

Neben der chemischen Konstitution, der statischen Gestalt, des Moleküls, spielt gerade bei den Hochmolekularen in ganz entscheidendem Maße die physikalische Gestalt, wie es G. V. Schulz nennt, bzw. noch treffender, die dynamische Gestalt, eine entscheidende Rolle. Hier können zur Erforschung der dynamischen Gestalt gelegentlich schon bekannte ältere Methoden eingesetzt werden. Beispielhafte Untersuchungen hierfür sind die Ermittlung der geldrollenförmigen Gestalt der reversiblen Polymerisate der Pseudoisocyanine mittels der Lichtabsorption, die Erforschung der Zusammenhänge von Viskosität und Konstitution, die Dialyse oder eine neue Methode, wie die Elektronenmikroskopie. Da es sich um die Ermittlung der dynamischen Gestalt handelt, die wohl nur im statistischen Mittel erfaßt werden kann, wird auch der Film, insbes. der elektronenmikroskopische Film, erfolgreich eingesetzt werden können. Es ist denkbar, daß die dynamische Gestalt auch für die Erforschung des Eiweißproblems eine wesentliche Rolle spielen kann, wofür sich auch die neueren Untersuchungen und Anschauungen von Linus Pauling heranziehen lassen. Wenn

schließlich die dynamische Gestalt eine Rolle für das Eiweißproblem spielen kann, wird sie dies auch für das Problem der Biokatalysatoren tun, womit wir schließlich wieder an den Ausgangspunkt der Entwicklung der organischen Chemie, zur lebensnahen Synthese echter organischer Verbindungen zurückkehren. Wie dem auch sei, aus den Ergebnissen Staudingers und seiner Schule folgt mit Sicherheit die Bedeutung der Gestalt für viele Eigenschaften, z. B. der mechanischen, der Makromoleküle, auch der synthetisch hergestellten, womit die Kunststoffe ebenfalls in den Kreis dieser Betrachtung hereinbezogen werden. Für diese Forschungen wird man alle bekannten physikalischen und chemischen Methoden heranziehen, selbstverständlich auch neue erfinden müssen. Die Sicherheit der Ergebnisse hängt aber entscheidend von der Sicherheit in der Anwendbarkeit physikalisch-chemischer Methoden und von der kritischen Betrachtung ihrer Grundlagen ab. Unter Berücksichtigung aller dieser Tatsachen wird man neben der statischen auch die dynamische Gestalt der Moleküle erforschen können, also im weitesten Sinne die Konstitution.

Eing. 29. April 1943. [A. 16.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Beitrag zur Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen

#### Ein Verfahren zur Bestimmung des Fettsäure- und Basenanteiles (Amid-Zahl)

Von Dr. SIGURD OLSEN, Göttingen

Nachdem in neuerer Zeit N-substituierte Fettsäureamide als Emulgatoren, Netzmittel usw. technische Verwendung gefunden haben, dürfte die Frage der Analyse derartiger Produkte von allgemeinem Interesse sein. Bei der Analyse von Fettsäureamid-Verbindungen treten erfahrungsgemäß Schwierigkeiten auf, indem sich diese Substanzen durch Kochen mit 2 n-Mineral säuren oder Rückflußerhitzen mit  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Kalilauge sehr schwer vollständig spalten lassen. Die unvollständige Spaltung durch  $\frac{1}{2}$  alkoholische Kalilauge hat zur Folge, daß man die übliche Methode der Verseifungszahl-Bestimmung nicht ohne weiteres auf Fettsäureamid-Verbindungen übertragen darf. Doch mehr noch aus einem anderen Grunde<sup>1)</sup> kann die bisherige Methode auf die vorliegende Klasse von Verbindungen keine Anwendung finden. Verseift man z. B. Ölsäureäthanolamid (N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-ölsäureamid) nach der üblichen Methode mit  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Kalilauge, so wird man — ganz abgesehen von der unvollständigen Verseifung — beim Zurücktiteren mit Salzsäure gegen Phenolphthalein einen Alkali-Verbrauch nicht feststellen können, da bei der Spaltung für jedes verbrauchte Molekül KOH ein Molekül Äthanolamin frei wird, das sich ebenfalls gegen Phenolphthalein titrieren läßt. Man findet folglich für das Ölsäureäthanolamid die Verseifungszahl Null, der praktische Bedeutung nicht zukommt, da sie die tatsächlich vorliegende verseifbare Substanz nicht anzeigt. Sie kann in diesem Falle nur als „scheinbare“ Verseifungszahl angesprochen werden im Gegensatz zu derjenigen, die den wirklichen Verbrauch an Kalilauge ausdrückt und daher der ersteren als „Verseifungszahl der Fettsäureamid-Verbindung“ oder kurz als Amid-Zahl gegenübergestellt werden soll. Die Amid-Zahl gibt also an, wieviel mg Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g Substanz enthaltenen Fettsäureamid-Verbindungen nötig sind.

