

425. Per Ekwall und Wilhelm Mylius: Über saure Natriumsalze der Laurinsäure.

(Eingegangen am 9. August 1929.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben die Verfasser über die Herstellung von sauren Natriumsalzen der Palmitinsäure folgender Zusammensetzung: 2 Na.Pl: 1 H.Pl, 1 Na.Pl: 1 H.Pl und 1 Na.Pl: 2 H.Pl berichtet; im folgenden sind nunmehr einige Versuche beschrieben, die den Zweck gehabt haben, ähnliche saure Laurate zu isolieren.

Schon im Jahre 1863 hat A. C. Oudemans²⁾ die Herstellung von sauren Alkallauraten beschrieben. Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung von wäßrigem Alkohol, welche neutrales Laurat und Laurinsäure in äquivalenten Mengen enthielt, hat er beim Abkühlen eine weiße, aus feinen, verfilzten Fäden bestehende Substanz erhalten, die neutrales Laurat und Laurinsäure in demselben Verhältnis wie die Ausgangs-Lösung enthielt, also die Zusammensetzung 1 Na.Laur: 1 H.Laur hatte.

J. W. Mc Bain und M. Eaton³⁾ haben saures Kaliumlaurat, 1 K.Laur: 1 H.Laur, in folgender Weise gewonnen: Aus einer erwärmten Mischung von Benzol, Laurinsäure und Kaliumlaurat krystallisierte beim Abkühlen die eben erwähnte Verbindung aus. Auch wenn eine wäßrige Kaliumlaurat-Lösung mit einer gesättigten Lösung von Laurinsäure in Benzol geschüttelt oder sogar nur überschichtet wurde, entstand dieselbe saure Seife.

Auch T. Malkin⁴⁾ hat saures Kalium- und Natriumlaurat hergestellt, sein Verfahren, sowie die Zusammensetzung seiner sauren Salze ist uns aber leider unbekannt.

Bei der Herstellung der sauren Laurate haben wir, wie bei der Synthese der sauren Palmitate, alkohol. Lösungen benutzt. Da die Löslichkeit der Laurinsäure in absol. Alkohol sehr viel größer als die des neutralen Laurats ist, haben wir ausschließlich wasserhaltigen Alkohol anwenden können (96—80-proz.). Aus diesen Lösungen konnten folgende drei sauren Natriumsalze der Laurinsäure isoliert werden: 2 Na.Laur: 1 H.Laur, 1 Na.Laur: 1 H.Laur und 1 Na.Laur: 2 H.Laur. Die Identität und Reinheit dieser Verbindungen haben wir, wie früher, durch mikroskopische Untersuchung, durch analytische Bestimmung des Natrium- und Fettsäure-Gehaltes, sowie durch Schmelzpunkts-Bestimmungen festzulegen versucht. Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Campher-Methode sind ebenfalls gemacht worden. Die sauren Laurate sind aber bei dem Aufschmelzen in Campher viel weniger beständig als die sauren Palmitate. Nur wenn die größte Vorsicht und Schnelligkeit bei dem Aufschließen beobachtet wird, kann man von der Verbindung

¹⁾ P. Ekwall u. W. Mylius, B. **62**, 1080 [1929].

²⁾ A. C. Oudemans, Journ. prakt. Chem. [1] **89**, 206 [1863].

³⁾ J. W. Mc Bain u. M. Eaton, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2175.

⁴⁾ Nach Angaben von S. H. Piper, Journ. chem. Soc. London **1929**, 235.

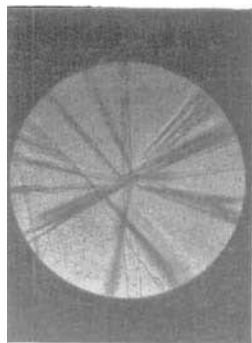


Fig. 1.
2 Na.Laur : 1 H.Laur.

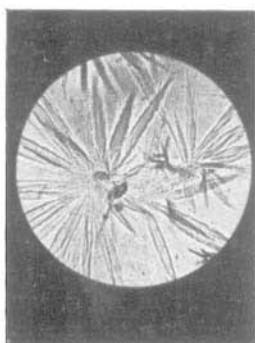


Fig. 2.
2 Na.Laur : 1 H.Laur.

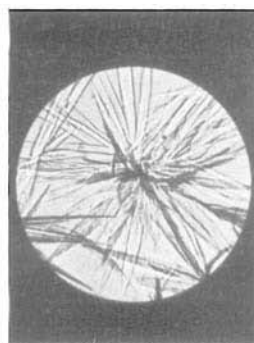


Fig. 3.
2 Na.Laur : 1 H.Laur.



