

Auszug aus dem  
Protokoll der Vorstandssitzung  
vom 26. April 1913.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: W. Will, A. Bannow, E. Beckmann, M. Delbrück, O. Diels, P. Duden, E. Fischer, S. Gabriel, K. A. Hofmann, G. Kraemer, B. Lepsius, W. Marckwald, F. Mylius, R. Pschorr, R. Scholl, H. Thoms, H. Wichelhaus, sowie der Leiter der Abteilung für chemische Sammel-literatur Hr. P. Jacobson und der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

33. Für die Amtsperiode vom 1. Januar 1914 bis 31. Dezember 1915 (vergl. B. 44, S. 262) wird Hr. B. Lepsius zum General-sekretär und Hr. R. Pschorr zum Redakteur der »Berichte« wiedergewählt.

34. Als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft für die Internationale Assoziation der Chemischen Gesellschaften wird an Stelle von Hrn. H. Wichelhaus (vergl. B. 45, S. 2045), welcher durch dringende Amtsgeschäfte an der Ausübung seines Mandats gehindert ist, Hr. O. N. Witt (Berlin) bis zum Ablauf der nächsten Tagung des Conseil gewählt.

Auszug aus Nr. 35. Der Vorstand beschließt, dem »Aus-schuß für Einheiten und Formelgrößen« als Mitglied beizutreten.

Der Vorsitzende:

W. Will.

Der Schriftführer:

A. Bannow:

## Mitteilungen.

**203. B. W. van Eldik Thieme: Bemerkungen zur Arbeit von Ad. Grün über seine Synthese der Glyceride der Laurinsäure.**

(Eingegangen am 1. April 1913.)

In einer Abhandlung<sup>1)</sup> »Über die Konsistenz und Schmelzpunkt-Anomalien der Fette« hat Hr. Grün in einem Nachtrag eine kurze Kritik über meine Arbeit<sup>2)</sup> »Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Trilaurin« gegeben.

Es war hauptsächlich die Frage zu beantworten, ob die Darstellung der Mono- und Dilaurine aus Halogenhydrin und Laurinat

<sup>1)</sup> B. 45, 3691 [1912].

<sup>2)</sup> J. pr. [2] 85, 284 [1912].

nach der Methode von Krafft und von Guth wirklich so einfach stattfindet, wie es Guth erwiesen zu haben glaubt. In meiner Abhandlung habe ich dargelegt, daß bei dieser Reaktion stets Mischungen von Glyceriden gebildet wurden. Erstens entsteht also kein einheitliches Produkt, und zweitens besteht keine Sicherheit, daß nur Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe, oder nur solche der  $\beta$ -Reihe gebildet wurden; neben  $\alpha$ -Verbindungen können auch  $\beta$ -Verbindungen auftreten.

Wie Grün nun schreiben kann: »Eine Erklärung für diesen angeblichen Übergang aus der Reihe der  $\alpha, \alpha'$ - in die der  $\alpha, \beta$ -Substitutionsprodukte des Glycerins hat er nicht gegeben« — ist mir ganz unergründlich, denn auf S. 288 und 289 meiner Abhandlung ist diese Erklärung zu lesen.

Hr. Grün versuchte einmal, eine Erklärung der Tatsache zu geben, daß bei der Einwirkung trockner Seife auf  $\alpha$ -Monochlorhydrin neben Monoglycerid auch Di- und Triglycerid auftritt. Dies wurde auch von Krafft<sup>1)</sup> schon erwähnt bei seiner Darstellung von Monomyristin.

Es ist nun auch erklärlich, warum Grüns Schmelzpunkt von  $\beta$ -Distearin<sup>2)</sup> ( $78.2^\circ$  aus  $\text{AgNO}_3$  und Distearochochlorhydrin) gar nicht mit dem von Guth<sup>3)</sup> gefundenen stimmt ( $74.5^\circ$  aus Natriumstearat und  $\beta$ -Dibromhydrin). Es trifft wohl nicht zu, wie Grün<sup>4)</sup> behauptet, »die nicht übereinstimmenden Zahlen beziehen sich auf Präparate verschiedenen Alters«, denn auch Corelli<sup>5)</sup> fand  $75^\circ$  als Schmelzpunkt von  $\beta$ -Distearin (aus Kaliumstearat und  $\beta$ -Dibromhydrin).

