

53. H. P. Kaufmann:

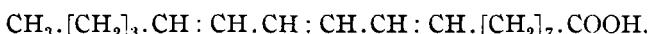
**Partielle Halogen-Addition an mehrfach ungesättigte Fettsäuren.
 β -Elaeostearinsäure-glycerid und Holzöl (Studien auf dem Fettgebiet,**

13. Mitteilung¹⁾). (Mitbearbeitet von Ch. Lutenberg.)

[Aus d. Institut für Pharmazie u. Lebensmittel-Chemie d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1928.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ hat der eine von uns mit E. Hansen-Schmidt das chinesische Holzöl und die darin vorhandene Elaeostearinsäure auf ihr Verhalten gegenüber Brom und Rhodan geprüft. Die Konstitution der genannten Säure wurde zuerst von Böeseken und Ravenswaay³⁾ richtig erkannt. Nachdem man sie früher als zweifach ungesättigt angesprochen und in die Linolsäure-Reihe eingruppiert hatte, schlossen die holländischen Forscher auf Grund der Molekular-Refraktion auf eine dreifach ungesättigte Säure der Struktur:



Diese Auffassung ließ sich auf chemischem Wege bestätigen. Während A. Grün⁴⁾ bei der Hydrierung der Elaeostearinsäure eine Wasserstoff-Zahl fand, die der Addition von 3 Mol. Wasserstoff entsprach, konnten wir zur gleichen Zeit bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff unter gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht 6 Atome Brom anlagern. Dieser Befund wurde durch Böeseken und Gelber⁵⁾, die mit der Wijs-schen Lösung nach 6 Tagen den für drei Doppelbindungen entsprechenden Wert fanden, erhärtet. Auch gelang es K. H. Bauer⁶⁾, in Anlehnung an unsere Arbeitsweise, das β -Elaeostearinsäure-hexabromid präparativ zu isolieren. Weiterhin sprechen die von Böeseken und Mitarbeitern⁷⁾ bei der Oxydation des α -Elaeostearinsäure-tetrabromids und der freien Säure mit Per-essigsäure erzielten Ergebnisse, sowie der Verlauf der Hydrierung der α -Elaeostearinsäure und des Holzöls eindeutig für die von ersterem aufgestellte Formel. Schließlich haben in jüngster Zeit D. Holde, W. Bleyberg und M. Abdul-Aziz⁸⁾ eingehende Versuche über die Jod-Zahl des Holzöls und des Elaeostearins veröffentlicht. Sie konnten mit Hanus-Lösung unter geeigneten Bedingungen eine Überschreitung des Wertes der Halogen-Anlagerung an zwei Doppelbindungen feststellen. Auch hier war der Einfluß der Belichtung von großer Bedeutung, daneben auch andere Faktoren, wie Einwirkungsdauer, Art der Darstellung der Hanus-Lösung, Wahl des Fett-Lösungsmittels. Die Addition des Halogens war von Substitutions-Reaktionen begleitet, deren quantitative Messung in geeigneter Weise vorgenommen wurde.

Die Aufgabe einer auf titrimetrischem Wege quantitativ bestimmten, partiellen Halogen-Addition, von welcher der eine von uns bei seinen fett-

¹⁾ 11. und 12. Mitteilung im Druck (Ztschr. angew. Chem. bzw. Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges.). ²⁾ B. 59, 1390 [1926].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 211 [1925].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 380 [1926].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158 [1927].

⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 619 [1927].

⁸⁾ Farbenztg. 33, 2480, 3141 [1928].

⁶⁾ Umschau 35, 53 [1928].

analytischen Arbeiten ausging, mußte in der Elaeostearinsäure bzw. ihrem Glycerid ein willkommenes Versuchsmaterial finden. Hier haben wir es mit leicht zugänglichen und in reiner Form darstellbaren Stoffen zu tun, die für die Untersuchung weit günstigere Bedingungen bieten als etwa die Linolensäuren. In der eingangs erwähnten Arbeit gelang der Nachweis, daß die Lösung des Broms in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist, bei Einwirkung auf β -Elaeostearinsäure-glycerid einen deutlichen Haltepunkt der Addition erkennen läßt, der einem Verbrauch von 2 Mol. Brom entspricht. Bei längerer Versuchsdauer schreitet die Reaktion jedoch weiter, um sich im Verlauf von Tagen der 3 Doppelbindungen entsprechenden Jodzahl zu nähern. Letztgenannte Jodzahl wurde, wie schon erwähnt, unter Anwendung einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff und gleichzeitiger Belichtung mit der Uviollampe in kurzer Zeit, ohne störende Substitutionsreaktionen, erreicht. Eine Doppelbindung mit Halogen auf titrimetrischem Wege zu einem definierten Haltepunkt abzusättigen, gelang bisher nicht. Dagegen lieferte das halogenähnliche Rhodan eine sehr exakte Rhodanzahl, deren Wert der Absättigung einer Doppelbindung entsprach. Unter Zugrundelegung der Rhodanzahl und der für zwei Doppelbindungen zutreffenden Jodzahl ließ sich die Zusammensetzung von Holzölen in Bezug auf die gesättigten Bestandteile leicht ermitteln.

