

### Umsetzung der Triacetyl-3.6-anhydro-glucose mit Bromwasserstoff-Eisessig.

2.88 g des Acetats wurden in 18.3 g Bromwasserstoff-Eisessig gelöst und 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur unter Feuchtigkeits-Ausschluß aufbewahrt. Die Flüssigkeit färbte sich in dieser Zeit intensiv rot. Die Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift von Ohle und Marecek und lieferte nur geringe Mengen eines braunen Sirups, der an feuchter Luft stark rauchte infolge Abgabe von Bromwasserstoff. Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, wurde das locker und fest gebundene Brom bestimmt. Der Sirup wurde daher sofort mit absol. Methylalkohol aufgenommen und mit 2.5 g Silbercarbonat 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Filtrat von den Silbersalzen wurde das fest gebundene Brom in bekannter Weise ermittelt.

I. 0.3225 g AgBr = 17.18 Mol.-% locker gebundenes Brom,

II. 0.0446 g AgBr = 2.38 Mol.-% fest gebundenes Brom.

Diese niedrigen Zahlen lassen, im Verein mit der geringen Ausbeute an Reaktionsprodukten, den Schluß zu, daß der größte Teil desselben beim Ausschütteln der ätherischen Lösung in die wäßrige Schicht übergegangen ist.

### Mutarotation der 3.6-Anhydro-*d*-glucose.

$[\alpha]_D^{20} = +39.67^\circ \rightarrow +30.82^\circ$  (Pyridin absol.;  $c = 2.823$ ). Anfangswert 3 Min. nach dem Auflösen, Endwert nach 10 Min.

## 270. Th. Malkin: Über saure Kalium- und Natriumsalze von normalen Fettsäuren.

[Aus d. Chemical Department d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 22. Mai 1930.)

Bekanntlich liefern Ameisensäure und Essigsäure Molekularverbindungen mit Natrium- und Kalium-formiaten bzw. -acetaten, und von Zeit zu Zeit sind auch ähnliche Molekularverbindungen höherer Fettsäuren beschrieben worden. Die letzteren sollen in verschiedenen Typen wie  $3\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $2\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $\text{NaAc}$ ,  $\text{HAc}$ ;  $\text{NaAc}$ ,  $2\text{HAc}$  ( $\text{Ac} = \text{z. B. } \text{C}_{15}\text{H}_{31}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$ .) bestehen können und sind „saure Seifen“ genannt worden. So erhielten Chevreul<sup>1)</sup> und später Krafft und Stern<sup>2)</sup> durch Verdünnen einer wäßrigen Lösung von Natriumpalmitat krystalline Niederschläge der Zusammensetzung  $3\text{NaPal}$ ,  $\text{HPal}$  und  $\text{NaPal}$ ,  $\text{HPal}$ ; während Oudemann<sup>3)</sup> 1863 ein krystallines saures Kaliumlaurat  $\text{KLaur}$ ,  $\text{HLaur}$  durch Umkrystallisieren äquimolekularer Mengen von Kaliumlaurat und Laurinsäure aus Alkohol herstellte<sup>4)</sup>. Im Jahre 1928<sup>5)</sup> hatte der Verfasser Gelegenheit, eine Reihe „saurer Seifen“ der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Chevreul, Recherches sur les corps gras [1823].

<sup>2)</sup> F. Krafft u. A. Stern, B. 27, 1751 [1894].

<sup>3)</sup> A. C. Oudemann, Journ. prakt. Chem. [1] 89, 206 [1863].

<sup>4)</sup> Dieses Salz wurde auch auf andere Weise von Mc Bain und Eaton, Journ. chem. Soc. London 1928, 2175, erhalten. Mc Bain u. Steward, ibid. 1927, 1392, haben ferner ein krystallinisches saures Kaliumoleat  $\text{KOI}$ ,  $\text{HOI}$ , dargestellt.

<sup>5)</sup> s. S. H. Piper, Journ. chem. Soc. London 1929, 234.



Fig. 1. NaPal, HPal.

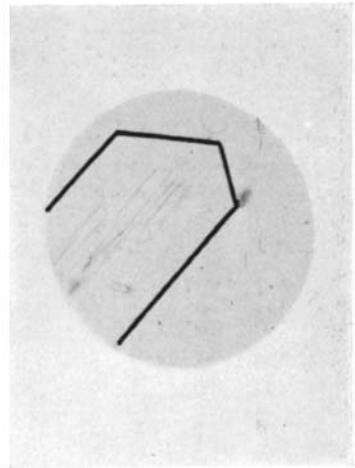


Fig. 1a. NaPal, HPal (Fig. 1  $\times 10$ ).  
(Nach einer Photographie.)

