. Essigsäure und mit Wasser entfernt.

Säurezahl: 0.7248, 0.5709 g Sbst. verbr. je 0.02 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 0.2.

Esterzahl: 0.7248, 0.5709 g Sbst. verbr. 23.23, 18.33 ccm n_{10} -KOH. E.-Z. 179.8, 180.2, mithin A.-Z. 0.3.

b) mit Essigsäure-anhydrid im Schießrohr: 1.8 g Stearinsäure-äthylester wurden mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie beim vorigen Versuch. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 32–33.5° (Ausgangsmaterial 33–33.5°) und enthielt keine freie Fettsäure. Es war also keine Umesterung eingetreten.

c) mit Eisessig im Schießrohr: Gleichzeitig mit dem vorigen Versuch wurden 1.3 g Stearinsäure-äthylester mit 3 ccm Eisessig 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das wie vorher aufgearbeitete Reaktionsprodukt schmolz größtenteils bei 32–33°; es blieb jedoch eine Trübung, die erst bei 55–60° verschwand.

Säurezahl: 0.7912, 0.1935 g Sbst. verbr. 1.79, 0.45 ccm n_{10} -KOH. S.-Z. 12.7, 13.0, entspr. 6.4, 6.6% freier Stearinsäure.

Die Säurezahl des Acetylproduktes, sowie das Verhalten bei der Schmelzpunkts-Bestimmung beweisen, daß eine Verdrängung von Stearinsäure durch Essigsäure, analog dem entsprechenden Versuch mit Tristearin, stattgefunden hat.

439. J. A. Atanasiu: Die Darstellung des Th(OH)₄ aus der Lösung eines Salzes als Funktion von p_H .

[Aus d. Institut für industr. Chem. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1927.)

Wenn man einige Tropfen Pyridin zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Thoriumsalzes hinzufügt, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von Thoriumhydroxyd, Th(OH)₄.

Wie man weiß, liefern alle seltenen Erden mit Pyridin in sehr konzentrierten Lösungen beim Eindampfen komplexe Verbindungen

²⁷⁾ Diese der Normanschen Vorschrift entsprechende Methode zur Entfernung des Essigsäure-anhydrids dürfte vermutlich auch Grün, Chem. Umschau **24**, 32 [1917], benutzt haben.