In nachstehenden Versuchen sollte zunächst die Anlagerung des Broms an zwei Doppelbindungen zu einem schärfer als bisher erreichten Endpunkt erstrebt werden. Welch erhebliche Fehler bei der Jodzahl-Bestimmung von Holzölen mit Hilfe der Hanus-Methode zu beobachten sind, zeigte vor kurzem M. Wiernik⁹⁾. Des weiteren versuchten wir, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen es gelingt, Halogen in titrimetrisch kontrollierbarer Weise nur an eine Doppelbindung anzulagern.

Addition von Brom an zwei Doppelbindungen.

Vor mehreren Jahren untersuchten wir die Abhängigkeit der Aktivität des Broms von verschiedenen Bedingungen¹⁰⁾. Dabei zeigte sich u. a., daß die Lösung des Broms in Tetrachlorkohlenstoff in Bezug auf ihre Aktivität von der Einwirkung des Lichtes ganz besonders abhängig ist. Im Dunkeln wirkt sie, verglichen mit Brom in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Alkohol, am mildesten, bei Belichtung dagegen am energischsten. Nachdem es uns gelungen war, in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom an drei Doppelbindungen der Elaeostearinsäure heranzubringen, lag der Gedanke nahe, nun einmal die gleiche Reaktion bei völligem Ausschluß von Licht zu untersuchen. Dazu wurden reines β -Elaeostearinsäure-glycerid und natürliche chinesische Holzöle benutzt.

Eine $n/10$ -Lösung des Broms in reinstem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer Lösung von β -Elaeostearinsäure-glycerid im gleichen Lösungsmittel zusammengegeben (Überschuß der ersteren rund 100%). Das Glycerid bereitete man durch Belichtung einer mit einigen Körnchen Jod versetzten

⁹⁾ Farbenzg. 33, 1973 [1928].

¹⁰⁾ H. P. Kaufmann und E. Hausing-Schmidt, Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 35, 32 [1925].

Lösung von Holzöl¹¹⁾ im doppelten Volumen Pentan. Als Belichtungsquelle wurde, wenn Sonnenlicht fehlte, die Analysen-Quarzlampe benutzt. Das β -Elaeostearin schmolz nach 4-maligem Umkristallisieren aus Aceton bei $60-61^{\circ}$. Bei Serien-Versuchen löste man eine größere Menge des Glycerids in Tetrachlorkohlenstoff, pipettierte gleiche Teile heraus, versetzte mit der gleichen Menge Brom-Lösung und nahm den Überschuß der letzteren nach verschiedenen Zeiten durch Zusatz von wässriger Kaliumjodid-Lösung zurück. Die Gefäße wurden bei völligem Licht-Abschluß aufbewahrt.

Anlagerung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff an β -Elaeostearin bei Licht-Abschluß.

Angewandt je 10 ccm einer Lösung von β -Elaeostearin in Tetrachlorkohlenstoff, entsprechend 0.1188 g Glycerid. Dazu je 30 ccm $n/10$ -Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff (Zimmer-Temperatur etwa 18°).

Versuchsdauer in Stunden	ccm $n/10$ -Brom-Lsg. verbraucht	Jodzahl	ccm $n/10$ -Na ₂ S ₂ O ₃ -Lsg. nach KJO ₃ -Zusatz
1	15.65	167.2	0.10
3	16.33	174.5	0.11
4	16.29	174.0	0.13
5	16.31	174.2	
6	16.31	174.2	

Man sieht, daß von 3—6 Std. der Wert der Jodzahl der Anlagerung von 2 Mol. Brom entspricht (Theorie 174).

Zur Kontrolle wurden noch einige Versuche angestellt, bei denen stets neu hergestellte Proben des Glycerids zur Anwendung kamen.

