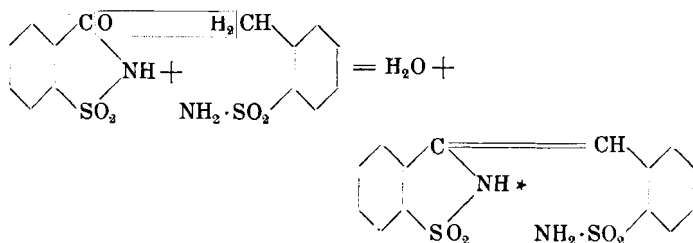


zwischen 190—191° (korr.). Da die Literatur einen Schmelzpunkt von 185—186° angibt, scheint dieses Amid in solchem Reinheitsgrad erst auf diesem Wege gewonnen worden zu sein, was ja bei den umständlichen alten Darstellungsmethoden über die schwer trennbaren, isomeren Sulfosäuren, deren Kalk- und Natriumsalze usw. nicht weiter wundernehmen kann. Dieses Disulfamid muß nun bei der Oxydation mit Permanganat das nicht süß schmeckende Sulfaminosaccharin²⁾ III liefern, was eine effektive Schmälerung der Süßstoffausbeute bedeutet. Die Elementaranalyse des auf diese Weise gewonnenen Oxydationsproduktes ergab tatsächlich auf das Sulfaminosaccharin stimmende Werte:

20,834 mg Subst.: 25,447 mg CO₂, 8,043 mg H₂O.
 25,175 mg Subst.: 46,351 mg BaSO₄.
 C₇H₁₀O₄N₂S₂. Ber. C 33,57 H 4,03% S 25,63
 Gef. C 33,31 H 4,32% S 25,29.

Eine weitere Beobachtung betrifft eine Substanz, welche, obgleich des Interesses nicht entbehrend, in der Saccharinchemie bisher eine recht stiefmütterliche Behandlung erfahren hat, nämlich den „Oxydationsbitterstoff“. Nach den sehr spärlichen Literaturangaben — in den organischen Sammelwerken (Beilstein, Richter, Stelzner) ist diese Verbindung überhaupt nicht angeführt — von G. Cohn³⁾, O. Beyer⁴⁾ und R. O. Herzog⁵⁾ soll sich bei der alkalischen Oxydation von o-Toluolsulfamid dieser Bitterstoff bilden, der bei der Hydrolyse in o-Sulfaminobenzoesäure und o-Toluolsulfamid zerfällt, somit höchstwahrscheinlich durch Kondensation je eines Moles o-Amid und Saccharin entstanden sein dürfte, gemäß der Gleichung:



Nähere Angaben über diese interessante Verbindung fehlten bis jetzt. Um daher diese Lücke in der Saccharinliteratur auszufüllen, wurde versucht, den Oxydationsbitterstoff in chemisch reinem Zustande zu isolieren, was auf Grund folgender Überlegung gelang. Bekanntlich wird das lösliche Saccharinnatrium (Kristallose) durch Konzentrieren einer aus einem Mol Soda (wasserfrei) und zwei Molen Saccharin hergestellten Lösung erhalten. Die nach Abscheidung des größten Teiles von Kristallsaccharin verbleibenden, konzentrierten Laugen werden nun gewöhnlich wieder in den Saccharinprozeß zurückgeführt. Naturgemäß muß sich daher nach wiederholter Durchführung dieser Operation der unter normalen Verhältnissen in alkalischen Medium leicht lösliche Bitterstoff in den Endlaugen anreichern⁶⁾ und aus diesen isolierbar sein. Tatsächlich konnte durch starkes Ansäuern solcher Endlaugen eine ungewöhnlich käsige Fällung, etwa von dem

