

Ueber die Verseifung von Estern durch Natriumalkoholat.

Von

A. Kossel und M. Krüger.

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts in Berlin.)
(Der Redaction zugegangen am 10. Februar 1891.)

Vor Kurzem hat Einer von uns in Gemeinschaft mit Herrn K. Obermüller ein Verfahren mitgetheilt¹⁾, welches die Verseifung der Fette auf kaltem Wege bezweckt und welches in gewissen Fällen Vortheile vor der gebräuchlichen Methode bietet. Das Verfahren besteht in der Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Ester der fetten Säuren. Wir haben die genannte Reaction einem genaueren Studium unterworfen, um die Theorie dieses Vorganges kennen zu lernen und um seine Anwendbarkeit bei der Analyse der Thier- und Pflanzenfette darzuthun.

Wie aus der früheren Mittheilung hervorgeht, ist das eine Endproduct dieser Reaction die Natriumverbindung der in dem Ester enthaltenen fetten Säure. Wir müssen nach unseren Versuchen hinzufügen, dass das andere Endproduct der aus dem Ester hervorgehende Alkohol ist, welcher nicht etwa in Form einer Verbindung, sondern in freiem Zustand abgespalten wird. Man kann den Beweis dafür erbringen, indem man den aus dem Wallrath dargestellten Palmitinsäure-Cetylester in ätherischer Lösung und in der Kälte der Einwirkung von Natriumalkoholat überlässt; durch Extraction des Reactionsproducts mit Aether gewinnt man reinen Cetylalkohol, während palmitinsaures Natron zurückbleibt.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XIV, S. 599.

Um über den Verlauf der Reaction und über die Bildung etwaiger Zwischenproducte Aufklärung zu erhalten, wählten wir für unsere weiteren Versuche zunächst den Salicylsäure-Phenylester (Salol), dessen Zersetzungsproducte leicht nachzuweisen sind.

Eine ätherische Lösung von 20 gr. Salol wurde mit einer Lösung von Natriumalkoholat (1 Mol. Salol auf 2 Mol. Alkoholat) bei Zimmertemperatur digerirt, nach kurzer Zeit schieden sich kugelige Aggregate von seidenglänzenden Nadeln ab und allmählig erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse von gleicher Beschaffenheit. Dies Product wurde mit etwa 1 Liter Wasser unter Zusatz einer grösseren Menge von Aether versetzt, es trat langsam eine Lösung ein. Man trennte die wässerige Lösung ab und extrahirte die Aetherschicht so lange mit erneuten Mengen Wasser, bis das letztere keine alkalische Reaction mehr annahm und keine Salicylsäure mehr löste. Die ätherische Lösung hinterliess nach der Entfernung des Aethers eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zwischen 210 und 228°, hauptsächlich bei 225°, überdestillirte. Im Kölbchen hinterblieb ein kohligter Rückstand. Die bei 225° übergehende Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Zahlen, welche dem Salicylsäure-Aethylester entsprechen, dessen Siedepunkt bei 223° liegt:

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:
C	65,27	65,1
H	6,37	6,02

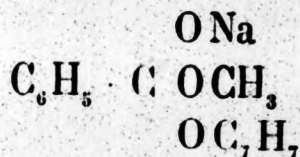
Ein Theil der Substanz wurde mit wässerigem Alkali verseift und im Destillat des Verseifungsproducts Alkohol durch die Jodoform-Reaction nachgewiesen, andererseits konnte Salicylsäure mit Sicherheit erkannt werden. Es unterlag somit keinem Zweifel, dass der Phenylester der Salicylsäure durch das Natriumalkoholat in den Aethylester umgewandelt war.

In derselben Weise konnte durch die Einwirkung von Natriumamylalkoholat auf das Salol der Amylester der Salicylsäure erhalten werden. Beim Stehen der Lösung von Salol mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol schied sich