Durch eine Reihe von Versuchen konnte nun festgestellt werden, daß sich N-substituierte Fettsäureamide, z. B. Ölsäureäthanolamid, Laurinsäureäthanolamid, Acetanilid, Acetoluidid usw., alkalisch vollständig verseifen lassen, wenn die Verseifung bei höherer Temperatur vorgenommen wird. Diese Bedingung läßt sich leicht erfüllen, indem man das Produkt etwa 6 h unter Rückflußkühlung mit n-äthylenglykolischer Kalilauge zum Sieden erhitzt.

Im Falle des Ölsäureäthanolamids sind dann im Verseifungsgemisch äquivalente Mengen ölsäures Kalium und Äthanolamin neben dem Überschuß an freiem KOH vorhanden. Wählt man nun einen Indicator, der diese drei Komponenten gleichzeitig anzeigt, z. B. Bromphenolblau oder Methylorange, so erhält man beim „Zurücktiteren“ mit n-Salzsäure die Summe aus Seifenalkali, nicht verbrauchtem freiem Alkali und in Freiheit gesetztem Äthanolamin in cm<sup>3</sup> n-Lösung. Mit anderen Worten: Man be-

stimmt den Alkalitätszuwachs, den das Verseifungsgemisch durch die in Freiheit gesetzte Base erfährt.

Ein Gemisch aus reinem Ölsäureäthanolamid und reinem Ölsäureäthylester kann nach folgender Überlegung analysiert werden:

Man verseift zunächst in üblicher Weise mit  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Kalilauge und findet bei der Titration gegen Phenolphthalein für das Ölsäureäthanolamid die (scheinbare) Verseifungszahl Null.

Ölsäureäthylester aber wird vollständig gespalten, und man erhält dessen richtige Verseifungszahl. Ergibt das Gemisch eine Verseifungszahl, so ist diese also nur auf die Anwesenheit des Esters zurückzuführen, dessen Menge sie genau ausdrückt (Ester-Zahl!).

Bei der Verseifung mit n-äthylenglykolischer Kalilauge und Titration gegen Bromphenolblau oder Methylorange dagegen findet man für das Ölsäureäthanolamid dessen richtige Verseifungszahl und für den Ölsäureäthylester die (scheinbare) Verseifungszahl Null, da bei seiner Verseifung keine titrierbare Base (sondern nur Alkohol!) frei wird. Ergibt das Gemisch in diesem Falle eine Verseifungszahl, so ist diese nur auf die Anwesenheit der Amid-Verbindung zurückzuführen, deren Menge durch sie genau bestimmt ist (Amid-Zahl!).

Die erste Methode bestimmt also indirekt die Fettsäure des Esters oder direkt die Alkalitätsabnahme, die zweite bestimmt direkt die Base der Fettsäureamid-Verbindung oder direkt die Alkalitätszunahme. Beide Methoden stellen Verseifungen dar, und die mit ihrer Hilfe gewonnenen Ergebnisse hätten in beiden Fällen Anspruch auf die Benennung „Verseifungszahl“. Um aber Irrtümer zu vermeiden, erscheint es zweckmäßig, eine begriffliche Unterscheidung nach folgenden Gesichtspunkten vorzunehmen:

Nach der ersten, bisher üblichen „Phenolphthalein“-Methode werden Ester, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Fettsäuren, Mineralsäuren) analysiert. Der Gesamtverbrauch an Kalilauge, ausgedrückt in mg KOH je g Substanz, wird schlechthin als Verseifungszahl bezeichnet. Die von dem Gesamtverbrauch anteilig zur Spaltung des Esters benötigte Menge KOH wird aus der Verseifungszahl, gegebenenfalls durch Abziehen der Säurezahl, berechnet und als Esterzahl bezeichnet. Es liegt daher nahe, dieses Verfahren nach seinem wesentlichsten Merkmal als Ester-Methode oder Phenolphthalein-Methode zu bezeichnen. Man würde dann nicht mehr schlechthin Verseifungszahl, sondern „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ zu sagen haben.