Präparat	g Substanz	Versuchsdauer in Stunden	ccm $n/10$ -Brom-Lsg. verbraucht	Jodzahl
II	0.1106	6 $\frac{1}{2}$	15.02	172.4
II	0.1106	8	15.15	173.9
III	0.1316	2	17.55	169.3
III	0.1316	6	18.02	173.8
III	0.1220	10 $\frac{1}{2}$	16.83	175.1
III	0.1366	22	19.29	179.2
IV	0.1208	3	16.43	172.6
IV	0.1447	4	19.85	174.1

Die theoretische Jodzahl ist auch hier während eines Zeitintervalls von 3—8 Std. innerhalb der Fehlergrenze vorhanden; nach dieser Zeit beginnt die Addition an die dritte Doppelbindung.

Diese Versuche wurden nun mit chinesischen Holzölen wiederholt. Zur Anwendung kamen 4 Sorten (I, II, III und IV¹²⁾).

¹¹⁾ Das benutzte Öl war ein Hankow-Holzöl, das uns die Firma Warnecke & Böhm A.-G. in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte.

¹²⁾ I und II sind Original-Hankow-Präparate von der Firma Warnecke & Böhm A.-G., am 24. 7. bzw. 24. 11. erhalten; Präparat III wurde uns von den Harburger Ölwerken im Frühjahr 1927 freundlichst überlassen, IV ist ein älteres Präparat unserer Sammlung (1926), Provenienz unbekannt.

Anlagerung von Brom an Holzöl in Tetrachlorkohlenstoff
im Dunkeln (Temperatur ca. 18°).

Auch hier wurde eine größere Menge des Holzöls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Herauspipettierte aliquote Teile versetzte man mit Bromlösung und titrierte nach bestimmten Zeiten zurück.

g Substanz	Versuchs- dauer in Stdn.	ccm $n/10$ -Brom-Lsg.		Jodzahl	ccm $n/10$ -Na ₂ S ₂ O ₃ - Lsg. nach HJO ₃ -Zusatz
		zugesetzt	verbraucht		
I.					
o.1373	1	43.45	17.25	159.5	0.38
o.1373	2	43.45	17.25	159.5	0.31
o.1373	3	43.45	17.18	158.8 ¹³⁾	0.32
o.1373	3	43.45	17.17	158.7	0.49
o.1373	4	43.45	17.08	157.9	0.42
o.1373	5	43.45	17.16	158.6	0.32
o.1373	7	43.45	17.20	159.0	0.27
o.1373	21	43.45	17.35	160.4	0.14
II.					
o.1265	1	42.27	15.04	150.9	0.44
o.1265	3	42.27	15.60	156.5	0.43
o.1265	3	48.31	15.70	157.5	0.40
o.1265	4	42.27	15.74	157.9	0.33
o.1265	5	42.27	15.72	157.7	—
o.1265	6	42.27	15.75	158.0	0.37
o.1265	6	52.53	15.83	158.8	0.40
o.1265	7	42.27	15.76	158.1	0.35
o.1265	7	48.31	15.82	158.7	0.38
III.					
o.II20	1	33.19	12.63	143.1	0.35
o.II20	3	33.19	13.23	149.9	0.36
o.II20	4	33.19	13.18	149.4	0.33
o.II20	4	44.26	13.38	151.6	0.36
o.II20	5	33.19	13.27	150.4	0.37
o.II20	5	44.26	13.47	152.6	0.17
o.II20	7	33.19	13.28	150.5	0.37
o.II20	7	44.26	13.44	152.3	0.21
IV.					
o.1504	1	40.98	17.98	151.7	0.30
o.1504	2	46.84	18.30	154.4	0.33
o.1504	3	40.98	18.59	156.9	0.21
o.1504	4	42.15	18.47	155.9	0.42
o.1504	5	40.98	18.60	157.0	0.34
o.1504	6	40.98	18.60	157.0	0.34
o.1504	7	40.98	18.60	157.0	0.32

In diesen Tabellen ist in einigen Fällen bei sonst gleichen Versuchs-Verhältnissen der Überschuß der Bromlösung in wechselnder Höhe gewählt worden. Man sieht bei Präparat II und IV keinen wesentlichen Einfluß,

¹³⁾ Mit alkoholischer NaJ-Lösung zurücktitriert.

bei III dagegen steigt die Jodzahl um etwa 2 Einheiten an. Diesen kleinen Fehler führen wir darauf zurück, daß das ältere Präparat III, das schon rein äußerlich durch sein trübes Aussehen auffiel, irgendwelche Veränderungen erfahren hat. Aus dem Gesamtbild der Versuche ergibt sich, daß die mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff beim Abschluß des Lichtes erzielten Ergebnisse im Vergleich zu den bisher bekannt gewordenen Bestimmungs-Methoden in Bezug auf die Konstanz der Werte so günstig sind, daß wir die geschilderte Arbeitsweise zur Jodzahl-Bestimmung des Holzöls vorschlagen und zu ihrer Nachprüfung an anderen Sorten Holzölen (auch an amerikanischen Holzölen!) auffordern möchten. Die Verwendung einer zweiten Jodzahl-Methode neben der jeweils eingeführten ist an sich vom Standpunkt der Vereinheitlichung fett-analytischer Methoden nicht erwünscht. Es scheint uns jedoch nötig, bei der Jodzahl-Bestimmung die besonderen Eigenschaften des Untersuchungsmaterials mehr als bisher üblich zu berücksichtigen und im Interesse exakterer Ergebnisse eine mannigfältigere Methodik in Kauf zu nehmen.