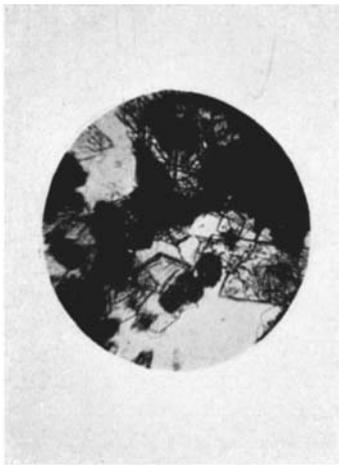


Fig. 2.

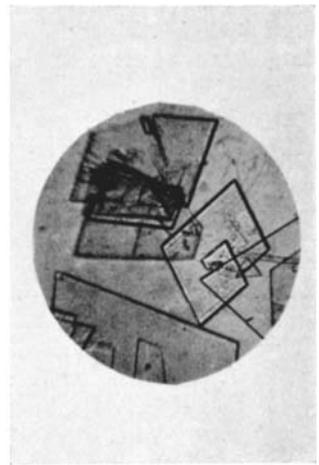


Fig. 3. Palmitinsäure.

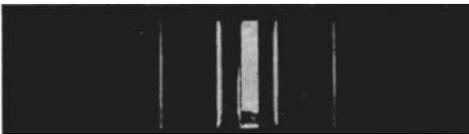


Fig. 4. Röntgen-Bild NaPal, HPal  
3 Stdn. exponiert.

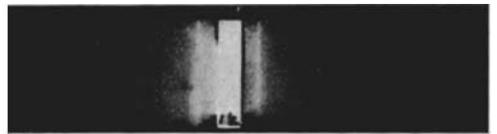
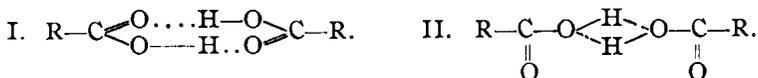


Fig. 5. Röntgen-Bild NaPal, 2HPal (?)  
7 Stdn. exponiert.

MeAc, HAc (Me = K oder Na) herzustellen. Diese wurden in schön krystallinischer Beschaffenheit (Fig. 1, 1a) einfach durch Erkaltenlassen einer halb neutralisierten warmen alkohol. Lösung der Säure mit alkohol. KOH oder NaOH erhalten<sup>6)</sup>.

Die Zusammensetzung dieser Salze wurde durch Titration festgestellt und überzeugend bestätigt durch die schöne röntgenographische Untersuchung von Piper<sup>7)</sup>, deren Resultate in der beigegeführten Tafel wiedergegeben sind.

In Übereinstimmung mit dem bekannten Dimerismus Carboxyl enthaltender Verbindungen zeigen die röntgenographischen Daten, daß die Fettsäuren<sup>8)</sup> sowie ihre neutralen und sauren Salze<sup>9)</sup> in Doppelmolekülen krystallisieren, wobei die Carboxylgruppen nebeneinander stehen, und stützen so die von Pfeiffer (I)<sup>10)</sup> und Hantzsch (II)<sup>11)</sup> angenommene dimolare Formulierung:



Eine Koordination von Wasserstoff mit Keton-Sauerstoff (Pfeiffer) bzw. Hydroxyl-Sauerstoff (Hantzsch) erscheint deshalb gleich wahrscheinlich, weil Carboxylsäuren, trotzdem sie in den meisten Lösungsmitteln dimolekular sind, in ketonischen und alkoholischen Lösungsmitteln monomolekular erscheinen.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden keine Anzeichen für die Existenz noch anderer „saurer Seifen“ in krystallisierter Form bemerkt, wie sie von Ekwall und Mylius<sup>12)</sup> in zwei neueren Veröffentlichungen beschrieben werden. Diese Forscher stellten krystalline Verbindungen der Zusammensetzung 2NaAc, HAc; NaAc, HAc; NaAc, 2HAc (Ac = C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>.CO.O- und C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>.CO.O-) durch Umlösen der Komponenten aus Alkohol<sup>13)</sup> dar. Sie folgerten aus dem krystallographischen Habitus, den scharfen Schmelzpunkten und den Molekulargewichten in Campher (Rast), daß sie es bei ihren Substanzen mit wahren Molekularverbindungen zu tun hätten.