Nach der zweiten Methode, die auf Bestimmung des Alkalitätszuwachses beruht, werden weder Ester noch freie Fettsäuren, sondern nur Fettsäureamid-Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen, nach der gleichen Methode verseif- und/oder titrierbaren Substanzen (z. B. freie Basen oder deren Salze) angezeigt. Der Gesamtalkalitätszuwachs, ausgedrückt in mg KOH

<sup>1)</sup> Vgl. Hoeflake u. Schejffer, Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 51, 673 [1932].

Tabelle 1. Gemische verschiedener Zusammensetzung aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester (V.Z. 166, S.Z. 2,6).

| Nr. | Einwaage in g          |                         |                     | Unter Rückflußkühlung<br>verseift mit                   | Dauer der<br>Verseifung | Indicator                                     | In cm <sup>3</sup> n-Lösung        |       |                                     |      | Verseifungszahl |       | Amid-Zahl |      |
|-----|------------------------|-------------------------|---------------------|---|-------------------------|---|------------------------------------|-------|-------------------------------------|------|-----------------|-------|-----------|------|
|     | Ölsäure-<br>butylester | Ölsäure-<br>äthanolamid | Gesamt-<br>einwaage |   |                         |   | Alkaliverbrauch<br>Phenolphthalein |       | Alkalitätszuwachs<br>Bromphenolblau |      |                 |       |           |      |
|     |                        |                         |                     |   |                         |   | Theor.                             | Gef.  | Theor.                              | Gef. | Theor.          | Gef.  | Theor.    | Gef. |
| 1   | 1,3538                 | 1,2768                  | 2,6306              | 50 cm <sup>3</sup><br>n-äthylen-<br>glykolischer<br>KOH | 6                       | Phenol-<br>phthalein<br>+ Brom-<br>phenolblau | 4,01                               | 3,95  | 3,92                                | 4,03 | 85,4            | 84,3  | 83,7      | 86,0 |
| 2   | 1,1892                 | 1,4440                  | 2,6332              |   | 6                       |   | 3,52                               | 3,55  | 4,44                                | 4,47 | 75,0            | 75,7  | 94,6      | 95,3 |
| 3   | 2,7019                 | 1,3479                  | 4,0498              |   | 6                       |   | 7,99                               | 7,88  | 4,15                                | 4,18 | 110,8           | 109,2 | 57,4      | 57,9 |
| 4   | 3,8421                 | 2,6770                  | 6,5191              |   | 6                       |   | 11,37                              | 11,20 | 8,23                                | 8,10 | 97,8            | 96,4  | 70,8      | 69,7 |
| 5   | 2,3232                 | 2,8004                  | 5,1236              | 50 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ al-<br>kohol. KOH      | 6                       | Phenol-<br>phthalein                          | 6,87                               | 6,60  | 8,61                                | 8,63 | 75,3            | 72,3  | 94,3      | 94,5 |
| 6   | 4,3023                 | 2,4290                  | 6,7313              |   | 1                       |   | 12,73                              | 12,94 | —                                   | —    | 106,1           | 107,9 | —         | —    |
| 7   | 2,7534                 | 2,7070                  | 5,4604              |   | 1                       |   | 8,15                               | 8,29  | —                                   | —    | 83,7            | 85,2  | —         | —    |

je g Substanz, würde formell der „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ entsprechen und wäre aus Analogiegründen als „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ zu bezeichnen. Aus dieser Größe errechnet sich dann, gegebenenfalls durch Abziehen der „Basenzahl“ (negative Säurezahl!), die Amid-Zahl, d. h. die Menge KOH in mg, die anteilig zur Spaltung der Fettsäureamid-Verbindung nötig war. Die Amid-Zahl entspricht formell der Ester-Zahl, was sich auch in ihrer Definition zu erkennen gibt. Im Falle von Gemischen aus Fettsäureamid-Verbindungen und Fettsäureestern ist es angebracht, zwei weitere Begriffe einzuführen, nämlich:

die effektive Verseifungszahl, worunter man die Summe aus den Verseifungszahlen nach der Ester- und der Amid-Methode zu verstehen hat, und

die effektive Spaltungszahl, welche die Summe aus Ester-Zahl und Amid-Zahl angeben soll.

Bei Gemischen aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäureester kann man demzufolge so verfahren, daß man in einem Versuch die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ und in einem zweiten Versuch die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ bestimmt. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, lassen sich gelegentlich beide Methoden miteinander in der Weise kombinieren, daß man in dem äthylenglykolysern Verseifungsgemisch im gleichen Ansatz zunächst gegen Phenolphthalein die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ und nach Zusatz von z. B. Bromphenolblau im Anschluß die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ ermittelt; durch diese Kombination wird das ganze Verfahren überaus einfach.