Habitus der Halogensilberniederschläge erhalten werden, welche neben Saccharin und etwas p-Sulfaminobenzoesäure in der Hauptmenge aus dem Bitterstoff bestand. Wurde nun diese Fällung behufs Entfernung der Begleitstoffe wiederholt mit reichlichen Mengen Wasser ausgekocht, so schieden sich endlich aus den von Verunreinigungen nunmehr freien Filtraten zentimeterlange, weiße, seidenglänzende Nadeln ab, die nach weiterem häufigen Umkristallisieren aus Wasser den unveränderlichen Schmelzpunkt 246—247° (korr.) aufwiesen. Die enorm bitter schmeckende Verbindung gab bei der Elementaranalyse tatsächlich auf die vorstehend angeführte Formel stimmende Werte:

20,070 mg Subst.: 36,500 mg CO₂ und 6,215 mg H₂O.
 25,415 mg Subst.: 36,005 mg BaSO₄.
 C₁₄H₁₂O₄N₂S₂ Ber. C 49,96 H 3,06 S 19,08
 Gef. C 49,60 H 3,47 S 19,46.

Das vermittelt verdünnter Natronlauge oder Sodalösung gewonnene Natriumsalz des Bitterstoffes stellt ein lockeres, weißes, leicht wasserlösliches Pulver von außerordentlicher Bitterkeit vor. Zur Gewinnung einer analysereinen Natriumverbindung wurde die ätzalkalische Lösung des Bitterstoffes bis zur Ausfällung eines flitterartigen Niederschlages mit konzentrierter Natronlauge versetzt, das Natriumsalz gründlich mit Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert: 1,0007 g Subst. gaben 0,1705 g NaCl. Diese Zahl entspricht also dem Mononatriumsalz (Substitution am Imidwasserstoff*), dessen errechneter Natriumgehalt (6,42%) mit dem gefundenen (6,70%) relativ gut übereinstimmt. Leider schlugen alle Versuche, den Bitterstoff, dem möglicherweise auch pharmakologische Bedeutung zukommt, aus Saccharinnatrium und o-Amid unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen systematisch auf synthetischem Wege zu gewinnen, fehl. Dies ist wohl auch aus dem Grunde zu bedauern, als in Unkenntnis der genauen Bildungsbedingungen des Bitterstoffes dessen Zurückdrängung oder gar Ausschaltung aus dem Saccharinprozeß in die Ferne gerückt erscheint. [A. 80.]

Die Beziehungen zwischen den Fettkonstanten.

Von GÉZA SCHAY.

Königl. ungar. chemisches Landesinstitut, Budapest.

(Eingeg. 1. April 1926.)

Unter obigem Titel veröffentlichte vor einigen Jahren I. Lund¹⁾ eine breitangelegte Untersuchung, die auf Grund eines großen Beobachtungsmaterials Gleichungen aufstellt zwischen den chemischen und physikalischen Kennzahlen (Verseifungszahl, Jodzahl, spezifisches Gewicht und Lichtbrechungsvermögen) der natürlichen aliphatischen Fette und der aus diesen abgeschiedenen Fettsäuren. Die eine Gruppe dieser Gleichungen, die Differenzgleichungen, gestatten, aus den Kennzahlen der Fette die der entsprechenden Fettsäuren, oder umgekehrt zu berechnen. Die andere Gruppe stellt die beiden physikalischen Kennzahlen zu den beiden chemischen in Beziehung. Fette mit Oxyfettsäuren, cyclischen und polymerisierten Säuren werden auch einer Betrachtung unterzogen, darauf soll aber in diesen Ausführungen nicht näher eingegangen werden. Die Lund'schen Gleichungen sind, zwei der Differenzgleichungen ausgenommen, ohne theoretische Begründung rein empirisch aufgestellt worden. Ihre verblüffende Einfachheit (es sind durchweg lineare Gleichungen) scheint mir eine theoretische Untersuchung herauszufordern. Diese soll im folgenden

¹⁾ Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 44, 113 [1922].

²⁾ Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Bd. I, Seite 747.

³⁾ Die organischen Geschmacksstoffe. Berlin 1914. Verlag F. Siemenroth.