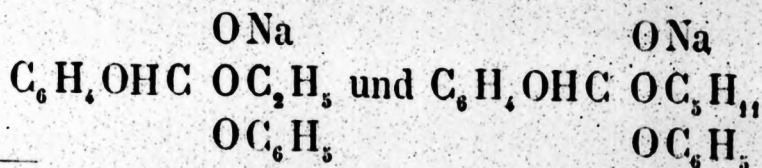
nur wenig ab. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und mit Aether durchgeschüttelt, die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit noch mehrere Mal mit Wasser extrahirt, der Rückstand nach Entfernung des Aethers der Destillation unterworfen. Bei 263—269 (uncorr.) ging ein Oel über, welches als der Salicylsäure-Amylester erkannt wurde. Das Oel zeigte beim Verseifen mit 10procentiger wässeriger Natronlauge auf dem Wasserbade deutlich den Geruch nach Amylalkohol, auch die Salicylsäure liess sich als Zersetzungsproduct nachweisen. Neben diesem Ester wurde in der wässerigen, mit Aether ausgeschüttelten Lösung noch freie Salicylsäure und Phenol in reichlicher Menge nachgewiesen.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass das Natriumalkoholat den Ester spaltet unter Bildung von Salicylsäure, Phenol und von dem Salicylsäure-Ester des betreffenden Alkyls. Wir wurden durch diese Resultate auf einige von Claisen mitgetheilte¹⁾ Versuche und Deductionen hingewiesen, welche ein Licht auf die ganze Reaction zu werfen scheinen.

Claisen erhielt bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf Benzylbenzoat und ebenso bei der Einwirkung von Natriumbenzylat auf Methylbenzoat eine Krystallmasse, welche unter der Einwirkung von Eisessig in Methylalkohol, Benzylalkohol, Methylbenzoat und Benzylbenzoat zerfiel. Claisen nimmt an, dass in diesen beiden Fällen eine Ortho-benzoylverbindung von folgender Constitution entstehe, welche unter Bildung der genannten Producte zerfalle:



Diese Anschauung würde die von uns bezüglich des Salols gefundenen Thatsachen erklären, man hätte die intermediäre Bildung folgender Verbindungen anzunehmen:



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., Bd. 20, S. 646.

Wenn diese Auffassung richtig und auf die zwischen dem Natriumalkoholat und den Fetten stattfindende Reaction anwendbar ist, so müsste sich zunächst ein Additionsproduct aus dem Fett und dem Natriumalkoholat bilden, welches später unter Bildung von Glycerin und Fettsäureäthylester zerfiel. Wir haben dieses Additionsproduct bisher weder bei den Versuchen mit Salol noch bei der Einwirkung des Alkoholats auf Fette nachweisen können. Wenn man den bei der Einwirkung des Natriumalkoholats auf Fette entstehenden amorphen Niederschlag abfiltrirt, ihn über Schwefelsäure im Vacuum trocknet und dann mit Aether auszieht, so bleibt ein in Aether unlöslicher Rückstand, welcher sich klar in Wasser löst, also keinen Ester enthält. Löst man den Niederschlag in warmem Alkohol und untersucht man die aus dem Alkohol sich ausscheidende Masse, so erhält man analytische Resultate, welche beweisen, dass der Niederschlag nur aus Seifen besteht. Ein in dieser Weise aus Wallrath dargestelltes Product enthielt 8,4% Na, palmitinsaures Natron verlangt 8,27% Na. — Wenn also überhaupt bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette die Bildung eines intermediären Additionsproducts stattfindet, so kann dies Product nur ein sehr unbeständiges sein.

Wir beobachteten bei diesen Reactionen unter gewissen Verhältnissen einen Körper, dessen Auftreten mit der Entstehung eines Additionsproducts im Sinne Claisens leicht in Zusammenhang gebracht werden kann — nämlich den Aethylester der in dem Fett enthaltenen Fettsäure. Die Bildung dieses Esters entspricht auch der Bildung des Aethylsalicylats aus Salol.

33 gr. Hammeltalg wurden in 150—200 ccm. Alkohol gelöst, mit Natriumalkoholat (enthaltend 3 gr. Natrium) versetzt und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt, beim Erkalten erstarrte die ganze Flüssigkeit. Das Reactionsproduct wurde mit viel Wasser übergossen, mit Aether versetzt, bis zur völligen Lösung durchgeschüttelt, der Aether abgetrennt und die Aether-Extraction noch einmal wiederholt. Nachdem der Aether von den vereinigten ätherischen Lösungen abdestillirt war,

hinterblieb ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, welches bei Zimmertemperatur flüssig blieb, bei 6—8° unter Bildung langer Nadeln erstarrte. Diese Eigenschaften entsprechen denen der Aethylester, welche nach dem bekannten Verfahren durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die alkoholische Lösung der aus Hammeltalg gewonnenen Fettsäuren dargestellt waren (das durch Natriumalkoholat erhaltene Product war gleich im Anfang nahezu farblos, das durch Salzsäure dargestellte bräunlich gefärbt). Zum weiteren Nachweis wurde das Product der Alkoholatwirkung durch dreistündiges Erhitzen auf 150° mit wässriger Natronlauge verseift, die Seifenlösung mit Salzsäure angesäuert, destillirt und im Destillat der Alkohol nachgewiesen. Die Bestimmung der Fettsäuren ergab folgendes Resultat:

1. 3,9592 gr. der Substanz gab 3,582 gr. Fettsäure, d. i. 90,55 %.
2. 4,1919 gr. der Substanz gab 3,7983 gr. Fettsäure, d. i. 90,61 %.