Anwendbarkeit der Methode. Mit ihrer Hilfe müssen sich theoretisch alle diejenigen Verbindungen analysieren lassen, bei deren alkalischer Verseifung eine titrierbare Base in Freiheit gesetzt wird. Ist die letztere leicht flüchtig, z. B. Ammoniak aus nicht substituierten Fettsäureamiden oder Methylamin (Kp. —6°), Dimethylamin (Kp. +8°) usw. aus den entsprechenden substituierten Fettsäureamiden, so könnte man in der Weise vorgehen, daß man die bei der alkalischen Spaltung flüchtige bzw. abdestillierende Base durch ein bekanntes Volumen n-Säure absorbiert und für sich durch Titration ermittelt<sup>9)</sup>. Den bei der Titration anzuwendenden Indicator wähle man nach bekannten Gesichtspunkten (Umschlagsgebiet!), dem Dissoziationsgrad der freiwerdenden Base entsprechend. Gegebenenfalls stelle man einen geeigneten Indicator für die zu erwartende Base im Reagensglasversuch fest. Bei gefärbten Verseifungsgemischen ist außerdem darauf zu achten, daß der Farbumschlag des gewählten Indicators gut erkennbar ist. Es ist bemerkenswert, daß sich das Verfahren der Titration des Alkalitätszuwachses auch in solchen Fällen anwenden lassen müßte, wo N-substituierte Fettsäureamide im Gemisch mit anderen indifferenten Substanzen vorliegen, wie es bei technischen Produkten wohl zuweilen zutrifft. Die Methode erscheint ferner geeignet, bei Konstitutionsaufklärungen herangezogen zu werden. Gerade bei der Umsetzung von Fettsäuren mit Alkylolbasen (z. B. Äthanolamin) ist die Frage von Bedeutung, ob die Acylierung in der Amino-Gruppe (Amid-Bildung!) oder in der Oxy-Gruppe (Ester-Bildung!) erfolgt ist, oder inwieweit beide Reaktionen nebeneinander verlaufen (Amid-ester-Bildung!).

In speziellen Fällen könnte es angezeigt sein, die Bestimmung der Amid-Zahl im Zusammenhang mit der gravimetrischen Fettsäure-Bestimmung anzuwenden, etwa in diesem Sinne: Gravimetrisch bestimmte Gesamtfettsäure minus volumetrisch ermittelte „Amid-Fettsäure“ gleich „Ester-Fettsäure“. Da die Fettsäureamid-Verbindungen durch alkalischen Aufschluß bei höheren Temperaturen, wie bereits zum Ausdruck

gebracht, vollständig gespalten werden, kann man die Gesamtfettsäure aus den Titrationsflüssigkeiten durch Ansäuern in reiner Form abscheiden und nach Extraktion in üblicher Weise zur Wägung bringen. Die so gewonnene Fettsäure erwies sich bei der Probe nach *Lassaigne* als praktisch frei von Stickstoff, was auch insofern von Bedeutung ist, als man die in dieser Weise abgeschiedenen Fettsäuren zur Bestimmung der übrigen Kennzahlen verwenden kann.

Recht interessant sind auch die Versuche mit Thymolblau als Indicator. Auf Grund seiner beiden Umschlagsgebiete bei  $p_H$  8,0—9,6 und  $p_H$  1,2—2,8 war es möglich, durch die Farbumschläge Blau-Gelb und Gelb-Rot das an Fettsäure gebundene Alkali und den Alkalitätszuwachs mit einem Indicator im gleichen Ansatz zu bestimmen. Beide Werte zeigen im Falle des Acetanilids und o-Acettoluidids befriedigende Übereinstimmung. Da äthylenglykolyser Kali im Laufe der Zeit zu Verfärbungen neigt, welche das Erkennen des Farbumschlags bei der Titration beeinträchtigen, ist es ratsam, nur frisch bereitete Lösungen zu benutzen.

Außer n-äthylenglykolyser Kalilauge lassen sich selbstverständlich auch andere alkalische Verseifungsmittel, wie propylenglykolyser Kali o. ä., verwenden.

Zur Untersuchung gelangten folgende Produkte: Ölsäureäthanolamid, Acetanilid, o-Acet-toluidid, ein Gemisch aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester und ein Gemisch aus Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“. Die Versuche werden nachstehend beschrieben. Leider mußte auf Grund des gegenwärtig herrschenden Platzmangels darauf verzichtet werden, die von den einzelnen Produkten gewonnenen Versuchsreihen sämtlich in Tabellenform wiederzugeben. Die wenigen Zahlen der Tabelle 1 zeigen aber, daß sich die ermittelten Parallelwerte untereinander und mit der Theorie in guter Übereinstimmung befinden.