⁴⁾ Über die Kontrolle und Herstellung von Saccharin. Seite 127. Zürich 1918. Verlag Rascher & Co.

⁵⁾ Chemische Technologie organischer Verbindungen. II. Teil, Seite 507. 1912.

⁶⁾ Bei genügend häufiger Rückführung der Kristallose-Endlaugen in den Saccharinprozeß kann es sogar auch ohne Ansäuern zur kristallinen Ausscheidung von Bitterstoff aus den Kristallloselaugen kommen.

geliefert werden. Ich befasse mich hier nur mit den Beziehungsgleichungen, da ja die Differenzengleichungen aus diesen ohne weiteres folgen.

I. Das spezifische Gewicht.

Nach L u n d soll dieses auf Wasser von 15°, auf den flüssigen Aggregatzustand und auf 15° bezogen werden. Dann gilt nach ihm für Glyceride und Fettsäuren in gleicher Weise:

$$d = a + bN + cJ.$$

Hier ist d das spezifische Gewicht, N die Verseifungs- resp. Neutralisationszahl, J die Jodzahl; a , b , c sind Konstanten, c steigt aber etwas mit der Anzahl der Doppelbindungen, die auf das Molekulargewicht entfallen.

Zur theoretischen Untersuchung greife ich zunächst die Fettsäuren heraus. Sehen wir von den ungesättigten Bindungen vorerst ab und betrachten nur die aliphatischen gesättigten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die Säuren dieser Reihe lassen sich darstellen als die Summe aus einer Ausgangssäure, für die ich hier z. B. Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ nehme, und einer gewissen Anzahl $(n-12)$, CH_2 -Gruppen. Für $C_{12}H_{24}O_2$ schreibe ich r , für CH_2 aber s . Dann ist das Molekulargewicht der Fettsäure:

$$M_n = r + (n-12)s \quad (1)$$

Zugleich gilt ganz allgemein:

$$M_n = \frac{56110}{N_n} \quad (2)$$

Nun läßt sich aber auch das Molvolum auf Grund des Gesetzes der Additivität der Atomvolumina in zwei Teile spalten, andererseits ist das Molvolum gleich dem Quotienten aus Molekulargewicht und Dichte, so daß man schreiben kann:

$$v_n = \frac{M_n}{d_n} = v_r + (n-12)v_s \quad (3)$$

Setzt man hier aus (1) den Wert von $(n-12)$, nachher aus (2) den Wert von M_n ein, so bekommt man nach entsprechender Umformung und Zusammenfassung der Konstanten:

$$d_n = \frac{s}{v_s} \cdot \frac{1}{1 + \frac{sv_r - rv_s}{56110 v_s} N_n} = \frac{\alpha}{1 - \beta N_n} \quad (4)$$

β muß, wie eine nähere Überlegung zeigt, ein sehr kleiner Bruch sein, so daß man weiter setzen kann:

$$d_n = \alpha(1 + \beta N_n) \quad (5)$$

Das ist aber schon die L u n d sche lineare Gleichung. Nun liegen aber bei natürlichen Fetten Gemische der Fettsäuren vor, Gleichung (5) ist also auch noch für diese zu beweisen. Dies geschieht, indem man für die Gemische die Additivität der spezifischen Volumina und der Sättigungszahlen heranzieht. Es seien die Verteilungsbrüche x_n , also $\sum x_n = 1$, dann ist, auf (4) zurückgreifend:

$$\frac{1}{d} = \sum \frac{x_n}{d_n} = \frac{1}{\alpha} \sum (1 - \beta N_n) x_n = \frac{1}{\alpha} (1 - \beta \sum x_n N_n) = \frac{1 - \beta N}{\alpha},$$

$$\text{und} \quad d = \alpha(1 + \beta N) = a + bN, \quad (6)$$

was zu beweisen war.