Die Jodzahl-Bestimmung des Holzöls hätte sich nach unseren Befunden wie folgt zu gestalten: 0.1—0.15 g Holzöl werden in 10 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Dazu fügt man 30—40 ccm einer $n/10$ -Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff (Überschuß rund 100%). Diese Lösung ist bei Aufbewahrung in brauner Flasche und Verwendung reiner Reagenzien recht titer-beständig¹⁰⁾. Das Reaktionsgefäß, am besten eine Pulverflasche von etwa 300 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Stopfen, bleibt 4—5 Std. im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur stehen. Nach dieser Zeit gibt man 25 ccm 5-proz. wäßriger Kaliumjodid-Lösung in einem Guß hinzu, schließt den Stopfen sofort wieder, schüttelt kräftig um und titriert das ausgeschiedene Jod zurück. Um auch älteren Holzölen Rechnung zu tragen, empfehlen wir die Aufstellung einer Jodzahl-Kurve. Diese macht zwar etwas mehr Arbeit als die Ausführung von zwei Parallelversuchen, das Ergebnis ist dafür aber entsprechend zuverlässiger. 1—1.5 g Holzöl löst man in einem Meßkolben in 100 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff, pipettiert unter Beachtung der Eichtemperatur des Gefäßes je 10 ccm heraus und verfährt dann wie soeben beschrieben. Etwa 4—6 Versuche mit einer Einwirkungszeit von 3—10 Std. sind zu empfehlen.

Wie bei früheren Versuchen, setzten wir auch hier nach Beendigung der Titration eine Lösung von Kaliumjodat hinzu und titrierten zur Ermittlung der Acidität der Lösung das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurück. Die erhaltenen Werte sind in den obigen Tabellen in der letzten Rubrik angeführt. Durchweg ist nur eine ganz geringfügige Säure-Bildung zu beobachten. Es ist also eine nennenswerte Substitution nicht eingetreten. Führt man die Jodzahl-Bestimmung des Holzöls und β -Elaeostearins jedoch nicht in Tetrachlorkohlenstoff, sondern in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol aus und setzt nach Beendigung des Versuches Kaliumjodat hinzu, so findet man fast die gesamte Menge des angewandten Halogens wieder. Auf früheren Beobachtungen des einen von uns gelegentlich der indirekten bromometrischen Bestimmungen der keto-enol-desmotropen Diacetyl-bernsteinsäure-diäthylester¹⁴⁾ fußend, setzten wir in einigen Fällen an Stelle der wäßrigen Kaliumjodid-Lösung alkoholische Natriumjodid-Lösung hinzu. Während aber in dem genannten Fall der Desmotropie der Ausschluß des Wassers die Abspaltung von Bromwasserstoff völlig unterband, war bei der geschilderten Jodzahl-Bestimmung des Holzöls und β -Elaeostearins ein Einfluß nicht zu erkennen. Zur Klärung dieser Beobachtung — die dissoziierende Kraft des

¹⁰⁾ H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt, I. c.; vergl. auch die Methode von Mc Ilhiney.

¹⁴⁾ B. 55, 2255 [1922]; A. 429, 247 [1922].

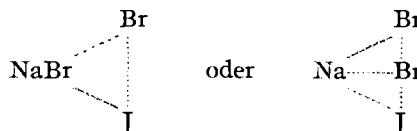
Lösungsmittels ist, wie bei den interessanten Versuchen von Böeseken und Gelber¹⁵⁾ über das „Zurücklaufen“ der Jodzahl, anscheinend von Belang — sind weitere Versuche nötig.

Auch Holde und Mitarbeiter beobachteten bei ihren Versuchen der Jodzahl-Bestimmung der Elaeostearinsäure rückläufige Halogen-Abspaltung. Sie vermuten die Entstehung cyclischer Verbindungen, zu deren Bildung die Elaeostearinsäure infolge der Lagerung ihrer Doppelbindungen prädestiniert erscheint.