## Versuchsteil.

### I. Darstellung des Ölsäureäthanolamids.

200 g Ölsäure (V.Z. 198, S.Z. 196, J.Z. 94, Kp. 213—214°) wurden mit 130 g Äthanolamin (Fabrikat M. A. P. C. I., Paris) vermischt, wobei beträchtliche Selbst-erwärmung erfolgte, und unter mechanischem Rühren im Ölbad 1 h auf 160° und 1 h auf 200° erhitzt. Am nächsten Tage war das Reaktionsgemisch kristallinisiert. Die Substanz wurde wiederholt aus mittelsiedendem Benzin umkristallisiert, bis sie vollkommen farblos war und einen Schmelzpunkt von ~62° aufwies.

Ber.: C 73,78; H 12,08; N 4,31.  
Gef.: C 74,12, 74,04; H 12,04, 11,96; N 4,42, 4,43.  
(Scheinbare) V.Z. 0 (Theorie 0), OH-Z. 171 (Theorie 172,5).

### II. Verseifung von Ölsäureäthanolamid mit n-äthylenglykolyser Kalilauge.

2,0004 g Ölsäureäthanolamid (M. G. 325,31) wurden mit 50 cm<sup>3</sup> n-äthylenglykolyser Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die Kühler wurden mit je 25 cm<sup>3</sup> dest. Wasser nachgespült. Nun wurden zum Verseifungsgemisch 30 cm<sup>3</sup> Äther hinzugefügt und beide Versuche gegen Bromphenolblau mit  $\frac{1}{2}$  N-Salzsäure titriert.

|                        |  |
|------------------------|--|
| Verbrauch Hauptversuch | 112,35 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ HCl   |
| Verbrauch Blindversuch | 100,05 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ HCl   |
| Alkalitätszuwachs      | 12,30 cm <sup>3</sup> $\frac{1}{2}$ Lösung |

Wir schließen daraus, daß zur Verseifung von 2,0004 g Ölsäureäthanolamid 12,30 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  N-Kalilauge verbraucht wurden, und errechnen die Amid-Zahl gemäß Definition:

$$\text{Amid-Zahl} = \frac{12,30 \cdot 56 \cdot 110}{2000 \cdot 2,0004} = 172,5 \text{ (Theorie 172,5)}$$

Wir folgern weiter: Bei der Verseifung von 2,0004 g Ölsäureäthanolamid wurden frei 12,30 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  N-Äthanolamin und die äquivalente Menge ölsaures Kalium. Hieraus berechnen wir die Mengen Äthanolamin (M. G. 61,06) und Ölsäure (M. G. 282,27), die in 2,0004 g Ölsäureäthanolamid kondensiert (—H<sub>2</sub>O) waren:

$$12,30 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ Äthanolamin} = \frac{12,30 \cdot 61,06}{2000} = 0,376 \text{ g Äthanolamin}$$

$$12,30 \text{ cm}^3 \frac{1}{2} \text{ Ölsäure} = \frac{12,30 \cdot 282,27}{2000} = 1,736 \text{ g Ölsäure}$$

### III. Verseifung von Acetanilid mit n-äthylenglykolyser Kalilauge.

2,4656 g Acetanilid (nicht ganz analysenrein!) (Theor. M. G. 135,08) wurden mit 50 cm<sup>3</sup> n-äthylenglykolyser Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm<sup>3</sup> dest. Wasser nachgespült und beide Ansätze mit N-Salzsäure gegen Thymolblau 1. auf den Farbumschlag Blau-Gelb und 2. auf den Farbumschlag Gelb-Rot titriert:

<sup>9)</sup> Vgl. hierzu E. Reid, Amer. chem. J. 21, 281 [1899]; Pucher, Vickery u. Leavenworth, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 152 [1935].

