

Zur Kenntniss der Verseifung mittelst Natriumalkoholat.

Von

Kuno Obermüller.

(Der Redaction zugegangen am 21. August 1891.)

Im Juli vorigen Jahres veröffentlichte ich in dieser Zeitschrift (Bd. XIV, S. 599) in Gemeinschaft mit A. Kossel, vorläufige Angaben über eine neue Methode zur Verseifung von Fettsäureäthern mittelst Natriumalkoholat.

Ueber das Wesen dieses Processes waren wir in Folge der auffallenden Thatsache, dass bei demselben kein Glycerin-äther gebildet wird, wie man es erwarten sollte, im Unklaren. Wird der Versuch mit möglichst wenig Alkohol und grösseren Mengen Aether ausgeführt, so geht ausser geringen Spuren von Seife kein anderer Körper in den von der Seife abfiltrirten Aether über, falls nicht das für die Verseifung angewandte Fett etwa in Aether lösliche Alkohole, Paraffine u. dergl. nicht verseifbare Substanzen enthält. Dagegen konnte bei den verschiedensten Fetten, wie Hammelfett, Rinderfett, Olivenöl, das Auftreten von Glycerin nachgewiesen werden, welches sich durch Auflösen der vom Aether befreiten Seife im Wasser, Abscheiden der Fettsäuren mittelst Salzsäure, Verdunstung der neutralisirten wässerigen Flüssigkeit und Ausziehen des Rückstandes, mit Alkohol absolut, leicht in fast reinem Zustand herstellen liess (bei flüssigen Fetten, wie Olivenöl, Fischthran, setzte ich zu den abgeschiedenen Fettsäuren Paraffin wegen ihrer Flüssigkeit). Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende gelb gefärbte dickflüssige Rückstand zeigte den brennend süssen Geschmack

des Glycerins und die Reaction desselben mit Phenol (H_2SO_4), ich erhitzte die gelbe syrupartige Masse mit dem gleichen Quantum Phenol und dritten Theil Schwefelsäure eine halbe Stunde in einem Paraffinbade auf $120-130^\circ$ und erhielt eine dunkelrothe Masse, welche in Wasser wenig mit bräunlich-gelber Farbe, in Alkalien hingegen leicht mit rother Farbe löslich war, eine Reaction, welche auf Bildung von Glycerin (C. Reichel, Berl. Ber., 1876, Bd. IX, S. 1429) zurückzuführen ist. Um jedoch das Vorhandensein von Glycerin noch deutlicher zu bestätigen, benzoylirte ich den Rückstand nach der Baumann'schen Methode in der von R. Diez (diese Zeitschrift, 1887, Bd. XI, S. 472) angegebenen Weise und unterwarf das erhaltene Product der Elementaranalyse, wobei sich folgende Zahlen ergaben, welche für ein Gemisch von Di- und Tribenzoicin stimmen:

Analyse.

- I. 0,2212 Estergemenge gaben 0,5635 CO_2 und 0,1008 H_2O .
 II. 0,2103 " " 0,5635 " " 0,0960 "

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{17}H_{16}O_5$:	$C_{24}H_{20}O_6$:	I.	II.
C	68,00	71,29	69,43	69,13.
H	5,33	4,95	5,06	5,04.

Ich hatte 0,4 gr. von der syrupartigen gelben Masse mit 40 gr. Wasser vermischt und diese mit 10 ccm. Benzoylchlorid und ca. 70 ccm. 10% Natronlauge 10 Minuten unter Abkühlung geschüttelt, sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter behandelt. Ebenso lieferten mir die Wachsarten die entsprechenden Alkohole und bei meinen Arbeiten über das Cholesterin, resp. Isocholesterin, erhielt ich durch Verseifung der Benzoesäureester des Cholesterins resp. Isocholesterins nach der Natriumalkoholat-Methode ebenfalls die freien Alkohole in ganz reiner Form.

Inzwischen ist die Aufklärung des Processes durch eine im März erschienene Arbeit von Kossel und Krüger, über die Verseifung von Estern durch Natriumalkoholat (diese Zeitschrift, Bd. XV, S. 321) gefördert worden.

Kossel und Krüger brachten die Frage der Verseifung in Zusammenhang mit Versuchen, welche Claisen früher schon über die Bildung von Additionsproducten zwischen Natriumalkoholaten und aromatischen Estern, wobei ein Austausch der Alkoholradicale stattfindet, angestellt hat: in der That erhielten sie aus dem Hammeltalg mittelst Natriumäthylat und -Amylat ein Gemenge der Aethyl- resp. Amylester der Palmitin- und Stearinsäure.