Fig. 4.
1 Na.Laur : 1 H.Laur.

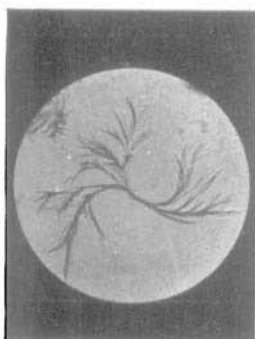


Fig. 5.
1 Na.Laur : 1 H.Laur.

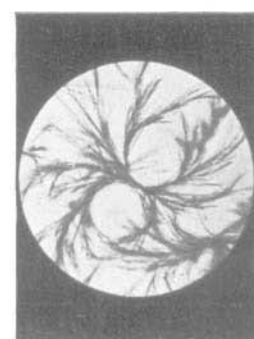


Fig. 6.
1 Na.Laur : 1 H.Laur.



Fig. 7.
1 Na.Laur : 2 H.Laur.



Fig. 8.
1 Na.Laur : 2 H.Laur.



Fig. 9.
1 Na.Laur : 2 H.Laur.

2 Na.Laur : 1 H.Laur eine Campher-Schmelze bereiten, welche die theoretisch zu erwartende Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigt. Bei erneutem Aufschmelzen wird die Schmelze etwas bräunlich und verliert ihre frühere zähe Konsistenz. Gleichzeitig sinkt der Schmelzpunkt. Es tritt also eine Aufspaltung bzw. Zersetzung des sauren Salzes ein. So wurde z. B. in einem Fall nach vorsichtigem Aufschließen in Campher das Molekulargewicht der Verbindung 2 Na.Laur : 1 H.Laur zu 652 gefunden (theoret. 644). Nach dem ersten Umschmelzen war dasselbe auf 584 und nach einem zweiten auf 541 gesunken. Die Verbindungen 1 Na.Laur : 2 H.Laur und 1 Na.Laur : 1 H.Laur können überhaupt nicht in Campher ohne Zersetzung aufgelöst werden. Deren Campher-Schmelzen sind immer bräunlich gefärbt und ganz leicht pulverisierbar. Das Molekulargewicht der ersten Verbindung fiel zu niedrig aus, und bei dem Umschmelzen sank es noch mehr; das Molekulargewicht der letzten Verbindung ist in solchen Schmelzen eigentümlicherweise immer zu hoch gefunden worden und wird beim Umschmelzen immer noch höher.

Die sauren Natriumlaurate krystallisieren in Formen, die denen der entsprechenden Palmitate sehr ähnlich sind. Die Krystalle der Verbindung 1 Na.Laur : 1 H.Laur zeigen dasselbe X-ähnliche Aussehen wie 1 Na.Pl : 1 H.Pl. Die Salze 2 Na.Laur : 1 H.Laur und 1 Na.Laur : 2 H.Laur treten in vielarmigen, stern-ähnlichen Bildungen auf, deren Arme verzweigt oder unverzweigt sind und von dem gemeinsamen Zentrum in allen Richtungen ausstrahlen (vergl. die Abbildungen auf der Tafel links von S. 2687).

Verbindung	Na-Gehalt in %		Molekulargewicht		Schmelzpunkt
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
2 Na.Laur : 1 H.Laur	7.14	7.11	644	640—652	136—138°
1 Na.Laur : 1 H.Laur	5.45	5.44	422	—	118—119°
1 Na.Laur : 2 H.Laur	3.69	3.67	622	—	67—68°

Aus dem Vergleich der Schmelzpunkte von entsprechenden sauren Lauraten und Palmitaten geht hervor, daß der Schmelzpunkt der beiden alkali-reicheren Salze mit sinkendem Molekulargewicht der Fettsäure steigt, der Schmelzpunkt der Verbindung 1 : 2 aber sinkt.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Synthesen haben wir reinste Laurinsäure von Kahlbaum und ein aus dieser mit alkohol. Lauge hergestelltes Natriumlaurat verwendet. Die Herstellung der Ausgangslösungen, sowie das Isolieren und die Untersuchung des Auskrystallisierten ist in der früher beschriebenen Weise ausgeführt worden⁵⁾. Um die Löslichkeit der sauren Laurate bei dem Auswaschen zu verringern, haben wir etwas neutrales Laurat und Laurinsäure in demselben Verhältnis, wie sie in dem Bodenkörper vorkommen, in der Waschflüssigkeit aufgelöst. Die isolierten Substanzen wurden im Vakuum bei 35° getrocknet (Vakuum-Trockenpistole mit kochendem Äthyläther).

