

Wir wollen aber schon heute erwähnen, dass die Substanz mit verdünnten Alkalien ganz ähnlich zu reagiren scheint, wie die von W. H. Perkin zuerst dargestellten Nitroverbindungen des Trimethylbrasilons beziehungsweise Tetramethylhämatoxyloons.

Beim β -Trimethylbrasilon entsteht auch nach dem modificirten Verfahren das alte, bereits bekannte Mononitroproduct von Perkin.

Bei allen bisher für das Brasilin aufgestellten Formeln bildet die Frage nach der Constitution des Brasileïns eine grosse Schwierigkeit. Kostanecki, sowie W. H. Perkin haben eine chinöide Structur angenommen, aber es lassen sich wichtige Momente dagegen anführen. Eine Möglichkeit ist bisher merkwürdiger Weise nie berücksichtigt worden, obwohl sie uns sehr berücksichtigenswerth erscheint. Das Brasileïn könnte die doppelte Formel $(C_{16}H_{12}O_5)_2$ besitzen und damit wäre eine Erklärung der Nichtreducirbarkeit zu Brasilin gegeben und eine Analogie zum Indigotin geschaffen, welche a priori sehr plausibel ist. Bisher konnte das Brasileïn nicht umkrystallisirt werden und war daher nie ganz rein. So enthielt das nach Liebermann und Burg dargestellte immer etwas Jod. Wir haben nun die Reindarstellung des Brasileïns in Angriff genommen und gedenken, mit dem gereinigten Präparat Versuche zur Bestimmung der Molekulargrösse desselben anzustellen.

Wien, I. chemisches Universitäts Laboratorium.

80. Aristides Kanitz: Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren.

(Eingegangen am 22. Januar 1903.)

Neuerdings sind über die Titirbarkeit der in Wasser unlöslichen Fettsäuren verschiedene Meinungen laut geworden¹⁾. Da ich zur gleichen Zeit für andere Untersuchungen die erreichbare Präcisität bei der Titration von hochmolekularen Fettsäuren festzustellen genöthigt war, habe ich eine beträchtliche Anzahl daraufbezügliche Versuche angestellt und Resultate erhalten, wovon mir Einiges mittheilungswerth erscheint.

Die Versuche wurden mit ganz reinen Kahlbaum'schen Präparaten von Palmitin-, Stearin-, und Oleïn-Säure angestellt. Um den Versuchsfehler möglichst klein zu machen, sind davon Mengen abgewogen worden, die zur Neutralisation etwa 30 ccm $n/10$ -Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte 35, 2874 und 3905 [1902].

bedurften. Die verwendete n_{10} -wässrige Natronlauge war mittels einer n_{10} -Salzsäure (deren Gehalt durch Einstellen mittels Calciumcarbonat, Natriumcarbonat und Methylorange genau festgestellt war) sowie davon unabhängig mit Bernsteinsäure genau eingestellt und durch Natronkalkröhren vor Kohlensäureaufnahme aus der Luft geschützt.

Die genau abgewogenen Fettsäuren wurden in 5 ccm absolutem Alkohol, wenn nöthig, durch Erwärmen gelöst. Als Indicator wurde ein Tropfen einer alkoholischen Lösung von Phenolphthaleïn (1:30) zugegeben. Nun liess man aus einer genauen Bürette so lange n_{10} -Natronlauge zufließen, bis die zu titirende Flüssigkeit den ersten rosa Schein trotz Umrührens nicht mehr verlor. Die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge wurden notirt. Zu der titirten Flüssigkeit wurden weitere 5 ccm Alkohol gegeben. Die Flüssigkeit entfärbte sich. Von der Bürette liess man wieder so lange Natronlauge zufließen, bis der rosa Schein wieder auftrat. Die Bürette wurde wieder abgelesen und die Cubikcentimeter notirt. Dieses Verfahren wurde unter jedesmaligem Mehrzusatz von 5 ccm Alkohol so lange fortgesetzt, bis bei zwei nach einander folgenden Titrationsversuchen der Verbrauch an Natronlauge nur noch eine Differenz von 0.02—0.03 ccm ergab. Um den Verbrauch des Alkohols allein an Natronlauge festzustellen, wurden 5, 10 u. s. w. ccm Alkohol in 30 ccm Wasser allein titirt. Die gebrauchten Natriumhydroxydmengen wurden von den entsprechenden Titrationsresultaten der Fettsäure subtrahirt, somit der Verbrauch der Säuren allein festgestellt.