Der Fall liegt einfach so, daß die Reaktion von Guth uns keine einwandfreien Resultate gibt; sie ist darum zu verwerfen, denn ob z. B. ein  $\alpha$ -Monolaurin oder ein  $\beta$ -Monolaurin vorliegt, wird doch hauptsächlich durch eine Schmelzpunktsbestimmung deutlich gemacht.

Wenn nun Hr. Grün<sup>6)</sup> schreibt: »Die nach der Guthschen Methode dargestellten Diglyceride zeigen fast durchgehend zu tiefe Schmelzpunkte« — so hat auch er die Methode von Guth verurteilt, und wir sind völlig einig.

Eine weitere Einwendung habe ich gegen die Art zu machen, in der Grün die Verseifungszahl bestimmt. Hr. Grün hat seine Verseifungszahlen meistens mit zu kleinen Substanzmengen bestimmt; daß er Dilaurin erhalten hatte, wurde dargelegt durch Bestimmung der

<sup>1)</sup> B. 36, 4342 [1903]. <sup>2)</sup> B. 40, 1795 [1907].

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Rostock 1902, S. 11.

<sup>4)</sup> B. 48, 1290 [1910]. <sup>5)</sup> Inaug.-Diss., Zürich 1909. S. 37.

<sup>6)</sup> Z. Ang. 25, 667 [1912].

Verseifungszahl, ausgeführt mit nur 0.4990 g Sbst.<sup>1)</sup>), und in seiner Habilitationsschrift steht eine Verseifungszahl, bestimmt mit nur 0.1890 g Sbst.<sup>2)</sup> Schon Kreis<sup>3)</sup> weist darauf hin, daß Verseifungszahl-Bestimmungen mit solch kleinen Substanzmengen und mittels  $\frac{1}{2}$ -Lauge ausgeführt — bei Titrationsfehlern von nur 0.1 ccm — Abweichungen von 5.6 bzw. 14.8 Einheiten ergeben müssen.

Auch eine Elementaranalyse, welche bei dem hohen Molekulargewicht der in Betracht kommenden Verbindungen geringe Verunreinigungen schwer erkennen läßt, sagt uns nicht viel<sup>4)</sup>.

Eine dritte Bemerkung ist zu machen über Grüns Synthese von  $\alpha$ -Dilaurin aus Glycerin-schwefelsäure und Laurinsäure.

In meiner Abhandlung<sup>5)</sup> habe ich erwiesen, daß bei der Synthese von sogenanntem Dilaurin entsteht: Trilaurin und krystallinisches Dilaurin<sup>6)</sup>. Später gelang es mir auch, das Monolaurin zu isolieren. Nun hat Hr. Grün seine Synthese von  $\alpha$ -Dilaurin noch einmal wiederholt<sup>7)</sup> und seine früheren Angaben<sup>8)</sup> geändert. Erstens ist die Menge Schwefelsäure vermindert, zweitens hat er die Reaktionstemperatur von 70° bis auf 55° erniedrigt, und drittens wird das Glycerin unter »Eiskühlung« der Schwefelsäure zugefügt<sup>9)</sup>. Ich habe darum seine Synthese noch einmal wiederholt.