Sie erhielten aus 33 gr. Hammeltalg 15 gr. Aethylester und 12,7 gr. Amylester und verwandten bei der Verseifung gegen 260 cbem. Alkohol. Das von Claisen angenommene intermediäre Additionsproduct haben sie jedoch nicht zu isoliren vermocht, ebenso äussern die beiden Autoren sich nicht über den weiteren Verlauf des Processes bis zur Bildung der Seife: dieser Theil bleibt also zunächst noch unaufgeklärt.

Mir scheint, dass hier zwei theoretische Möglichkeiten vorliegen, nämlich erstens, dass das Anfangs entstehende Glycerinnatrium¹⁾ sich mit dem überschüssigen Alkohol zu Glycerin und Natriumäthylat umsetzt und letzteres abermals auf den gebildeten Fettsäureester in der Weise einwirkt, dass sich Natronseife und — Aethyläther bildet. Die Unwahrscheinlichkeit einer derartigen Annahme liegt wohl auf der Hand und es ist mir auch nicht gelungen, bei Wiederholung der Versuche von Kossel und Krüger ein Auftreten von Aethyläther nachzuweisen; da der Aethyläther wegen seiner Leichtflüchtigkeit schwer nachzuweisen wäre, verseifte ich Hammeltalg mit Natriumamylat unter Zusatz von Amylalkohol, um so den weit höher siedenden Amyläther zu erhalten; eine Bildung von Amyläther konnte ich jedoch nicht erhalten; es bleibt daher nach meiner Meinung nur übrig, dass man zur Erklärung des Processes den Wassergehalt der angewendeten Agentien mit in Betracht zieht. Die beiden Autoren sprechen nur kurz von absolutem Alkohol, worunter bekanntlich nicht allein der wirklich absolute, also 100°

¹⁾ Bei der erwähnten Abhandlung steht anstatt dessen S. 324 in Folge eines Druckfehlers «Glycerin».

sondern auch der Alkohol von 99,8 und häufig nur 99,5—4 verstanden wird.

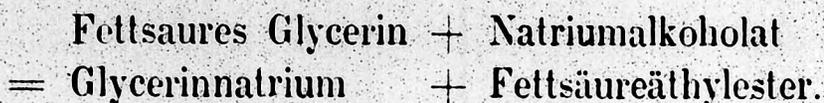
Bei Anwendung solchen Alkohols ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich diejenige Quantität Wasser in dem Reactionsgemisch befindet, welche zur Zerlegung des Fettsäureesters nothwendig ist, wobei man den ganzen Process als eine Verseifung durch Natronhydrat in alkoholischer (oder nach der von mir angegebenen Weise) in alkoholisch ätherischer Lösung ansehen könnte. Mit dieser Frage habe ich mich nun weiter beschäftigt und glaube durch Anstellung der folgenden Versuche zu einem endgültigen Resultat gelangt zu sein.

Wie oben erwähnt, konnten Kossel und Krüger durch Verseifung von Hammeltalg bei Anwendung von überschüssigem Alkohol den Palmitin-Stearinsäure-Aethylester gewinnen; sie fanden, dass in verdünnten Lösungen eine grössere Ausbeute an dem Estergemisch zu erzielen ist als in concentrirten, dass diese nach längerer Einwirkung des Natriumalkoholates abnimmt und sich nach 12stündiger Einwirkung kein Ester mehr vorfindet. Es liegt auf der Hand, dass der überschüssige Alkohol den Verseifungsprocess verlangsamt, schon durch das Vorhandensein von mehr Wasser, man hat Zeit, den Fettsäureäthylester zu isoliren; eine Esterbildung geht jedoch unter allen Umständen, sei es in verdünnten, sei es in concentrirten Lösungen vor sich. Den Beweis hierfür liefert uns die Verseifung des Cocosnussfettes, welches vielleicht am leichtesten und schnellsten zu verseifen ist; die Aethylester der in ihm enthaltenen Fettsäuren liefern den angenehm nach gutem Wein riechenden Oenantäther; eine geringe Quantität desselben ist zu seiner Erkennung erforderlich. Bei der Verseifung von Cocosnussfett mittelst Natriumalkoholat in möglichst concentrirter Lösung konnte ich den Geruch nach Oenantäther constatiren.