Setzt man nach L u n d für Fettsäuren:

$$a = 0,8475, \\ b = 0,00018,$$

so bekommt man [s. (4)] für v_r (also Molvolum der Laurinsäure) 222,2, während aus der L u n d schen Gleichung direkt 222,9 folgt, was wohl eine ausgezeichnete Übereinstimmung genannt werden kann.

Nun mögen auch die ungesättigten Bindungen betrachtet werden. Um auch diese zu erfassen, kann man statt der vorhin angenommenen Restsäure r (die ja selbst-

redend nicht gerade die Laurinsäure sein muß) eine neue fingierte Restsäure r' mit der gleichen Anzahl C-Atomen einführen, deren Molekulargewicht und Volumen dem des Restsäuregemisches mit teilweise ungesättigten Bindungen des betrachteten Fettes entspricht. Dann bleiben die Gleichungen (1) bis (3) unverändert gültig, wenn man in sie r' statt r einführt, so daß man auch statt (4) schreiben kann:

$$d = \frac{s}{v_s} \left(1 + \frac{r'v_s - sv_r}{56110 v_s} N \right) \quad (4')$$

Nun kann man r' und v_r mit den entsprechenden gesättigten Größen durch eine Reihenentwicklung nach J in Beziehung bringen:

$$\left. \begin{aligned} r' &= r(1 + \xi J + \eta J^2 + \dots) \\ v_r &= v_r(1 + \zeta J + \vartheta J^2 + \dots) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Brechen wir diese Entwicklungen nach dem linearen Glied ab, führen sie in (4') ein und fassen entsprechend zusammen, so erhalten wir:

$$d = \alpha[1 + \beta(1 + \gamma J)N] \quad (8)$$

Nun muß der Faktor $\alpha\beta\gamma$ sehr klein sein, denn r' und v_r können von r und v_r nicht sehr verschieden sein, andererseits liegen die Verseifungszahlen der meisten Fette nahe beieinander, so daß man mit genügender Annäherung wird $\alpha\beta\gamma N$ einer neuen Konstanten gleichsetzen können. Dann hat man aber genau die L u n d sche Gleichung:

$$d = a + bN + cJ \quad (9)$$

Daß c , wie schon eingangs erwähnt, etwas mit der Jodzahl ansteigt, zeigt, daß man in den Entwicklungen (7) auch das quadratische Glied zu einer genaueren Darstellung berücksichtigen mußte. Dies würde jedoch die Formel unpraktisch machen und nach L u n d ist die obige Näherung hinreichend.

Die obigen Ableitungen beziehen sich zunächst nur auf Fettsäuren, bleiben aber auch für Fette gültig, wenn man unter r statt der Restsäure ein entsprechendes Restglycerid versteht.

II. Lichtbrechungsvermögen.

Hier kann ich mich kürzer fassen, da die Ableitungen den vorangehenden sehr ähnlich sind. Auch hier hat L u n d eine einfache lineare Gleichung aufgestellt:

$$n_D^{40} = a + bN + cJ.$$

Hier kann man von der Additivität der Atomrefraktionen ausgehen. Für die Molrefraktion nehme ich den einfacheren Ausdruck $(n-1) \frac{M}{d}$ und spalte sie, ähnlich wie vorhin das Molvolum, in eine Summe von zwei Refraktionswerten:

$$(n_D - 1) \frac{M}{d} = R_r + (n-12) R_s. \quad (10)$$

Durch Anwendung der Gleichungen (1) bis (3) kann man hieraus leicht erhalten:

$$n_D - 1 = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + \frac{R_r s - R_s r}{56110 R_s} N}{1 + \frac{v_r s - v_s r}{56110 v_s} N} = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + pN}{1 + qN} \quad (11)$$