### Experimenteller Teil.

Gemischt wurden 60 g Laurinsäure mit 80 g einer Lösung von Glycerin in überschüssiger Schwefelsäure (dargestellt durch allmähliche Zugabe von 20 g Glycerin von 99% zu 87 g eiskühlter Schwefelsäure von 98.7%, die Temperatur überstieg 30° nicht, nach Zugabe von Glycerin blieb die Lösung 15 Minuten bei 15° stehen). Die Lösung wurde 4 Stunden auf 55° erwärmt. Darauf wurde das Produkt gelöst in 200 ccm eiskühltem Äther (Temperatur nicht über 20°) und diese Lösung allmählich in 300 ccm eiskühltes Wasser (Temperatur nicht über 15°) eingetragen. Die Flüssigkeit wurde in eine Flasche gebracht, nach Zugabe von 100 ccm Ligroin wurde die Flasche kräftig geschüttelt. Nach 24 Stunden wurde das saure Wasser ab-

<sup>1)</sup> B. 40, 1788 [1907].

<sup>2)</sup> Zürich 1907, S. 94.

<sup>3)</sup> Ch. Z. 26, 384 [1902].

<sup>4)</sup> In B. 45, 3695 [1912] gibt Grün eine Elementaranalyse von Dilaurin. Aber auch Tri- und Monolaurin sind anwesend.

<sup>5)</sup> S. 297.

<sup>6)</sup> Daß auch das flüssige  $\alpha$ -Dilaurin hier anwesend ist, war mir bekannt (Diss. S. 86). Es zu isolieren, hatte jedoch keinen Zweck; ich habe es auch nicht versucht.

<sup>7)</sup> B. 45, 3695 [1912].

<sup>8)</sup> B. 40, 1787 [1907].

<sup>9)</sup> In B. 38, 2285 [1905] steht nur: »Ein Teil Glycerin wurde in 4 Teilen Schwefelsäure von 98.3% gelöst.

gezogen. In jedem Versuch wurden 80 ccm der ätherischen Lösung mit 40 ccm Ligroin vermischt; diese Flüssigkeit wurde in 80 ccm Alkohol (60%) gebracht und die Laurinsäure vorsichtig mit alkoholischer (60%) Natronlauge (9%) neutralisiert. Die Glyceride blieben also in der Äther-Ligroin-Lösung gelöst. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 25 g Glyceride zurück in Form einer weißen, festen Substanz (bei 15°). Von einem leichtflüssigen Öl, wie Grün angibt, ist also keine Rede.

Das Produkt wurde in 150 ccm 95-prozentigem Alkohol gelöst; diese Lösung wurde fraktioniert krystallisiert.

Bei 22° erhalten 3.5 g mit Verseifungs-Zahl 261.2. — 2.6230 g verbrauchten zur Verseifung 0.6851 g KOH.

Ber. für Trilaurin 263.8. Gef. 261.2.

Bei 3° erhalten 11.1 g mit Verseifungs-Zahl 244.1. — 2.7480 g verbrauchten zur Verseifung 0.6709 g KOH.

Ber. für Dilaurin 246.1. Gef. 244.1.

Nach dem Vertreiben des Alkohols im Vakuum blieben 9 g Substanz in Form eines Öls zurück. Ich habe diese Flüssigkeit in 200 ccm Ligroin gelöst; das Monolaurin fiel aus. Nach Abfiltrieren wurden etwa 2.0 g rohes Monolaurin erhalten. Es wurde noch einige Male aus Ligroin umkrystallisiert.

1.1785 g verbrauchten zur Verseifung 0.2530 g KOH.

Verseifungszahl: Ber. für Monolaurin 204.7. Gef. 214.7.

Nach dem Vertreiben des Ligroins blieben 7 g Gemenge von Glyceriden zurück. Nach halbstündigem Stehen bei 10° begann die Abscheidung von Krystallen, die nach zwei Tagen zum Stillstand kam. Das feste Produkt wurde durch Lösung in 30 ccm Alkohol und Abkühlung erhalten. Der Schmelzpunkt war 53°<sup>1)</sup>.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also, daß erhalten wurde: Trilaurin, krystallinisches Dilaurin, flüssiges Dilaurin und Monolaurin. Hr. Grün hat nur »flüssiges Dilaurin« erhalten! Hiermit habe ich zum zweiten Male erwiesen, daß Grüns Angaben über das flüssige Dilaurin nicht zutreffen. Er experimentiert nicht mit einer einheitlichen Verbindung, sondern mit einem Gemenge von Glyceriden.