Palmitinsaures Aethyl enthält 90,14% Fettsäure. Stearinsaures Aethyl enthält 91,02% Fettsäure. Hiernach muss die Substanz als eine Mischung von palmitinsaurem und stearinsaurem Aethyl betrachtet werden. Aus 33 gr. Hammeltalg wurden 15 gr. der Aethylester gewonnen. Das erhaltene Gemenge der Aethylester enthielt keine nachweisbare Spur Asche. Die Ausbeute an Aethylester ist in verdünnten Lösungen eine grössere als in concentrirten, sie nimmt ab nach längerer Einwirkung des Natriumalkoholats, nach 12stündiger Einwirkung bei genügender Concentration ist kein Ester mehr nachweisbar.

In gleicher Weise konnten die im Hammeltalg enthaltenen Fette auch mit Natriumamylat umgesetzt werden. 33 gr. Hammeltalg lieferte hierbei 12,7 gr. der Amylester. Das Product war stark gelb gefärbt, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrte bei 6—8°. Durch Verseifung mit wässriger Kalilauge bei 140° wurde Amylalkohol aus demselben erhalten.

Wie bereits in der ersten Mittheilung angeführt ist, kann die Verseifung der Fette und der übrigen Fettsäure-Ester mit

Natriumalkoholat für manche Darstellungen und Analysen verwerthet werden, weil der die Seife enthaltende Niederschlag eine compacte Beschaffenheit hat und durch Filtration leicht abzutrennen ist. Auf diese Weise kann man die neben den Fetten vorhandenen ätherlöslichen Stoffe (z. B. das Cholesterin) bequem gewinnen¹⁾. In gewissen Fällen kann diese Verseifung zur Entscheidung der Frage, ob eine zu untersuchende Substanz ein Ester sei oder nicht, mit herangezogen werden. Es lässt sich z. B. zeigen, dass das Lecithin durch Natriumalkoholat in der Kälte zerlegt wird, dass hingegen die Phosphorsäure des Protagons in der Benzollösung durch Natriumalkoholat nicht abgespalten wird, sie muss also in einer andersartigen Bindung enthalten sein. Ueber diese letztere Frage werden die Untersuchungen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Es wurde von M. Krüger eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche im Folgenden mitgetheilt sind, und welche sich hauptsächlich auf die Bedingungen bezogen, die für das Zustandekommen einer vollkommenen Verseifung nöthig sind. Ferner wurde von M. Krüger die Art der Ausführung von Fettsäure-Bestimmungen im Fett für praktische Zwecke genauer festgestellt und durch Controllanalysen geprüft. Die Versuche bezweckten hauptsächlich die Entscheidung folgender Fragen: 1. Kann die Verseifung vollständig in der Kälte zu Ende geführt werden? 2. Welches sind die anzuwendenden Mengen Alkohol und Natrium? 3. In welcher Zeit ist die Verseifung vollendet?

Die erste Frage ist schon durch die frühere Publication bejaht worden und die neueren Versuche bestätigen dies. Bei Anwendung einer Natriumalkoholatlösung, welche in 100 ccm. 5 gr. Natrium enthielt, wurden die folgenden Resultate erhalten:

1. 5 gr. Ricinusöl mit 10 ccm. Alkohol und 10 ccm. Alkoholatlösung versetzt.
2. 5 gr. Ricinusöl mit 10 ccm. Alkohol und 15 ccm. Alkoholatlösung.

In beiden Fällen ist die Verseifung nach 3 Stunden vollständig.

¹⁾ Vergl. Obermüller, diese Zeitschr., Bd. XV, S. 37.

3. 5 gr. Ricinusöl, 35 ccm. Alkohol, 15 ccm. Alkoholat: Verseifung nach 24 Stunden vollständig.
4. 5 gr. Ricinusöl, 60 ccm. Alkohol, 15 ccm. Alkoholatlösung. Nach 24 Stunden verseift.
5. 5 gr. Ricinusöl, 85 ccm. Alkohol, 15 ccm. Alkoholatlösung. Nach 24 Stunden ist eine sehr geringe Trübung beim Auflösen des Products in Wasser bemerkbar, wahrscheinlich durch unzersetzten Aethylester bewirkt.

