

Wir behalten uns vor, auf Grund im Gange befindlicher experimenteller Untersuchungen demnächst diese Konstitutionsfragen klarzustellen.

6. D. Holde und F. Schwarz: Entgegnung auf die Mitteilung von R. Cohn: Über die Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums¹⁾.

[Aus dem Kgl. Materialprüfungsamt].

(Eingegangen am 15. Dezember 1906).

Im Beginne der obengenannten Mitteilung sagt R. Cohn, daß ihm Veranlassung zu seinen Versuchen über die »Hydrolyse des palmitinsäuren Natriums« an anderer Stelle veröffentlichte Untersuchungen über die Verseifbarkeit von Bienenwachs gegeben haben.

Nach diesen Versuchen (etwa 200), die er mit Bienenwachs und dessen Mischungen mit Paraffin ausgeführt hat, sollte die bisherige 1-stündige Kochdauer, welche man für die Bestimmung der Verseifungskonstanten von Wachs beim Kochen von Wachs mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ -Lauge benutzt hat, für vollständige Verseifung einzelner Wachse bedeutend zu kurz sein und um 8—16 Einheiten zu niedrige Verseifungszahlen liefern²⁾.

F. Schwarz³⁾ wies auf Veranlassung von D. Holde die Unrichtigkeit dieser Versuche nach und machte gleichzeitig beiläufig darauf aufmerksam, daß man vor dem Zurücktitrieren der überschüssigen alkoholischen Lauge in der verseiften Wachsmischung mit wäßriger $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zur Vermeidung von hydrolytischen Zersetzungen der Wachsseifen entsprechend der alten v. Hübl'schen Vorschrift starken Alkohol zufügen müsse. Die Notwendigkeit dieser von v. Hübl, auch vor bereits 10 Jahren von Henriques befürworteten Maßnahme ergibt sich aus bekannten Tatsachen von selbst.

R. Cohn gab nun zwar zunächst zu⁴⁾, daß er bei der Kontrolle seiner Versuche nur noch bis zu 2.7 (gegen frühere 8—16) Einheiten Unterschiede in der Verseifungszahl von Wachs- und Paraffinmischungen bei 1- und mehrstündigem Kochen von Wachs und Lauge erhalten

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3781 [1905].

²⁾ Vortrag, gehalten auf der 9. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker 1904.

³⁾ Zeitschr. für öffentl. Chem. **11**, 1 [1905].

⁴⁾ ebenda, **11**, 58 [1905].

habe. Auch diese Versuche wurden freilich von uns als irrtümlich unzweifelhaft nachgewiesen¹⁾. (Gleichzeitig stellte er aber in Abrede, daß der Alkoholzusatz bei den Titrierungen der Wachsseifenlösung mit wässriger Salzsäure nötig sei, und behauptete, daß man sogar in rein wässriger Lösung freies überschüssiges Alkali neben Alkaliseife unter Phenolphthaleinzusatz titrieren könne, ohne daß eine Störung des Versuchs durch das aus der Seife hydrolytisch abgespaltene Alkali stattfindet. Zum Beweise für diese befremdende Behauptung löst er 0.2—0.25 g Palmitinsäure²⁾ in 20 ccm wässriger $\frac{1}{2}$ -Natronlauge auf, titriert den Laugenüberschuß mit wässriger $\frac{1}{2}$ -Salzsäure unter Phenolphthaleinzusatz zurück und findet hierbei einen genau auf 100 pCt. Palmitinsäure stimmenden Laugenverbrauch.

Bei Nachprüfung dieser Ergebnisse an je 1 g Palmitinsäure hat F. Schwarz infolge der hydrolytischen Abspaltung des freien Alkalis aus der Alkaliseife in wässriger Lösung einen Laugenverbrauch für die Neutralisation der angewandten Palmitinsäuremenge festgestellt, der nur etwa der Hälfte der angewendeten Palmitinsäure entsprach³⁾; bei der Titration in alkoholischer Lösung dagegen fand er, wie dies selbstverständlich ist, einen 100 pCt. Palmitinsäure entsprechenden Laugenverbrauch.