Sehen wir die Resultate einer Versuchsreihe näher an. Abgewogen wurde 0.8730 g Oelsäure. Dividirt man diese Menge, in Zehntelmilligramme ausgedrückt, mit ihrem Aequivalentgewicht 282, so bekommt man die zur Neutralisation nöthige Menge n_{10} -Lauge in Cubikcentimeter. Das sind 30.95 ccm. Die Titration ergab die unter »Versuchsreihe I« folgenden Resultate. Hierin bedeutet l. die Anzahl ccm des zu der Säure gegebenen Alkohols, pCt. die Anzahl Theile Alkohol in 100 Theilen der titirten Lösung, ccm die zur Neutralisation verbrauchte n_{10} -Natronlauge, abzüglich der zu der Neutralisation des Alkohols allein benöthigten Laugenmengen. (In dieser Versuchsreihe 0.02 ccm pro 5 ccm Alkohol.)

Versuchsreihe I.

l.	5	10	15	20	25	30
pCt.	15.7	24.7	32.8	39.2	44.0	49.0
ccm	28.72	30.35	30.78	30.96	30.97	30.98.

Betrachtet man die erhaltenen Resultate, so wird man ersehen, dass bei Zugabe von 5, 10, 15 ccm Alkohol die verbrauchten Mengen

Natronlauge die erforderlichen Cubiccentimeter nicht erreichen; erst nachdem 20 ccm Alkohol zugegeben worden sind, ist die gefundene Menge mit der erforderlichen übereinstimmend. Steigert man von da ab die Concentration der Lösung an Alkohol, so bleibt der gefundene Titer unverändert.

Aehnliche Versuchsreihen habe ich mehrere ausgeführt und immer wieder dieselben Resultate erhalten. Auf die Wiedergabe der Zahlen denke ich verzichten zu dürfen, indem Jedermann bei Wiederholung des Versuches bei sorgfältiger Titration ähnliche Resultate erhalten wird.

Ganz ebenso verhält sich die Sache bei Palmitinsäure. Unter »Versuchsreihe II« führe ich eine der darauf bezüglichen Versuchsreihen an. Abgewogen wurde 0.8375 g Palmitinsäure. Zur Neutralisation sind erforderlich 32.71 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge. Bei dieser Titrationsreihe sind am Anfang 25 ccm Wasser zugegeben, was bei Berechnung der procentuellen Concentration an Alkohol in Betracht zu ziehen ist. Die Titrationsen wurden in der Hitze ausgeführt, da man Phenolphthaleïn auch in der Hitze verwenden kann. l., pCt., ccm haben dieselben Bedeutungen, wie bei »Versuchsreihe I«.

Versuchsreihe II.

l.	5	10	15	20	25	30	40	50	60
pCt.	8.5	15.2	20.9	25.9	30.3	34.2	40.9	46.7	50.9
ccm	28.83	30.87	31.76	32.04	32.42	32.65	32.74	32.77	32.76.

Man erhält also auch bei der Titration der Palmitinsäure nur dann ganz mit der Berechnung übereinstimmende Resultate, wenn sich die gebildete Seife in einer mindestens 40-procentigen alkoholischen Lösung befindet.

Da Stearinsäure auch in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, habe ich mich darauf beschränkt, festzustellen, ob bei ihr der gefundene Titer in 40- oder 50-procentiger alkoholischer Lösung, mit dem berechneten Werth übereinstimmt. Die gefundenen Titer waren mit den verlangten übereinstimmend.

Durch die Versuche von L. Kahlenberg und O. Schreiner¹⁾ wissen wir, dass die Seifen in wässrigen Lösungen hydrolytisch gespalten sind. Meine eben berichteten Versuche zeigen, dass diese Hydrolyse erst durch recht bedeutende Alkoholzusätze völlig aufgehoben wird. Denn die Erscheinung, dass bei der Titration der Säuren in schwächeren als 40-procentigen alkoholischen Lösungen Phenolphthaleïn schon Hydroxylionen anzeigt, ehe noch die ganze Säure neutralisirt worden ist, ist darauf zurückzuführen, dass die durch die Neutralisation von Fettsäure und Natronlauge entstandene Seife hydrolytisch

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 552 [1898].

gespalten wird, und da die zu neutralisirende Säure eine sehr schwach dissociirte ist, complicirte Gleichgewichte entstehen.

Zu erwarten war, dass schon kleinere Mengen Alkohol die hydrolytische Spaltung völlig aufheben würden. Dem ist aber nicht so, wie man aus meinen Versuchen ersehen kann. Mit Methylalkohol erhält man nicht wesentlich verschiedene Resultate. Dagegen ist die Wirkung von Amylalkohol überraschend, indem davon schon die relativ kleine Menge, welche in einer ca. 15-procentigen wässrig-alkoholischen Lösung löslich ist, genügt, um die Hydrolyse völlig aufzuheben.