Bemerkenswerth sind folgende Resultate, welche ich betreffs der Geschwindigkeit des Verseifungsprocesses bei Anwendung anderer gebräuchlicher Alkohole wie Methyl- und Amylalkohol erhielt: die Verseifung mit Aethylalko-

holat verläuft am schnellsten, in der Mitte steht, unter gleichen Verhältnissen wie sonst gemacht, die mit Amylalkoholat und am langsamsten verläuft diejenige mit Methylalkoholat. Mit ganz entsprechender Geschwindigkeit verläuft eine Einwirkung des Glycerins auf die drei Alkohole. Beim Vermischen desselben mit Aethylalkoholat entsteht sofort ein dicker Niederschlag von Glycerinnatrium, bei Amylalkoholat (in gleicher Concentration) tritt der Niederschlag nach 10 Minuten allmählig wachsend, bei Methylalkoholat erst im Laufe eines Tages ein.

Das erste Stadium des Verseifungsprocesses ist wohl nach diesen Erfahrungen mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine einfache Wechselersetzung zwischen Alkoholat und Fett anzusehen, wobei die Unlöslichkeit des entstandenen Glycerinnatriums die eigentliche Ursache ist, wesshalb der Process so schnell verläuft.



Die Bildung von Glycerinnatrium ist vor sich gegangen, dagegen (cf. oben) ein Vorhandensein von Aether nicht nachzuweisen, nachdem alles Fett verseift ist; es leuchtet demnach die gänzliche Unmöglichkeit ein, dass das Glycerinnatrium sich mit dem anwesenden Alkohol abermals zu Alkoholat und Glycerin verbindet und so ein umgekehrter Verlauf der Reaction eintritt. Dagegen wird Glycerinnatrium sehr leicht durch Wasser zersetzt (in Glycerin und Natronhydrat). Das Natronhydrat wird also den Process zu Ende führen, um so leichter, als es nur noch auf Fettsäure-Aethylester und nicht mehr auf Fett einzuwirken hat.

Die zur Verseifung von 1 gr. Fett erforderliche Quantität Wasser beträgt 0,06 gr.: betrachtet man die Versuche, über welche Kossel und Krüger (siehe diese Zeitschrift, Bd. XV. S. 327 u. 328) mittheilen, und nimmt man an, sie hätten 99,4—99,5% Alkohol gehabt, so würde dieser die hinreichende Menge Wasser geliefert haben, die zur Bildung von Natriumhydrat und einer hierdurch veranlassten Seifenbildung erforderlich wäre, erwärmt man ausserdem in einem offenen

Gefässe auf einem Wasserbade, so nimmt der Alkohol mit Leichtigkeit Wasser auf, jedenfalls so viel, als zur Verseifung nöthig ist; durch Aufsetzen eines Kühlers, wie die obigen Autoren angaben, kann man indess eine vollständige Verseifung verhindern (cf. S. 327). Setzt man auf den Kühler noch ein Chlorcalciumrohr, so wird die Verseifung noch unvollständiger; es wird eben dadurch dem Alkohol die Möglichkeit genommen, Wasser aus der Luft anzuziehen.

Die Herstellung von absolutem Alkohol, seine Anwendung als solcher ist mit grosser Schwierigkeit verbunden: er nimmt begierig Wasser auf und enthält bald 0,3—0,6 Volumprocent davon; ob ein Alkohol 99,4 oder 99,5% hat, ist ebenfalls nicht leicht zu ermitteln; ich stellte daher folgenden Versuch an, den ich ausführlich beschreiben möchte:

Den besten und höchstprocentigen Alkohol, den ich bekommen konnte, liess ich 14 Tage über gebranntem Kalk stehen, dann destillirte ich ihn ab. Einen Liebig'schen Kühler verband ich an einem Ende mit einem Rundkolben und als Vorlage am anderen Ende mit einem Tubus, in welchen ein Chlorcalciumrohr gesteckt war; alle Theile waren gut mit Korkstopfen in einander gefügt, nur durch das Chlorcalciumrohr konnte Luft hinzutreten; zunächst erwärmte ich den Rundkolben eine halbe Stunde und liess ihn wieder erkalten; alsdann gab ich in den Rundkolben rasch 80 ccm. von dem Alkohol, welcher 14 Tage über gebranntem Kalk gestanden hatte und destillirte, bei 78,3° dem Siedepunct des 100% Alkohols, ging $\frac{1}{3}$ über, die übrigen $\frac{2}{3}$ bei höheren Temperaturen, bei 79,5 waren gegen 70 ccm. übergegangen; nun liess ich wieder erkalten, nahm schnell den Rundkolben ab und setzte hierfür ein langes Chlorcalciumrohr ein, stellte den Kühler vertikal (Tubus nach unten), entfernte wieder das Chlorcalciumrohr und gab rasch durch den Kühler circa 4,5 gr. Fett und 1 gr. Natrium hinzu; bei drei Versuchen, die ich in dieser Weise anstellte, blieben nach halbstündigem Kochen durchschnittlich 1,3 gr. Fett unverseift.