Indem man wieder die Glieder, die in N von höherer Ordnung sind, vernachlässigt, wird:

$$n_D - 1 = \frac{R_s}{v_s} [1 + (p - q)N] \quad (12)$$

Setzt man:

$$\left. \begin{aligned} 1 + \frac{R_s}{v_s} &= a \\ \frac{R_s}{v_s} (p - q) &= b \end{aligned} \right\},$$

so hat man wieder die L u n d sche lineare Gleichung für gesättigte Fette:

$$n_D = a + bN.$$

Setzt man nach L und für Fettsäuren: $a = 1,4688$; $b = -0,000125$, so bekommt man [s. (11)] für R_p (hier Molrefraktion der Laurinsäure) 95,92, während sich aus der L und schen Gleichung direkt 96,36 berechnet.

Bei Vorhandensein von ungesättigten Bindungen kann man wieder die neue Restsäure bzw. Restglycerid r' einführen und hat dann ähnlich (12):

$$n_D - 1 = \frac{R_s}{v_s} [1 + (p' - q')N], \quad (13)$$

und es gilt, ebenso wie bei dem spezifischen Gewicht:

$$\begin{aligned} p' &= p(1 + \xi J + \dots), \\ q' &= q(1 + \eta J + \dots). \end{aligned}$$

Führt man dies in (13) ein und setzt $(\xi - \eta)N$ gleich einer neuen Konstante c , so hat man die L und sche Gleichung:

$$n_D = a + bN + cJ.$$

Zusammenfassung: Die L und schen Beziehungsgleichungen zwischen den Fettkonstanten werden auf Grund der bekannten Gesetze der Additivität der Atomvolumina und der Atomrefraktionen theoretisch abgeleitet. [A. 75.]

Über die Refraktion bromierter Fette.

Von ALFRED SCHWICKER und GÉZA SCHAY.

Königl. ungar. chemisches Landesinstitut, Budapest.

(Eingeg. 1. April 1926.)

Es wurde die Bemerkung gemacht, daß Fette bei der Bromaufnahme, wie sie bei den verschiedenen Jodbromzahlbestimmungsverfahren erfolgt, eine beträchtliche Steigerung des Lichtbrechungsvermögens aufweisen. Um die hier obwaltenden Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden an einer Reihe reiner Handelsfette und Öle die Jodbromzahlen nach dem Winklerschen Verfahren „ohne Kaliumjodid“¹⁾ bestimmt. Nach der Ausführung der Bestimmung wurde die obere wässrige Lösung abgegossen, die Tetrachlorkohlenstofflösung einige Male nach jedesmaligem längeren Klärenlassen mit destilliertem Wasser ausgewaschen, schließlich kräftig zentrifugiert, sodann die möglichst klare Lösung abpipettiert und auf dem Wasserbade bis zum völligen Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs erhitzt. Das Lichtbrechungsvermögen des zurückbleibenden bromierten Fettes wurde bei 40° mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt. Das Zeiss-Butterrefraktometer ist nicht zu gebrauchen, da die meisten der fraglichen Refraktionswerte außerhalb seiner Skala fallen. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

¹⁾ Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 43, 201 [1922].

1. Die Versuchsergebnisse können zunächst zu einer Prüfung der einen L und schen Beziehungsgleichung²⁾ herangezogen werden. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$n = 1,4688 - 0,00008 N + 0,00010 J \quad (I)$$

Hier bedeutet n das Lichtbrechungsvermögen des ursprünglichen Fettes für die D-Linie bei 40°, N die Verseifungszahl, J die Jodzahl. Die hieraus berechneten Refraktionswerte sind in der Tabelle unter „berechnet I“ zusammengestellt.