|   |                                |
|---|--------------------------------|
| Verbrauch Blindversuch (Blau-Gelb).....                               | 49,32 cm <sup>3</sup> n-HCl    |
| — Verbrauch Hauptversuch (Blau-Gelb).....                             | 31,05 cm <sup>3</sup> n-HCl    |
| an Essigsäure gebundenes Alkali (Alkali-Verbrauch) ..                 | 18,27 cm <sup>3</sup> n-KOH    |
| Verbrauch Hauptversuch (Gelb-Rot) .....                               | 68,92 cm <sup>3</sup> n-HCl    |
| — Verbrauch Blindversuch (Gelb-Rot).....                              | 50,82 cm <sup>3</sup> n-HCl    |
| in Freiheit gesetztes Äthanolamin (Alkalitäts-Zuwachs)                | 18,10 cm <sup>3</sup> n-Lösung |
| Amid-Zahl = $\frac{18,10 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,4656}$             | = 411,9 (Theorie 415,4)        |
| 18,10 cm <sup>3</sup> n-Anilin = $\frac{18,10 \cdot 93,06}{1000}$     | = 1,685 g Anilin               |
| 18,10 cm <sup>3</sup> n-Essigsäure = $\frac{18,10 \cdot 60,03}{1000}$ | = 1,088 g Essigsäure           |

#### IV. Verseifung eines Gemisches aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester mit n-äthylenglykolischer Kalilauge.

1,4440 g Ölsäureäthanolamid  
+ 1,1892 g Ölsäurebutylester (V.Z. 166, S.Z. 2,6, J.Z. 68,9, OH.Z. 0)  
2,6332 g Gemisch

wurden mit 50 cm<sup>3</sup> n-äthylenglykolischer Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 6 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm<sup>3</sup> dest. Wasser nachgespült und beide Ansätze mit n-Salzsäure zunächst gegen Phenolphthalein (reichlich Indikatorzusatz!) titriert. Beim Hauptversuch erkennt man den Endpunkt im Endstadium am besten daran, daß der auf der Titrationsflüssigkeit schwimmende weiße Schaum auf weiteren Zusatz eines Tropfens Phenolphthalein-Lösung nicht mehr gerötet wird. Nun wurden zu beiden Versuchen 10 Tropfen Bromphenolblau-Lösung hinzugefügt und zuerst der Blindversuch, dann der Hauptversuch — letzterer unter Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> Äther — auf Gelbgrün titriert. Der Blindversuch dient dabei als Vergleichslösung.

|  |   |
|--|---|
| Verbrauch Hauptversuch Bromphenolblau .....    | 53,62 cm <sup>3</sup> n-HCl             |
| — Verbrauch Blindversuch Bromphenolblau .....  | 49,15 cm <sup>3</sup> n-HCl             |
| Alkalitäts-Zuwachs .....                       | 4,47 cm <sup>3</sup> n-Lösung           |
|  | (Theorie 4,44 cm <sup>3</sup> n-Lösung) |
| Verbrauch Blindversuch Phenolphthalein .....   | 48,13 cm <sup>3</sup> n-HCl             |
| — Verbrauch Hauptversuch Phenolphthalein ..... | 44,58 cm <sup>3</sup> n-HCl             |
| Seifenalkali nach der „Ester-Methode“ .....    | 3,55 cm <sup>3</sup> n-KOH              |
|  | (Theorie 3,52 cm <sup>3</sup> n-KOH)    |

Amid-Zahl =  $\frac{4,47 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,6332}$  = 95,3 (Theorie 94,6)

4,47 cm<sup>3</sup> n-Äthanolamin =  $\frac{4,47 \cdot 325,31}{1000}$  = 1,454 g Ölsäureäthanolamid

Aus dem bei der Phenolphthalein-Titration gefundenen Seifenalkali berechnen wir die „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“:

Verseifungszahl =  $\frac{3,55 \cdot 56110}{1000 \cdot 2,6332}$  = 75,7 (Theorie 75,0)

Da die Säurezahl des Gemisches 1,2 ist, errechnet sich die Ester-Zahl gemäß: E.Z. = V.Z. — S.Z. = 75,7 — 1,2 = 74,5

Ester-Zahl = 74,5 (Theorie 73,8)

Das zu untersuchende Gemisch enthält außer dem Ölsäureäthanolamid keine durch die Amid-Methode analysierbaren Substanzen. Daher sind in diesem Falle die „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ und die Amid-Zahl zahlenmäßig gleich.

Daraus folgt gemäß der Gleichung: Effektive Verseifungszahl (V.Z.<sub>eff.</sub>) = „Verseifungszahl nach der Ester-Methode“ (V.Z.) + „Verseifungszahl nach der Amid-Methode“ (A.Z.)

V.Z.<sub>eff.</sub> = V.Z. + A.Z. = 75,7 + 95,3 = 171,0 (Theorie 169,8)

Effektive Spaltungszahl (Sp.Z.<sub>eff.</sub>) = Ester-Zahl (E.Z.) + Amid-Zahl (A.Z.)