An einigen Beispielen seien nunmehr diejenigen Bedingungen erläutert, unter denen wir unsere reinsten sauren Laurate gewonnen haben: 666 mg

⁵⁾ Ekwall u. Mylius, l. c.

Natriumlaurat und 6000 mg Laurinsäure wurden in der Wärme in 61 ccm 96-proz. Alkohol gelöst (1 Äquiv. Na-Salz: 10 Äquiv. Säure). Bei $+16^{\circ}$ schieden sich aus dieser Lösung Krystalle von dem X-ähnlichen Grundtypus aus (Fig. 4, 5, 6). Die Ausbeute war 490 mg. Die Substanz enthielt 5.44% Na und 94.54% Laurinsäure. Sie bestand also aus dem sauren Laurat 1 Na.Laur: 1 H.Laur (theoret. 5.45% Na). Der Schmelzpunkt war $118-119^{\circ}$.

Dieselbe Verbindung bekommt man auch, wenn das Lösungsvolumen etwas vergrößert, die Krystallisations-Temperatur aber etwas erniedrigt wird, ferner, wenn das Verhältnis zwischen dem Natriumlaurat und der Laurinsäure in der Ausgangslösung zugunsten der Säure etwas verschoben wird. Je mehr man jenes Verhältnis in der genannten Richtung verschiebt, desto schwieriger wird es aber, das Salz 1:1 ganz rein zu erhalten. Neben den X-ähnlichen Krystallen erscheinen auch stern-ähnliche Bildungen. Wenn das Verhältnis auf 1:30 gesteigert wird, krystallisiert aus 96-proz. Alkohol nur die letztgenannte Verbindung aus.

444 mg Natriumlaurat und 12000 mg Laurinsäure wurden in der Wärme in 50 ccm 96-proz. Alkohol gelöst. Die bei $+8^{\circ}$ auskrystallisierte Substanz bestand nur aus stern-ähnlichen Krystallen (Fig. 7). Die Ausbeute war 688 mg. Der Na-Gehalt wurde zu 3.67% und der Laurinsäure-Gehalt zu 96.30% gefunden. Die Verbindung 1 Na.Laur: 2 H.Laur enthält theoretisch 3.69% Na. Der Schmelzpunkt war $67-68^{\circ}$.

Dieselbe Verbindung haben wir auch aus 80-proz. Alkohol isoliert: 720 mg Natriumlaurat und 9735 mg Laurinsäure (1 Äquiv. Na-Salz: 15 Äquiv. Laurinsäure) wurden in der Wärme in 45 ccm 80-proz. Alkohol gelöst. Die Krystallbildungen, welche bei $+9.5^{\circ}$ entstanden, waren von dem stern-ähnlichen Typus, hatten aber ein sehr voluminöses Aussehen, weil die von dem gemeinsamen Zentrum ausgehenden Arme dicht mit kurzen Seitenzweigen besetzt waren (Fig. 8 und 9). Ausbeute 672 mg. 3.70% Na und 96.26% Laurinsäure. Schmelzpunkt $67-68^{\circ}$.

Aus Lösungen in 96-proz. Alkohol, die weniger als 9 Äquivalente Laurinsäure auf 1 Äquivalent Natriumlaurat enthielten, krystallisierten Substanzen aus, deren Alkali-Gehalt größer als derjenige der Verbindung 1:1 war. Die mikroskopische Untersuchung hat gezeigt, daß diese Substanzen außer den X-ähnlichen Krystallen, noch solche enthalten, die aus stern-ähnlichen Bildungen mit geraden, wetzstein-förmigen Ausstrahlungen bestehen. Mit sinkendem Fettsäure-Gehalt der Ausgangslösung wird die relative Menge der letztgenannten Krystalle immer größer; in ganz reiner Form ist es uns aber nicht gelungen, sie aus 96-proz. Alkohol zu erhalten. Das gelingt aber, wenn man 80-proz. Alkohol als Lösungsmittel verwendet.

1776 mg Natriumlaurat und 920 mg Laurinsäure (1 Äquiv. neutrales Laurat: 0.65 Äquiv. Laurinsäure) wurden in der Wärme in 39 ccm 80-proz. Alkohol gelöst. Bei $+15^{\circ}$ entstanden ausschließlich Krystalle, welche das oben beschriebene Aussehen hatten (Fig. 1, 2 und 3). Ausbeute 665 mg. Der Na-Gehalt der Substanz war 7.11%, der Fettsäure-Gehalt 92.86%. Ein saures Natriumlaurat der Zusammensetzung 2 Na.Laur: 1 H.Laur würde 7.14% Na enthalten. Der Schmelzpunkt war $136-138^{\circ}$. Das Molekulargewicht wurde zu 640-652 gefunden (theoret. 644).