Bei der von Kossel und mir (siehe diese Zeitschrift, Bl. XIV, S. 599) seiner Zeit angegebenen Verseifungsmethode

ist nur so viel Alkohol angewandt, als zu der Bildung des Natriumalkoholats erforderlich ist; das übrige der Lösung ist Aether, in welchem das Fett enthalten ist. Der Verseifungsprocess geht auf diese Weise bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, die Verseifung ist eine vollständige und durch Kochen kann hier ebenfalls eine Beschleunigung herbeigeführt werden, der Process geht dann noch rascher vor sich, ja bei gewissen Fetten, wie Cocosnussfett, Butter, in wenigen Sekunden; meine Versuche ergaben, dass sein Verlauf der gleiche ist, wie bei alleiniger Anwendung von Alkohol; verreibt man einige Sekunden, nachdem die Verseifung des Cocosnussfettes begonnen hat, den Aether auf der Handfläche, so tritt ein starker Geruch nach Oenantäther auf, überhaupt riecht der ganze Aether nach demselben; bei Anwendung von viel Aether wird die Verseifung verlangsamt und man kann die Fettsäureäthylester gewinnen.

Eine Verseifung kommt nun auch zu Stande, wenn man in die ätherische Fettlösung ein Stück blankes metall. Natrium gibt, ist der Aether wasserfrei und verschliesst man das Gefäss, in welchem sich die ätherische Fettlösung befindet, so erfolgt keine Ausscheidung von Seife; hier wirkt also lediglich die Natronlauge, welche sich aus metall. Natrium und dem im Aether enthaltenen Wasser gebildet hat.

In wieweit die Methode mit Natriumalkoholat und Aether geeignet erscheint, die Verseifung als eine durch den Wassergehalt der vorhandenen Agentien verursachte zu erklären, mögen noch folgende Versuche zeigen.

Ich liess den für Laboratoriumszwecke gebrauchten Aether einige Tage über Chlorcalcium stehen und destillirte ihn über Natrium ab. In einem Rundkolben wurde 1 gr. Fett in 70 cbcm. dieses Aethers gelöst und in der üblichen Weise Natriumalkoholat zugesetzt, der Kolben verschlossen, die Verseifung war eine unvollständige; 1 gr. Fett wurde in 20 cbcm. gewöhnlichem Aether gelöst, die erforderliche Menge Natriumalkoholat hinzu gegeben, trotzdem dass das Reaktionsgemisch mehrere Stunden geschüttelt wurde, trat keine vollständige Verseifung ein, erst nach Zusatz von weiteren 40 cbcm.

des Aether war der Process beendigt. Ist nicht genügend Aether vorhanden und setzt man zu der ätherischen Fettlösung das Natriumalkoholat, so entsteht sofort ein dünnflüssiger Brei einer rothbraunen Masse, setzt man Wasser hinzu, so wird das Ganze zu einer hellbraunen trüben Flüssigkeit, aus welcher durch vorsichtiges Schütteln mit Aether das unverseifte Fett, welches eben jene Trübung hervorbringt, erhalten werden kann.

Nach all' diesen Resultaten glaube ich wohl die Ansicht aussprechen zu dürfen, dass es schliesslich das Wasser ist, welches den Verseifungsprocess zu Stande bringt. Der ganze Process theilt sich in zwei Stadien: zunächst erfolgt erstens eine Bildung von Glycerinnatrium und Fettsäureäthylester, welcher leichter verseifbar ist als Fettsäure-Glycerinester oder Fett, auf ihn wirkt zweitens Natronlauge ein, welche durch Zersetzung des im ersten Stadium gebildeten Glycerinnatriums durch vorhandenes Wasser entstanden ist.

Berlin, August 1891.

Kuno Obermüller.