Sp.Z.<sub>eff.</sub> = E.Z. + A.Z. = 74,5 + 95,3 = 169,8 (Theorie 168,6)

#### V. Verseifung eines Gemisches aus Ölsäureäthanolamid und Ölsäurebutylester mit $\frac{1}{2}$ alkoholischer Kalilauge.

Zur Untersuchung gelangte ein Gemisch aus 28,2% Ölsäureäthanolamid und 71,8% Ölsäurebutylester (S.Z. 2,6, V.Z. 166, OH.Z. 0, J.Z. 68,9). E I = 5,8803 g, E II = 5,7642 g Substanz wurden mit 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{2}$  alkoholischer Kalilauge gleichzeitig mit einem Blindversuch 1 h unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, die Kühler mit je 25 cm<sup>3</sup> neutralem Alkohol nachgespült und die Versuche mit n-HCl gegen Phenolphthalein titriert:

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| Verbrauch Blindversuch .....  | 24,88 cm <sup>3</sup> n-HCl |
| — Verbrauch Hauptversuch E I .....  | 12,36 cm <sup>3</sup> n-HCl |
| Verbrauch .....   | 12,52 cm <sup>3</sup> n-KOH |
| Verbrauch Blindversuch .....  | 24,88 cm <sup>3</sup> n-HCl |
| — Verbrauch Hauptversuch E II .....   | 12,60 cm <sup>3</sup> n-HCl |
| Verbrauch .....   | 12,28 cm <sup>3</sup> n-KOH |
| Verseifungszahl Hauptversuch E I = $\frac{12,52 \cdot 56110}{1000 \cdot 5,8803}$  | = 119,5                     |
| Verseifungszahl Hauptversuch E II = $\frac{12,28 \cdot 56110}{1000 \cdot 5,7642}$ | = 119,5 (Theorie 119,2)     |

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft

Diskussionstagung am 26. u. 27. März 1943 in Frankfurt a. M.

zum Thema

#### Grundlagen und Methodik physikalisch-chemischer Konstitutionsbestimmungen

Nach einer Begrüßung des Gauamtsleiters für Technik, Dr. Kränzlein, Höchst, eröffnete der Vorsitzende, Prof. Dr. Thießen, Berlin-Dahlem, die von der Arbeitsgemeinschaft „Physikalisch-chemische Konstitutionsbestimmungen“ veranstaltete und von Prof. Dr. E. Müller, Frankfurt a. M., vorbereitete Diskussions-tagung und verkündete u. a. die Verleihung eines Stipendiums von 1500 RM. aus dem Rudolf-Schenk-Fonds der Deutschen Bunsen-Gesellschaft an Doz. Dr. K. Schäfer, Physikal.-chem. Inst. Göttingen.

Anschließend hielt den Einführungsvortrag Prof. Dr. E. Müller, Frankfurt a. M., *Die Entwicklung des Konstitutionsbegriffes*<sup>1a)</sup>.

Zum Thema „Lichtabsorption und Konstitution“ gab Prof. G. Scheibe, München, eine Zusammenfassung, [der ein eigenes Referat sowie solche von Prof. Dr. M. Pestemer, Kiel, und Doz. Dr. Mayer-Pietsch, Graz, zugrunde lagen<sup>1b)</sup>]:

<sup>1a)</sup> Vgl. S. 201. <sup>1b)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 361, 368, 372 [1943].

#### VI. Analyse eines Gemisches aus Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“ (N-[ $\beta$ -Lauroyloxy-Äthyl]-laurinsäureamid).

Laurinsäureäthanolamid (Theor. M.G. 243,23)

$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$

„Laurinsäureamidester“ (Theor. M.G. 425,41)

$C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$

Darstellung des gemischten Produktes: 97 g Laurinsäurechlorid (Kp. 134°) wurden unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 55 g Äthanolamin versetzt, 2 h auf dem Wasserbad erwärmt, 400 cm<sup>3</sup> Wasser hinzugefügt und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei schied sich das Produkt als hellgelbes Öl ab, das nach dem Erkalten zu einem festen Kuchen erstarrte. Das Auskochen mit Wasser wurde noch einmal in der gleichen Weise wiederholt und das Erstarungsprodukt auf Ton getrocknet und mehrmals aus Benzol umkristallisiert. So wurde eine vollkommen farblose Substanz erhalten, die zwischen 80 und 85° schmolz.