Ein Vergleich von Fig. 1 und 1a mit den uns von Ekwall und Mylius zur Verfügung gestellten Photographien zeigt indessen deutlich, daß ihre Produkte Gemische waren. Überdies ist es im Hinblick auf das anomale osmotische Verhalten von Seifenlösungen sehr unwahrscheinlich, daß die Methode von Rast bei der Bestimmung des Molekulargewichtes solcher Substanzen anwendbar ist. Verfasser hat festgestellt, daß neutrale Seifen keine Depression in Campher bewirken, und daß daher die Werte von Ekwall und Mylius für 2NaPal, HPal und NaPal, HPal ausschließlich durch die Tatsache erklärt werden können, daß nur die Säuren Depressionen bewirken. Die

<sup>6)</sup> Die alkohol. NaOH-Lösung enthielt die geringste, zum Lösen nötige Wassermenge.

<sup>7)</sup> S. H. Piper, loc. cit.

<sup>8)</sup> G. Shearer, Proceed. Roy. Soc. A. 108, 655 [1925]. <sup>9)</sup> S. H. Piper, loc. cit.

<sup>10)</sup> P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen [1922], S. 97.

<sup>11)</sup> Hantzsch, B. 60, 1933 [1927].

<sup>12)</sup> Ekwall u. Wilhelm Mylius, B. 62, 1080, 2687 [1929].

<sup>13)</sup> Nach Ekwall u. Mylius liefert 1 Mol. NaPal + 1 Mol. HPal beim Umkrystallisieren aus Alkohol 2 NaPal, HPal; 1 Mol. NaPal + 9 Mol. HPal liefert NaPal, HPal; 1 Mol. NaPal + 32.5 Mol. HPal lieferten NaPal, 2HPal.

durch ein Gemisch von der Zusammensetzung NaPal, 2HPal bewirkte Depression stimmte mit dieser Erklärung überein und war verschieden von der von Ekwall und Mylius gefundenen.

Zwecks genauerer Untersuchung der Substanz NaPal, 2HPal wurde der Versuch von Ekwall und Mylius (S. 1084) sorgfältig wiederholt unter Verwendung sehr reiner Palmitinsäure. Das Produkt erschien unter dem Mikroskop (Fig. 2) als ein Gemisch, das freie Palmitinsäure enthält (Fig. 3), und die röntgenographische Untersuchung bestätigt dies. Eine homogene krystallinische Substanz dieser Art liefert nach 2 oder 3 Stdn. langer Exposition (Fig. 4) eine wohldefinierte Röntgen-Photographie, während das Produkt nach 7-stdg. Exposition ein äußerst schwaches Bild ergab (Fig. 5). Die schwachen Linien auf dem letzteren entsprechen leicht verzerrten Krystallgittern von Palmitinsäure und saurem Na-Palmitat (NaPal, HPal).

### Beschreibung der Versuche.

Von den bei dieser Untersuchung verwendeten Säuren wurden Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Behensäure durch sorgfältige fraktionierte Destillation der Äthylester<sup>14)</sup> gereinigt. Die übrigen Säuren, mit Ausnahme von Pentadecylsäure, die uns liebenswürdigerweise von Hrn. Prof. Garner überlassen wurde, sind nach den Malonester- und Nitril-Synthesen hergestellt worden. Die Schmelzpunkte und Röntgen-Daten zeigen, daß alle unsere Präparate von großer Reinheit waren<sup>15)</sup>.