Nachdem nunmehr in der Zeitschrift für öffentliche Chemie alle Versuche von R. Cohn als irrtümlich nachgewiesen worden waren, bringt der genannte Autor an dieser Stelle⁴⁾ erneute Versuche (jetzt an 0.5—1 g Substanz, sonst aber wie oben beschrieben ausgeführt) mit Palmitinsäure, die wiederum seine frühere Behauptung stützen sollen. Als Erklärung für seinen eigentümlichen Befund gibt er nun endlich an, daß er die Mischung von palmitinsäurem Natrium und freiem Alkali mit $\frac{1}{2}$ -Salzsäure nicht bis zum Farbloswerden der Lösung, sondern nur bis zu einem Übergangspunkt von tiefrot zu blaßrosa, das kaum von farblos zu unterscheiden ist⁵⁾, zurücktitriert habe. Bei diesem Punkt, der uns wie auch allen von uns befragten Fachkollegen bislang nicht bekannt war, soll gerade nur das überschüssig vorhanden gewesene freie Alkali, nicht aber das hydrolytisch abgespaltene Alkali gebunden sein(!), und R. Cohn wirft nunmehr F. Schwarz, welcher die entgegenstehenden Versuche ausge-

¹⁾ F. Schwarz, Zeitschr. für öffentl. Chem. 11, 321 [1905].

²⁾ Dies ist natürlich, nebenbei bemerkt, für Titrationen mit $\frac{1}{2}$ -Lauge für Erzielung vergleichbar genauer Zahlen bedeutend zu wenig Substanz.

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ Diese Berichte, 88, 3781 [1905].

⁵⁾ s. a. Zeitschr. für öffentl. Chem. 12, 21 [1906].

führt hatte, mehrfach vor, daß er, »unter gänzlicher Außerachtlassung der hydrolytischen Spaltungen« der Wachsseifen und des palmitinsäuren Natriums in alkoholisch-wässriger oder in wässriger Lösung bis zum völligen Verschwinden der Rotfärbung mit wässriger Säure titriert und daher »ganz wertlose Versuche« ausgeführt habe. In Wirklichkeit war bei den F. Schwarzschen Versuchen gerade in dem einen Fall durch den Alkoholzusatz — wie dies ganz einleuchtend ist — die hydrolytische Dissoziation der Seife richtig vermieden, daher nur überschüssig vorhandenes Alkali titriert worden, und im andern Falle war von F. Schwarz gezeigt worden, wie man durch das — übrigens allgemein bekannte — Eintreten sehr starker hydrolytischer Abspaltungen in wässriger oder schwach alkoholisch-wässriger Lösung beim Titrieren in üblicher Weise, d. h. bis zum Verschwinden der Rotfärbung, ganz falsche Zahlen erhält. Es wird also F. Schwarz von seinem Gegner vorgeworfen, dasjenige ganz vernachlässigt zu haben, was — unter Beibringung richtiger Versuche — gerade besonders zu beachten F. Schwarz empfohlen hatte!

Wer in einer wässrigen, überschüssiges Alkali und Phenolphthalein enthaltenden Seifenlösung das freie Alkali abzustumpfen versucht oder titrimetrische Molekulargewichtsbestimmungen hochmolekularer Fettsäuren ausgeführt hat, weiß, daß es einen auch nur annähernd scharfen Umschlagspunkt von tiefrot zu blaßrosa überhaupt nicht gibt, und daß neutralisierte farblose Seifenlösungen auf Zusatz von Wasser sogar tiefrote Färbungen annehmen, obwohl hier nur hydrolytisch abgespaltenes Alkali auftritt. Deshalb hätte von einer nochmaligen experimentellen Widerlegung auch der neuesten Versuche von R. Cohn Abstand genommen werden können, wenn nicht neuerdings wiederholt Grund zu der Annahme entstanden wäre, daß manche mit derartigen Untersuchungen nicht vertraute Leser der »Berichte« zum Glauben an den obengekennzeichneten Umschlagspunkt durch die eigentümlich theoretisierende Beschreibung der Versuche seitens R. Cohn verleitet würden.

Bei den neueren, von D. Holde und anderen Beobachtern ausgeführten Versuchen wurden 0.5—1 g Palmitinsäure in 20 ccm wässriger $\frac{1}{2}$ -Lauge heiß gelöst, worauf das überschüssige Alkali mit wässriger $\frac{1}{2}$ -Salzsäure zurücktitriert wurde. Die Versuche bestätigen von neuem, daß in wässriger Lösung 100 pCt. Palmitinsäure bei der Titration nach R. Cohn unter Phenolphthaleinzusatz nicht wiedergefunden, d. h. daß überschüssiges und hydrolytisch abgespaltenes Alkali bei solchen Titrationen selbstredend nicht von einander unterschieden werden können.