Ebenso wie in alkoholischer Lösung, kann die Verseifung auch in ätherisch-alkoholischer Lösung zu Ende geführt werden. Um die Verseifung auf letzterem Wege zu bewirken, löst man etwa 5 gr. des Fettes in Aether und fügt die zur Verseifung hinreichende Menge des Natriumalkoholats (enthaltend 0,5 bis 0,7 gr. Na) allmählig und unter gutem Umschütteln hinzu. Bei jedesmaligem Einträufeln des Alkoholats beginnt eine Ausscheidung der Seifen¹⁾.

In vielen Fällen, insbesondere da, wo es sich um die Bestimmung der Fettsäuren handelt, kann man die Verseifung dadurch beschleunigen, dass man den Alkohol, der Fett und Alkoholat enthält, verdunstet und den Rückstand kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

Wendet man dies Verfahren an, so nimmt bei Verseifung von 5 gr. Hammeltalg, in 20 ccm. Alkohol gelöst, mit 10 ccm. Alkoholatlösung (enthaltend 0,5 gr. Na) die ganze Verseifung einschliesslich des Abdunstens 12 Minuten in Anspruch; nimmt man 50 ccm. Alkohol, so dauert die Operation etwa 20 Minuten.

Vermeidet man das Eindunsten durch Anwendung eines Rückflusskühler, so ist die Verseifung nicht so bald beendet, z. B. ist bei Anwendung von 5 gr. Fett, 50 ccm. Alkohol und der entsprechenden Alkoholatmenge, enthaltend 0,5 gr. Na, nach einer halben Stunde noch unverseifte Substanz übrig. Nimmt man in diesem Falle aber mehr Alkoholat, nämlich auf 5 gr. Fett und 50 ccm. Alkohol, die 0,75 gr. Na entsprechende

¹⁾ Auch durch alkohol. Kalilauge kann Fett in der Kälte verseift werden, hierbei tritt indess keine Abscheidung der Seifen ein.

Menge, so ist die Verseifung auch am Rückflusskühler schon nach 5 Minuten beendet.

Im letzteren Falle erreicht man die gleiche Schnelligkeit der Verseifung, wie bei Anwendung von alkoholischer Kalilauge, welche für 5 gr. Fett und 50 ccm. Alkohol 2 gr. KOH enthält.

Die zur Verseifung erforderliche Menge Natrium ergibt sich aus folgenden Versuchen. Es wurde eine Lösung angewandt, welche in 100 ccm. Alkohol 5,2 gr. Natrium enthielt:

1. 5 gr. Hammeltalg in 50 ccm. Alkohol gelöst; nach Zusatz von 7,5 ccm. Alkoholatlösung und Eindunsten noch nicht verseift, nach Zusatz von 8,1 ccm. verseift. 8,1 ccm. Alkoholat entsprechen 0,42 gr. Na.
2. 5 gr. Hammeltalg, in 50 ccm. Alkohol gelöst, nach Zusatz von 7,5 ccm. Alkoholatlösung und Eindunsten noch nicht verseift, nach Zusatz von 8,0 ccm. völlige Verseifung. 8,0 ccm. Alkoholat entsprechen 0,416 gr. Na.

Nimmt man an, dass der Hammeltalg aus gleichen Theilen Tripalmitin und Tristearin bestehe, und dass bei der Verseifung 96% Fettsäuren entstehen (s. unten), so ist 0,41 gr. Natrium erforderlich. Die zur Verseifung nöthige Menge Natrium stimmt also mit der theoretisch berechneten überein.

Wenn man die Verseifung durch Eindunsten vollzieht, so ist es nicht nöthig, solche Mengen Alkohol anzuwenden, welche zur Lösung des Fetts erforderlich wären. Uebergiesst man z. B. 5 gr. Hammeltalg mit 10 ccm. absolutem Alkohol und erhitzt man auf dem Wasserbade, so befindet sich das Fett als geschmolzene Schicht unter dem Alkohol. Fügt man jetzt 10 ccm. Natriumalkoholat (0,5 gr. Na) hinzu, so tritt sofort Lösung und beim Eindunsten völlige Verseifung des Fettes ein.