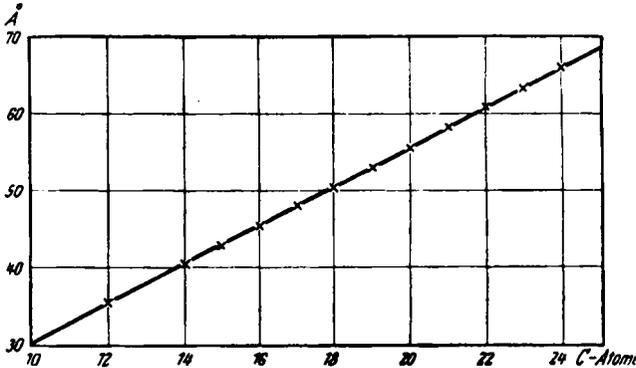
Saures Natriumpalmitat, NaPal, HPal: 0.5 g Palmitinsäure wurde in 30 ccm warmem, neutralem absol. Alkohol gelöst und die zum Neutralisieren der halben Säuremenge theoretisch nötige Menge alkohol. Ätznatrons aus einer Bürette in Form einer 0.1-n. — 0.07-n. Lösung zugesetzt. Die Lösung wurde durch Erwärmen vollständig klar erhalten und dann erkalten gelassen, wobei sich 0.5 g krystallines saures Salz abschied. Das saure Na-Palmitat krystallisiert in kleinen, weißen, glänzenden Flocken, die unter dem Mikroskop als wohldefinierte, lange, schmale Platten erscheinen (Fig. 1). Es scheidet sich aus Alkohol unverändert wieder ab und wird auch bei längerem Aufbewahren an der Luft nicht angegriffen. Die Angabe von Ekwall und Mylius, daß diese Substanz scharf bei 97—98° schmilzt, ist sicher ein Irrtum. Beim Erhitzen im Capillar-Rohr beginnt die Substanz zu erweichen; bei 125° fängt die Flüssigkeit an, zusammenzulaufen, und bei 145° ist die nicht ganz klare Schmelze vollständig flüssig. Dieses Phänomen zeigten sämtliche von mir dargestellte Salze, keines gab scharfe Schmelzpunkte; denn in allen Fällen dissoziierte das Salz zunächst, und die geschmolzene Säure trennte sich dann von dem neutralen Salz.

Die anderen sauren Salze wurden wie oben beschrieben hergestellt; nur muß bei den höheren Säuren etwa die doppelte Menge Alkohol und bei den niederen Säuren etwa die halbe Menge angewandt werden; die Menge des Lösungsmittels ist im übrigen nicht von Bedeutung. Die Präparate waren dem NaPal, HPal im Aussehen und in den Eigenschaften ähnlich und brauchen deshalb nicht besonders beschrieben zu werden.

<sup>14)</sup> s. Fußnote Piper, Malkin u. Austin, Journ. chem. Soc. London 1926, 2312.

<sup>15)</sup> In bezug auf Schmp. und röntgenographische Daten s. F. Francis, S. H. Piper, Th. Malkin, Proceed. Roy. Soc. A. 1930, im Druck.

Zur Darstellung der sauren Kaliumsalze kann man äquimolekulare Mengen der Säure und des neutralen Kaliumsalzes in warmer alkohol. Lösung vermischen und erkalten lassen, doch kann diese Methode nicht bei den Natriumsalzen angewandt werden. Obwohl die Kaliumsalze der höheren Fettsäuren leicht aus Alkohol krystallisieren, fallen die Natriumsalze immer als Gele aus, und es ist deshalb zweifelhaft, ob überhaupt schon ein reines wasser-freies Natriumsalz dieser Art dargestellt worden ist. Der Verfasser schreibt die unbefriedigenden Resultate von Ekwall und Mylius der Verwendung von Natriumsalzen als Ausgangsmaterialien zu.



Figur 1. Saure Kaliumsalze (nach Piper).

Die Krystallgitterabstände wachsen gradlinig mit der Zunahme der Kohlenstoffatome der Säure. Die sauren Natriumsalze zeigen ähnliche Beziehungen.

Die folgende Tabelle gibt die Molekulargewichte der sauren Salze, die durch Titration in warmer alkohol. Lösung mit alkohol. Kali bestimmt wurden, welches unter identischen Bedingungen gegen reine Stearin- und Behensäure eingestellt worden war.

	Säure	angewandte Substanz- Menge	ccm	Log. Nor- malität	gef. Mol.- Gew.	ber. Mol.- Gew.
Saure Kalium- Salze	C <sub>12</sub>	0.3178 g	14.1	0.7134—2	436	438
	C <sub>14</sub>	0.2046 „	8.05	0.7134—2	492	494
	C <sub>16</sub>	0.4671 „	14.2	0.7449—2	547	551
	C <sub>17</sub>	0.1846 „	5.8	0.7449—2	573	579
	C <sub>18</sub>	0.4010 „	11.96	0.7449—2	604	607
	C <sub>20</sub>	0.2393 „	7.0	0.7134—2	662	663
	C <sub>21</sub>	0.1897 „	4.95	0.7449—2	690	691
	C <sub>22</sub>	0.4650 „	12.55	0.7134—2	716	719
Saure Natrium- Salze	C <sub>12</sub>	0.2075 „	9.55	0.7134—2	421	422
	C <sub>16</sub>	0.3666 „	13.2	0.7134—2	537	535
	C <sub>18</sub>	0.3535 „	11.6	0.7134—2	590	591