Versuch Nr.	Beobachter	Statt 100 pCt. Palmitinsäure wurden, wenn bis rosa oder blaßrosa zurücktitriert wurde, gefunden pCt. Palmitinsäure	Die Titrierung mit Salzsäure erfolgte bis zu folgenden Farben der Lösung
1	H	84.5	blaßrosa
1	»	71.5	kaum von farblos zu unterscheiden
2	»	68.9	blaßrosa
3	M	61.3	blaßrosa, kam von farblos zu unterscheiden
4	Schl	70	rosa
4	»	60.8	schwach rosa
4	»	54.6	fast farblos
4	»	48.6	farblos
5	»	101.5	rosa
5	»	74.3	blaßrosa
5	»	64.2	fast farblos
5	»	54.2	farblos
6	»	92.6	rosa
6	»	61.3	blaßrosa
6	»	49.2	von farblos kaum zu unterscheiden
6	»	42.8	farblos
7	H	88	deutlich rosa
7	»	65.2	schwach rosa
7	»	58.6	blaßrosa
7	»	52.1	fast farblos
7	»	47.2	farblos

Die zahlreichen, den Versuchsbeschreibungen angelehnten, theoretischen Betrachtungen von R. Cohn über die Einwirkung der Konzentration der Seifenlösungen, Ionen usw. auf die Phenolphthalein- und Methylorange-Reaktion bringen keine neuen Gesichtspunkte und lassen daher auch die hier kritisierten Versuche des Verfassers nicht einleuchtender erscheinen.

In der Eile seiner letzten Polemik¹⁾ vergißt R. Cohn noch, daß er bezüglich der Zeitdauer der Verseifung von Bienenwachs bereits die eingangs erwähnten Irrtümer zugestanden hatte; er hält nunmehr — ohne Beibringung neuer Versuche — auch seine früher geäußerte Ansicht über die Zeitdauer der Wachsverseifung in vollem Umfang aufrecht und betrachtet »seinerseits die ganze Frage der Wachsverseifung in seinem früher dargelegten Sinne für erledigt«!

¹⁾ Zeitschr. für öffentl. Chem. 12, 21 [1906].

Bei diesen Auffassungen des genannten Autors wird eine Notwendigkeit, ihm auf erneute, uns angehende Arbeiten oder Angriffe zu antworten, wohl erst dann vorliegen, wenn er mit einleuchtenderen Versuchen und Argumenten seine Ansichten vertreten wird, als dies in seinen bisherigen, schon ziemlich zahlreichen, aber leider ganz negativ verlaufenen Arbeiten über den erörterten Gegenstand geschehen ist.

7. A. Wohl und H. Schweitzer: Über den Amidomilchsäurealdehyd.

[Mitteilung aus dem organisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule zu Dänzig.]
(Eingeg. am 20. Dezember 1906; mitget. in d. Sitzung von Hrn. F. Ehrlich.)

Das Glucosamin, das Spaltungsprodukt des Chitins der Krebschalen, ist der einzige bekannte Oxyamidoaldehyd. Von den Acetalen der ungesättigten Aldehyde aus erscheint diese Körperklasse zugänglich durch Anlagerung von unterchloriger Säure und Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe.

Die Anlagerung der unterchlorigen Säure an das Acroleindiäthylacetal hat der eine von uns vor Jahren beschrieben¹⁾. Die unterchlorige Säure wurde damals nach Lauch²⁾ aus Chlorkalklösung und Borsäure erhalten. Sonst wird dieselbe allgemein³⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd und Abdestillieren gewonnen⁴⁾. Sehr viel bequemer und ergiebiger ist der unten beschriebene Weg, eine Lösung der freien unterchlorigen Säure durch Einleiten von Chlor in Bicarbonatlösung darzustellen und diese Lösung, die sonst nur noch indifferentes Chlornatrium enthält, unter guter Kühlung der ungesättigten Verbindung zuzugeben.

Das Oxychlorpropionacetal wurde früher⁵⁾ auf Grund seines Verhaltens gegen borsaures Alkali als α -Chlor- β -oxyverbindung ange-

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1799 [1898]. ²⁾ Diese Berichte **18**, 2287 [1885].

³⁾ Reformatzky, Journ. für prakt. Chem., N. F. **40**, 395; vergl. A. Michael u. V. L. Leighton, diese Berichte **39**, 2158 [1906]; ferner L. Henry, Chem. Zentrablatt **1906**, II, 1550; diese Berichte **33**, 3095 [1900].

⁴⁾ J. Sandmeyer hatte zur Darstellung von Äthylhypochlorit zunächst eine Lösung freier unterchloriger Säure aus Chlor und Natronlauge benutzt (diese Berichte **18**, 1767 [1885]). Diese Lösung erwies sich aber, wohl weil hier der Endpunkt der Umsetzung nicht erkennbar ist, von wechselnder Beschaffenheit und so zersetzlich, daß Sandmeyer diesen Weg wieder aufgab (diese Berichte **19**, 857 [1886]).

⁵⁾ Diese Berichte **33**, 2763 [1900].