In der vorangehenden Untersuchung³⁾ wurde gezeigt, daß die L und sche Gleichung etwas genauer durch eine andere zu ersetzen wäre, in der N auch als Faktor des Gliedes mit J auftritt. Statt der Jodzahl führen wir im Hinblick auf die folgenden Ausführungen die Bromzahl B ein. Die fragliche Gleichung lautet dann:

$$n = 1,4688 - 0,00008 N (1 - 0,0106 B) \quad (II)$$

Die so berechneten Werte finden sich in der Tabelle unter „berechnet II“. Man sieht aus der Tabelle, daß die Gleichungen I und II so ziemlich gleichwertig sind. Es zeigt sich aber, wie dies übrigens auch L und schon gefunden hat, daß der Faktor von J bzw. B mit der Jodzahl etwas ansteigt: die mit dem Mittelwert berechneten Refraktionswerte sind bei Nr. 1 zu hoch, von Nr. 10 an aber zu niedrig. Die oben erwähnte Untersuchung wies schon darauf hin, daß die Theorie für diesen Fall die Einführung eines neuen, in J quadratischen Gliedes vorsieht, was aber für praktische Zwecke die Formel viel zu sehr komplizieren würde.

2. Für die Refraktion der bromierten Fette n' , kann man die gefundenen Werte ziemlich befriedigend durch eine empirisch gefundene Näherungsgleichung darstellen. Sie lautet:

$$n' = 1,4816 - 0,00013 N + 0,000667 B \quad (III)$$

Die so berechneten Werte sind in der vorletzten Spalte der Tabelle zu finden.

Man kann aber auch, wie dies in der vorhin angeführten Untersuchung für die L und sche Beziehungsgleichung schon geschehen ist, für die bromierten Fette eine theoretische Refraktionsformel ableiten. Bei der Ableitung sei auf die dortigen Ausführungen verwiesen. In Analogie zur dortigen Gleichung (11) wird man für die bromierten Fette schreiben können:

$$n' - 1 = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + \frac{R_r s - R_s r'}{56110 R_s} N'}{1 + \frac{v_r s - v_s r'}{56110 v_s} N'}, \quad (1)$$

wobei die gestrichenen Größen sich auf das bromierte Fett beziehen. Nun wird man auch hier R_r , r' und v_r nach

²⁾ Ebenda, 44, 13 [1922].

³⁾ Z. ang. Ch. 39, 729 [1926].

Nr.	Fettart	Jodzahl J	Bromzahl B	Verseifungszahl N	Refraktion bei 40° des ursprünglichen Fettes, n			Refraktion bei 40° des bromierten Fettes, n'		
					gefunden	berechnet I	berechnet II	gefunden	berechnet III	berechnet IV
1	Cocosfett	8,3	5,25	255	1,4486	1,4492	1,4495	1,4519	1,4520	1,4539
2	Butterfett	28,3	17,8	230	1,4535	1,4530	1,4539	1,4651	1,4636	1,4669
3	Rindstalg	34,4	21,6	197	1,4563	1,4564	1,4566	1,4702	1,4704	1,4701
4	Kakaotalg	35,5	22,3	198	1,4572	1,4565	1,4568	1,4711	1,4707	1,4707
5	Schweinefett . . .	55,9	35,1	197	1,4586	1,4586	1,4589	1,4798	1,4794	1,4803
6	Olivöl	86,7	54,5	190	1,4619	1,4623	1,4618	1,4938	1,4931	1,4936
7	Erdnußöl	100,5	63,2	193	1,4641	1,4635	1,4647	1,4998	1,4987	1,5001
8	Rüböl	102,0	64,2	175	1,4647	1,4650	1,4644	1,5000	1,5016	1,4978
9	Mandelöl	104,3	65,7	191	1,4639	1,4639	1,4641	1,5002	1,5006	1,5006
10	Sojabohnenöl . .	130,5	82,1	192	1,4678	1,4666	1,4668	1,5130	1,5115	1,5132
11	Sonnenblumenöl	134,8	84,8	191	1,4682	1,4670	1,4673	1,5140	1,5134	1,5148
12	Hanföl	157,7	99,2	192	1,4712	1,4692	1,4696	1,5230	1,5229	1,5250
13	Leinöl	174,8	107,5	192	1,4729	1,4710	1,4709	1,5302	1,5283	1,5304