S.Z. 0,0; V.Z. 25,2, 25,1; A.Z. 213,2, 211,0; 5,21% N

Berechnung der im Produkt vorliegenden Mengen Laurinsäureäthanolamid und „Laurinsäureamidester“:

a) Aus der gefundenen Verseifungszahl: Verseifungszahl V.Z. = 25,2.

25,2 mg KOH =  $\frac{25,2 \cdot 425,41}{56110}$  = 0,191 g „Laurinsäureamidester“

In 1 g Produkt sind mithin enthalten 0,191 g „Laurinsäureamidester“ und 1 — 0,191 = 0,809 g Laurinsäureäthanolamid. Das Produkt besteht demnach aus: 19,1% „Laurinsäureamidester“ und 80,9% Laurinsäureäthanolamid.

b) Aus der gefundenen Amid- und Verseifungszahl:

Mittlere Amid-Zahl A.Z. 212,1

Zwecks Berechnung der im Laurinsäureäthanolamid gebundenen Äthanolamin-Menge muß man von der gefundenen Amid-Zahl, welche ja das Gesamtäthanolamin — ausgedrückt in mg KOH — darstellt, die im „Laurinsäureamidester“ vorliegende Äthanolamin-Menge abziehen. Da die letztere — ausgedrückt in mg KOH — zahlenmäßig gleich der gefundenen Verseifungszahl ist, braucht man von der Amid-Zahl nur die Verseifungszahl zu subtrahieren, um die mg KOH zu erhalten, die zur Verseifung des in 1 g Produkt enthaltenen Laurinsäureäthanolamids erforderlich sind, also 212,1 — 25,2 = 186,9 mg KOH. Hieraus berechnet man die Menge Laurinsäureäthanolamid, die in 1 g Substanz enthalten ist, gemäß:

186,9 mg KOH =  $\frac{186,9 \cdot 243,23}{56110}$  = 0,810 g Laurinsäureäthanolamid

In 1 g Produkt sind mithin enthalten 0,810 g Laurinsäureäthanolamid und 1 — 0,810 = 0,190 g „Laurinsäureamidester“. Hiernach besteht das Produkt aus: 19,0% „Laurinsäureamidester“ und 81,0% Laurinsäureäthanolamid.

c) Aus der gefundenen Amid-Zahl: Da im Gemisch nur zwei Substanzen nebeneinander vorliegen, kann man auch das Prozentverhältnis Laurinsäureäthanolamid — „Laurinsäureamidester“ aus den theoretischen Amid-Zahlen dieser Verbindungen und der gefundenen Amid-Zahl des Gemisches interpolieren:

|   |       |
|---|-------|
| Theoretische Amid-Zahl Laurinsäureäthanolamid .....   | 230,7 |
| — Theoretische Amid-Zahl „Laurinsäureamidester“ ..... | 131,9 |
| Differenz .....                                       | 98,8  |
| Theoretische Amid-Zahl Laurinsäureäthanolamid .....   | 230,7 |
| — Gefundene Amid-Zahl des Gemisches .....             | 212,1 |
| Differenz .....                                       | 18,6  |

98,8 mg KOH = 100% „Laurinsäureamidester“

18,6 mg KOH =  $\frac{18,6}{98,8}$  = 18,8% „Laurinsäureamidester“

Im Produkt sind demnach enthalten:

18,8% „Laurinsäureamidester“ und 81,2% Laurinsäureäthanolamid.

Einnen. 21. Dezember 1942. (Das Manuskript zu vorstehender Abhandlung wurde am 2. Juli 1942 bei der Redaktion der Chemiker-Ztg. als „Versiegelt Schreiben“ hinterlegt. [A. 4.]

## ZUSCHRIFTEN

### Dehydrierung mittels Chloranil.

Zu der unter gleichem Titel erschienenen Zuschrift<sup>1)</sup> möchte ich bemerken, daß die Methode der Dehydrierung hydroaromatischen Wasserstoffes mittels Chloranil, die von R. T. Arnold u. Mitarb.<sup>2)</sup> beschrieben wurde, nicht neu ist. Clar u. John<sup>3)</sup> haben bereits im Jahre 1930 die Dehydrierung des Dihydro-pentacens in siedendem Xylol mit Chloranil zum Pentacen beschrieben. In der Folge habe ich dann diese Methode noch mehrmals angewandt.

Doz. Dr. E. Clar. Privatlaboratorium, Herrnskretsch, Sudetenland.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 56, 151 [1943]. <sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 16, 1407 [1939]; 62, 983 [1940]. <sup>3)</sup> E. Clar u. Fr. John, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2975 [1930].