Abgewogene 0.8564 g Oelsäure erforderten 30.36 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge zur Neutralisation. Die Säure wurde in 5 ccm Aethylalkohol gelöst und titirt. Sie verbrauchte 28.17 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Nun wurden 1, 2, 3, 4 ccm Amylalkohol (*iso*-) zugegeben. Der Titer stieg auf 28.70, 30.20, 30.37, 30.37 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Wie man sehen kann, genügten schon 2—3 ccm Amylalkohol, um die Hydrolyse völlig aufzuheben. Unter den gleichen Verhältnissen wäre eine Zugabe von ca. 15 ccm Aethylalkohol nothwendig gewesen, um das gleiche Resultat zu erzielen.

Wie ich eingangs bemerkte, titirt man bis zum ersten bleibenden rosa Schein. Dabei kann man die Beobachtung machen, dass in den Lösungen, welche weniger als 40 pCt. Alkohol enthalten, dieser erste rosa Schein nur nach mehr oder minder beträchtlicher Zugabe von Natronlauge in roth übergeht. Der erste rosa Schein in solchen Lösungen rührt von der kleinen Anzahl Hydroxyllionen her, welche der hydrolysirten Seife entsprechen; giebt man nunmehr Natronlauge dazu, d. h. bringt man weitere Hydroxyllionen in die Lösung, so werden sich dieselben zum grössten Theil mit den freiwerdenden Wasserstoffionen der noch nicht neutralisirten Fettsäure zu Wasser verbinden, können also das Phenolphthalein nicht weiter röthen; erst wenn alle Säure neutralisirt worden ist, vergrössert sich schnell die Menge der Hydroxyllionen, das ganze Phenolphthalein kann neutralisirt werden, und die Lösung wird roth.

Ist dagegen die Seife nicht hydrolysirt, d. h. befindet sich dieselbe in einer über 40-procentigen alkoholischen Lösung, so rührt der erste rosa Schein von überschüssiger Natronlauge her, und es wird durch einige weitere Tropfen die austitirte Flüssigkeit roth, denn die in die Lösung gebrachten neuen Hydroxyllionen werden direct zur Neutralisation des Phenolphthaleins verwendet.

Aber die Beendigung der Titration daran erkennen zu wollen, dass der erste rosa Schein in einen rötheren übergeht, wäre höchst willkürlich und ergäbe auch schwankende Resultate. Demzufolge wird man durch zweckmässige Regelung der Versuchsbedingungen (im un-

seren Fall z. B. durch genügende Alkoholzugabe) schon im Voraus dafür Sorge tragen, dass man, wenn der Indicator durch den ersten rosa Schein einen Ueberschuss an Hydroxylionen anzeigt, über deren Herkunft nicht im Zweifel sein kann.

Chemisches Laboratorium des physiologischen Instituts der Universität Leipzig, den 19. Januar 1903.

81. F. Ullmann und A. Münzhuber: Ueber die Herstellung von Tetraphenylmethan.

(3. Mittheilung in der Triphenylmethan-Reihe.)

(Eingegangen am 14. Januar 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einiger Zeit zeigte der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Borsum¹⁾, dass Triphenylcarbinol unter gewissen Bedingungen bei der Reduction Hexaphenyläthan liefert. Triphenylcarbinol verhält sich also genau wie Benzhydrol²⁾, das unter denselben Umständen Tetraphenyläthan giebt.

Wir suchten nun nach weiteren Beziehungen zwischen den beiden Körperklassen und fanden bei der Durchsicht der diesbezüglichen Literatur ziemlich bedeutendes Material, das für die grosse Aehnlichkeit der Derivate des Benzylalkohols, des Benzhydrols und des Triphenylcarbinols in ihrem Verhalten spricht.

So zeigten Paterno und Fileti³⁾, dass sich Benzylalkohol und Phenol mittels Eisessig und Schwefelsäure zu *p*-Benzylphenol condensiren lassen. Aus Triphenylcarbinol stellten A. v. Baeyer und V. Villiger⁴⁾ auf dieselbe Weise Oxytetraphenylmethan her.

H. Weil⁵⁾ wies nach, dass Tetramethyldiaminobenzhydrol mit schwefliger Säure und Hydroxylamin reagirt, dass ferner aus der Malachitgrünbase⁶⁾ mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin leicht Condensationsproducte erhalten werden können. Die gleiche Reactionsfähigkeit fanden A. v. Baeyer und V. Villiger bei dem Triphenylcarbinol, der Muttersubstanz der Malachitgrünbase.

Des weiteren sei hier die Spaltbarkeit des Tetramethyldiaminobenzhydrols in Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin erwähnt;

¹⁾ Diese Berichte 35, 2878 [1902].

²⁾ Zagumenny, Ann. d. Chem. 184, 176 [1877]. ³⁾ G. 5, 382 [1875].

⁴⁾ Diese Berichte 35, 301S [1902]. ⁵⁾ Diese Berichte 27, 795 [1894].

⁶⁾ Diese Berichte 28, 211 [1895].