Auf S. 295 meiner Abhandlung teilte ich mit, daß ich das flüssige  $\alpha$ -Dilaurin (neben krystallinem  $\beta$ -Dilaurin)<sup>2)</sup>, dessen Konstitution ich auch durch seine Synthese aus  $\alpha$ -Monochlorhydrin sicherstellte), aus dem Reaktionsprodukt von Glycerin und Laurinsäure isolierte.

<sup>1)</sup> Einen Schmp 40°, wie ihn Grün angibt (B. 45, 3696 [1912]), habe ich nicht erhalten.

<sup>2)</sup> Das Dilaurin, B. 40, 1800 [1907], kann nur eine  $\beta$ -Verbindung sein.

Einwandfrei wäre das  $\alpha$ -Dilaurin darzustellen aus  $\beta$ -Monochlorhydrin. Ich habe oft versucht, diese letzte Verbindung darzustellen, aber ohne Resultat. Aber auch so wäre es eine schwere Aufgabe gewesen, aus  $\beta$ -Monochlorhydrin absolut reines  $\alpha$ -Dilaurin darzustellen. In meiner Dissertation habe ich dies ausführlicher besprochen, als es im Auszug möglich war. Die Darstellung von  $\alpha$ -Dilaurin nach der Methode von Guth halte ich für fehlerhaft; Grün hat also nicht erwiesen, daß sein festes Dilaurin<sup>1)</sup> eine  $\alpha$ -Verbindung ist. Außerdem muß sein flüssiges Dilaurin gemischt sein mit  $\alpha, \omega'$ -Dichlorhydrin oder mit chlorhaltenden Glyceriden<sup>2)</sup>.

Zum Schluß wiederhole ich noch einmal: »Die Darstellung der Mono- und Diglyceride nach der Methode von Guth und von Krafft ist zu verwerfen.« An deren Stelle empfehle ich die Methode von Grün und Theimer<sup>3)</sup>, modifiziert von mir mit Hilfe von Chlorsulfonsäure und der Jodide. Die Verwendung der Jodide an Stelle der Chloride ist dabei vorteilhaft, weil die Ausbeute an Glycerid sich verdoppelt<sup>4)</sup>.

**204. K. A. Hofmann, O. Ehrhart und Otto Schneider:  
Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium. II. Mitteilung.  
{Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule  
Berlin.]**

(Eingegangen am 23. April 1913.)

Bekanntlich wirken die Alkalichlorate in schwach saurer oder neutraler Lösung nur ausnahmsweise oxydierend, obwohl sie unter Wärmeentwicklung in Sauerstoff und Chloride zerfallen können. Diese Trägheit läßt sich beseitigen, wenn man nach der früheren Mitteilung von K. A. Hofmann<sup>5)</sup> spurenweise Osmiumtetroxyd zusetzt. An verschiedenen Beispielen aus der anorganischen und aus der organischen Chemie wurde gezeigt, daß so aktivierte neutrale Chloratlösungen ihren Sauerstoff glatt und vielfach auch sehr rasch an die oxydierbare Substanz abgeben, ohne daß zwischendurch niedere

<sup>1)</sup> B. 45, 3694 [1912]. <sup>2)</sup> S. 286 und 289 meiner Abhandlung.

<sup>3)</sup> Wenn Hr. Grün S. 289 und 290 meiner Abhandlung noch einmal liest, so wird er sehen, daß ich Grün und Theimer wohl genannt habe.

<sup>4)</sup> Bei  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH(O.R)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  war die Ausbeute an  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH(O.R)}$ .  $\text{CH}_2(\text{OH})$  11%; nach Überführung in die Jodide 28%.

<sup>5)</sup> B. 45, 3329 [1912].