

Dabei bildet sich aus Zinkbromid und Pyridin die bekannte Komplexverbindung der Zusammensetzung $ZnBr_2 \cdot 2C_5H_5N$. In Piperidin dauert die Entbromierung etwas länger. Zur Beseitigung des organischen Lösungsmittels führt man die Lösung in einen mit verd. Salzsäure beschickten Schütteltrichter über, zieht sie mit Äther aus und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat, Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels bleiben die gesuchten Säuren in reiner Form zurück. Statt Äther kann man das niedriger siedende und leichter zu entfernende Pentan nehmen. Die Ausbeuten sind gut.

Elaidinsäure aus Elaidinsäure-dibromid: Angewandt 10 g reinstes Dibromid und 20 ccm Pyridin. Ausbeute 6.5 g Elaidinsäure der J.-Z. 89.5 (ber. 89.9).

Linolsäure aus Tetrabrom-stearinsäure: 10 g reinstes Tetrabromid und 20 ccm Pyridin, 1 Stde. am Schlifffkühler im Wasserstoffstrom auf Siedetemperatur erhitzt, lieferten 4.5 g Linolsäure der J.-Z. 181.0 (ber. 181.1).

Linolensäure aus Hexabrom-stearinsäure: 10 g reinstes Hexabromid und 30 g Pyridin, in gleicher Weise behandelt, ergaben 7.6 g Linolensäure der J.-Z. 269 (ber. 273.7).

Tiglinsäure aus Dibrom-tiglinsäure: 5 g Dibrom-tiglinsäure und 10 ccm Pyridin lieferten 1.85 g Tiglinsäure der J.-Z. 251.5 (ber. 253.8).

Die Konstanten der so hergestellten Fettsäuren unterscheiden sich nicht von denjenigen, die man nach den bisher üblichen Entbromierungsverfahren erhält, jedoch kann diese „Pyridin-Zink-Methode“ wegen ihrer Einfachheit empfohlen werden.

474. H. P. Kaufmann: Über die Einführung von Silicium in Fette.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

Unter diesem Titel erschien in Heft 9 der Berichte eine Abhandlung von G. Klein und H. Nienburg¹⁾. Einleitend wird mitgeteilt, daß die von mir im Rahmen meiner arzneimittelsynthetischen Versuche kürzlich veröffentlichte Arbeit „Synthese lipoidlöslicher Siliciumverbindungen“²⁾ der Anlaß sei, „den chemischen Teil einer mit ähnlichen Zielen vor einem Jahr begonnenen Untersuchung“ mitzuteilen. Demgegenüber sei mir der Hinweis gestattet, daß ich den Gedanken der Synthese gegen Hydrolyse beständiger und infolge ihrer Lipoidlöslichkeit günstige Resorptionsbedingungen aufweisender Siliciumverbindungen bereits vor geraumer Zeit offenbart habe³⁾.

Klein und Nienburg stellten sich die Aufgabe, „Silicium in Fette einzuführen“. Zu diesem Zweck werden freie Hydroxylgruppen von Mono- oder Diglyceriden mit Kieselsäure nach dem Verfahren von Knorr und Weyland⁴⁾ verestert. In diesem Zusammenhang wird betont, daß die natürlichen Fette als Triglyceride nicht verwandt werden können. Ich bezeichne aber Mono- und Diglyceride ebensowenig als „Fette“ wie die von mir benützten Ester von Oxy-fettsäuren mit einwertigen Alkoholen. Charakteristisch für ein Fett ist eben das Triglycerid. Der erstmals beschrittene Weg des Verschlusses der Hydroxylgruppen von Oxy-säuren (unter Bildung von „Silicyl-Verbindungen“) ist zwar von mir bisher nur bei einfachen Estern beschrieben worden (z. B. Ricinolsäure-äthylester), eröffnet aber die Möglichkeit, das Silicium tatsächlich „in Fette einzuführen“. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

¹⁾ B. 69, 2066 [1936].

²⁾ Klin. Wechschr. 14, 1420 [1936].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 528988 v. 16. 11. 1928; vergl. auch das Referat C. 1981 I, 2933 des entspr. österreich. Patentes.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 285285.