Bei der Molekulargewichts-Bestimmung wurden 58.0 mg Substanz in 403.1 mg Campher gelöst. Die Schmelzpunkts-Depression wurde zu 9.0° , 9.4° , 8.6° , 9.0° , 9.0° , 8.7° , 9.1° , 9.0° , 9.1° gefunden. Mol.-Gew. = 612-669. Mittelwert: $\Delta T = 8.99^{\circ}$, $M = 640$. — In einem anderen Falle wurden 54.4 mg Substanz in 402.5 mg Campher gelöst: $\Delta T = 8.1^{\circ}$, 8.4° , 8.5° , 8.4° , 8.3° , 8.1° , 8.3° , 8.6° , 8.0° , 8.2° , 8.1° , 8.6° , 8.5° , 8.4° , 8.1° . Mol.-Gew. 629-676. Mittelwert $\Delta T = 8.29^{\circ}$, $M = 652$.

Wenn der Laurinsäure-Gehalt der Lösungen in 80-proz. Alkohol über 0.65 Äquivalente Säure auf jedes Äquivalent Neutralsalz gesteigert wurde, entstand außer der Verbindung 2 : 1 auch mehr oder weniger von der Verbindung 1 : 1. Wenn aber der Laurinsäure-Gehalt das erwähnte Verhältnis nicht erreichte, haben wir es nicht verhindern können, daß die krystallinische saure Seife durch flockiges neutrales Salz verunreinigt wurde.

Physikal.-chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.

426. H. Hock und H. Stuhlmann: Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl (III. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 21. August 1929.)

Unsere früheren Mitteilungen¹⁾ über diesen Gegenstand gründen sich auf die Erkenntnis, daß bei der Einwirkung von Mercurisalzen auf Eisenpentacarbonyl unter geeigneten Bedingungen eine CO-Gruppe oxydativ abgespalten wird unter Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$, Eisentetracarbonylquecksilber, das sich mit einem weiteren Molekül Quecksilbersalz sehr leicht zu den gut krystallisierenden Anlagerungsverbindungen vom Typus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}, \text{HgX}_2$ zu vereinigen vermag. Ob man bei diesen, was uns wahrscheinlich dünkt, die Formulierung als Komplexsalz $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]$, also analog den Ferrocyaniden, vorzunehmen hat, ist noch eine offene Frage, über die wir gelegentlich ausführlicher berichten werden. Gleichzeitig hatten wir auch unter entsprechend gewählten Bedingungen das einfache additive Verhalten zwischen Eisenpentacarbonyl und Quecksilbersalz festgestellt, wodurch die Substitution als eine Folge vorausgegangener Anlagerung erscheint. Neuerdings ist uns die Auffindung einer Reihe weiterer, sehr charakteristischer Additionsverbindungen des Eisenpentacarbonyls gelungen, zu denen man u. a. bei Verwendung von Quecksilberacetat in alkoholischen Lösungen gelangen kann, während nach unseren früheren Mitteilungen (loc. cit.) die Anwendung wäßriger Acetat-Lösung unter Ersatz einer CO-Gruppe durch Quecksilber zu Eisentetracarbonylquecksilber, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$, führt.

Beschreibung der Versuche.

Eisenpentacarbonyl-Quecksilbermethylat.

Löst man 1 Mol. Quecksilberacetat in Methylalkohol und säuert zwecks Beseitigung der entstandenen geringen Trübung mit einigen Tropfen Eisessig an, so fallen nach der darauffolgenden Zugabe von 2 Mol. Pentacarbonyl, das man zweckmäßig in etwas Methylalkohol gelöst anwendet, Krystalle in reichlicher Menge aus, ohne daß hierbei Gasentwicklung beobachtet wird. Anstatt Essigsäure zuzusetzen, kann man das Quecksilberacetat auch in natriumacetat-haltigem Methylalkohol in Lösung bringen und dann das Carbonyl zugeben. Die abfiltrierten, mit Methylalkohol gewaschenen Krystalle bestehen aus makroskopisch goldgelben, glänzenden Blättchen, die,

¹⁾ B. 61, 2097 [1928], 62, 431 [1929].