Die Ausführung der Fettsäure-Bestimmung im Fett gestaltet sich folgendermassen:

Die zur Verseifung nöthige Lösung von Natriumalkoholat ist jedesmal frisch zu bereiten. Man löst zu dem Zweck 5 gr. metallisches blankes Natrium in 100 ccm. absoluten Alkohol, ohne während der heftigen Reaction zu kühlen, zur

Vermeidung des allzustarken Abdunstens des Alkohols nimmt man die Lösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vor. Man füllt nöthigenfalls auf 100 ccm. auf 10 ccm. einer solchen Lösung genügen zur Verseifung von 5 gr. Hammeltalg, für Butterfett nimmt man etwa 15 ccm.

Zur Analyse wägt man ungefähr 5 gr. des geschmolzenen Fettes mit Hülfe einer Pipette in einem 250 ccm. fassenden Kolben ab, übergießt sie mit 10—20 ccm. absoluten Alkohol, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Fett wieder geschmolzen ist und fügt 10—15 ccm. der Alkoholatlösung hinzu. Das Fett löst sich sofort. Alsdann verjagt man auf stark siedendem Wasserbade den Alkohol, indem man den Kolben schief stellt und erhitzt die trockne Seife noch kurze Zeit. Man löst hierauf die Seife in 100 ccm. Wasser und verfährt im Uebrigen nach den von Hehner angegebenen Vorschriften.

In dieser Weise wurden eine Reihe von Fettsäure-Bestimmungen in der Butter und im Hammeltalg ausgeführt und mit den durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge gewonnenen Zahlen verglichen. Es ergiebt sich aus der Zusammenstellung, dass beide Methoden zu dem gleichen Resultat führen, dass also das Natriumalkoholat ebenso wie die alkoholische Kalilauge bei derartigen Analysen verwendet werden kann.

Analysen von Butter.

I. Probe.

Verseifung durch alkoholische Kalilauge.

1. 5,0094 gr. Fett giebt 4,4548 gr. Fettsäuren = 88,93% Fettsäure.
2. 5,0226 gr. Fett, 4,4742 gr. Fettsäuren = 89,08% Fettsäure.
3. 5,0172 gr. Fett, 4,4555 gr. Fettsäure = 88,80% Fettsäure.

Verseifung durch Alkoholat.

4. 5,0125 gr. Fett, 4,4534 gr. Fettsäure = 88,85% Fettsäure.
5. 5,0238 gr. Fett, 4,4616 gr. Fettsäure = 88,81% Fettsäure.
6. 5,0058 gr. Fett, 4,4438 gr. Fettsäure = 88,77% Fettsäure.

Alkohol. Kalilauge.

88,93%

89,08%

88,80%

Mittel 88,94%

Natriumalkoholat.

88,85%

88,81%

88,77%

Mittel 88,81%

II. Probe.

Verseifung durch alkoholische Kalilauge.

1. 4,9982 gr. Fett, 4,4424 gr. Fettsäure = 88,88 %.
 2. 5,0130 gr. Fett, 4,4608 gr. Fettsäure = 88,98 %.
 3. 5,0568 gr. Fett, 4,4936 gr. Fettsäure = 88,86 %.
- Mittel = 88,91 %.

Verseifung durch Alkoholat.

4. 5,0148 gr. Fett, 4,4608 gr. Fettsäure = 88,95 %.
 5. 5,0245 gr. Fett, 4,4701 gr. Fettsäure = 88,97 %.
 6. 5,0024 gr. Fett, 4,4510 gr. Fettsäure = 88,98 %.
- Mittel = 88,97 %.

Hammeltalg.

I. Probe.

Verseifung durch alkoholische Kalilauge.

1. 5,0408 gr. Fett, 4,8376 gr. Fettsäure = 95,97 %.

Verseifung durch Alkoholat.

2. 5,0816 gr. Fett, 4,8735 gr. Fettsäure = 95,92 %.
3. 4,9960 gr. Fett, 4,7949 gr. Fettsäure = 95,97 %.

II. Probe.

Verseifung durch alkoholische Kalilauge.

1. 4,9983 gr. Fett, 4,7852 gr. Fettsäure = 95,74 %.
 2. 5,0207 gr. Fett, 4,8025 gr. Fettsäure = 95,65 %.
 3. 5,1064 gr. Fett, 4,8831 gr. Fettsäure = 95,63 %.
- Mittel = 95,67 %.

Verseifung durch Alkoholat.

4. 5,0042 gr. Fett, 4,7902 gr. Fettsäure = 95,72 %.
 5. 5,0363 gr. Fett, 4,8187 gr. Fettsäure = 95,68 %.
 6. 5,0034 gr. Fett, 4,7883 gr. Fettsäure = 95,70 %.
- Mittel = 95,70 %.