#### Molekulargewichts-Bestimmungen nach Rast.

In Übereinstimmung mit Ekwall und Mylius habe ich gefunden, daß Palmitinsäure in Campher monomolekular ist. Das neutrale Kaliumpalmitat verursacht keine Schmelzpunkts-Depression, und bei der

sauren Seife entspricht der Wert annähernd der durch die Säure allein verursachten Depression. Es ist indessen klar, daß die kolloide Natur der Lösung die Resultate unsicher macht.

Palmitinsäure: 0.0133 g in 0.1353 g Campher (Schmp. 78.3°,  $\Delta = 16$ ). Depressionen 15.9, 15.8, 16.0; Mittel: 15.9 = Mol.-Gew. 247, ber. 256.

Saures Natriumpalmitat: 0.0139 g in 0.2025 g Campher: Depressionen 4.3, 4.7, 4.3, 4.7, 4.2, 5.1, 5.0, 4.7; Mittel: 4.6 = Mol.-Gew. 597, ber. 535.

2HPal, NaPal: 0.0135 g NaPal, HPal + 0.0065 g HPal in 0.2091 g Campher: Depressionen 8.3, 8.3, 8.3 = Mol.-Gew. 477.4. Ekwall u. Mylius erhielten ein Mol.-Gew. von 790.

Kaliumpalmitat (Natriumpalmitat konnte nicht angewandt werden wegen der oben erwähnten unangenehmen Eigenschaften): 0.0151 g in 0.2802 g Campher (Schmp. 78.3°): Schmp. 78.3, 78.4, 78.4°. Die Gegenwart der Seife verursacht mithin eine sehr geringe Erhöhung des Schmp.

### Versuch zur Darstellung von NaPal, 2HPal.

Der Versuch von Ekwall und Mylius<sup>16)</sup> wurde wiederholt, und die von den Autoren in bezug auf Konzentration und Temperatur gegebenen Vorschriften genauest befolgt. Als einzige Abweichung von ihrem Verfahren wurde der genaue Anteil an Säure in situ mit alkohol. NaOH neutralisiert wobei die Konzentration des Alkohols passend gewählt wurde.

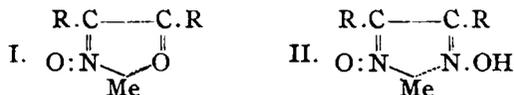
Fig. 2 ist eine Mikrophotographie des entstandenen Produktes, das unter Anwendung der K  $\alpha$ -Strahlen des Eisens und des Müllerschen Spektrographen der röntgenographischen Untersuchung unterworfen wurde. Anstatt des gewöhnlichen Bild-Typus, der viele Reflexionslinien aufweist (Fig. 4), erschienen nur ein paar schwache Linien, die den Gitterabständen 43.2, 40.1 und 36.2 Å entsprachen. Die Gitterabstände für Palmitinsäure sind 41.0 bzw. 35.6 Å<sup>17)</sup> und für saures Natriumpalmitat 46.05 Å<sup>18)</sup>.

Der Verfasser spricht Hrn. S. H. Piper seinen Dank aus für die gütige Unterweisung in der erforderlichen röntgenographischen Technik. Ein Teil der Kosten dieser Untersuchung wurde aus einer Unterstützung seitens der University Colston Research Society bestritten.

## 271. Paul Pfeiffer: Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels.

(Eingegangen am 7. Juni 1930.)

Nachdem die Konstitution der inneren Komplexsalze der 1,2-Diketone-monoxime im Sinne der Formel I aufgeklärt worden war<sup>1)</sup>, lag die Annahme



<sup>16)</sup> Ekwall u. Mylius, l. c. 1084.

<sup>17)</sup> Piper, Malkin u. Austin, l. c.

<sup>18)</sup> S. H. Piper, l. c.

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. **61**, 103 [1928]; P. Pfeiffer u. H. Buchholz, Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 133 [1930]; siehe hierzu auch die Arbeit von E. Thilo u. K. Friedrich, B. **62**, 2990 [1929].