Anlagerung von Halogen an eine Doppelbindung des β -Elaeostearins.

Wollte man diese durch die Rhodanzahl bereits gelöste Aufgabe mit Hilfe von Halogenen erreichen, so war es notwendig, Versuchs-Bedingungen zu wählen, bei denen die Aktivität des Halogens in stärkstem Maße herabgemindert war. Im weiteren Ausbau gehen diese Versuche darauf hinaus, die Anwendung von Rhodan durch die von Halogen zu ersetzen. Dieses Ziel, das uns im Verlauf von Versuchen über Kakao butter zwecks Aufstellung einer mit der Rhodanzahl übereinstimmenden „partiellen Jodzahl“ (abgekürzt p. J.-Z.) besonders eingehend beschäftigte, erscheint nicht unerreichbar. Doch kann schon jetzt gesagt werden, daß die Rhodanzahl, die hier den Weg weist und außerdem eine ausgezeichnete Kontrolle der Richtigkeit der partiellen Jodzahl-Bestimmung erlaubt, in Bezug auf einen scharfen, von der Zeit und der Konzentration weitgehend unabhängigen Endpunkt der partiellen Anlagerung von Halogenen kaum erreicht werden kann.

Im Bestreben, die Addition des Broms an ungesättigte Verbindungen zu mäßigen, hat der eine von uns früher die schon erwähnte Lösung des Broms in einem mit Natriumbromid gesättigten Methylalkohol angewandt. Durch das entstehende Polybromid wird nicht nur das Lösungsmittel vor der Bronierung geschützt, sondern die Aktivität des Broms stark herabgesetzt. Sie war jedoch gegenüber Fetten noch derart groß, daß die genannte Lösung zur Jodzahl-Bestimmung der Fette vorteilhaft angewendet werden konnte. Vorteile waren gegeben durch geringere Neigung des Broms zu Substitutionsreaktionen, durch geringere Licht-Empfindlichkeit der Bromierungsprozesse und eine, Verluste von Brom erschwerende, geringere Brom-Tension der Lösung. Zur weiteren Abschwächung der Brom-Wirkung haben wir zahlreiche Versuche angestellt, deren Grundgedanke der war, Verbindungen anzuwenden, die Brom in lockerer Bindung enthielten. In Konkurrenz mit den Doppelbindungen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren sollte das Brom von den betreffenden Grundsubstanzen nur an die aktivsten Doppelbindungen der ersteren abgegeben werden. So wurden z. B. eingehende Versuche mit organischen Perbromiden (z. B. Azobenzolperbromid) angestellt. Sie haben bisher die durch die Notwendigkeit einer titer-konstanten Lösung erschwerten Bedingungen nicht erfüllt. Schließlich führte uns der einfache Gedanke, Brom nicht nur in methylalkoholischer Lösung an Natriumbromid, sondern gleichzeitig an Jod zu binden, zum Ziel. In einer derartigen Lösung sind lockere Verbindungen der Konstitution



¹⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158 [1927].

denkbar, aus denen das Halogen unter einiger Erschwerung abgespalten wird. Die Menge des Jods wurde in Serien-Versuchen gewechselt. Da das zur Auflösung des Fettes nötige Lösungsmittel für die feine Abstimmung der Halogen-Aktivität von großer Bedeutung ist, kamen zahlreiche Lösungsmittel zur Anwendung. Unter Übergehung dieser Vorversuche sei nur das Ergebnis mitgeteilt: In Bezug auf Zeitdauer, Haltepunkt der partiellen Anlagerung und die übrigen, für die titrimetrische Durchführung maßgebenden Gesichtspunkte waren die Verhältnisse bei Anwendung äquivalenter Mengen Brom und Jod, gelöst in Methylalkohol-Natriumbromid, und bei Auflösung des Fettes in einem Gemisch gleicher Volumteile Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die günstigsten. Eine derartige Lösung erwies sich in Bezug auf die Halogen-Wirkung als sehr wenig aktiv. Dafür seien nur einige Beispiele genannt. Während Brom, gelöst in Methylalkohol-Natriumbromid, bei Einwirkung auf Antipyrin in kurzer Zeit (1—2 Stdn.) die theoretische Jodzahl liefert und in Reaktion mit Salicylsäure 2 Bromatome in den Benzolkern eintreten läßt, werden beide Reaktionen durch die Gegenwart von Jod in gleichen Zeiten stark verlangsamt bzw. ganz verhindert. Das Verhalten gegenüber Fetten soll in vorliegendem Zusammenhang nur am Beispiel des β -Elaeostearins und Holzöls geschildert werden. Inwieweit die partielle Jodzahl bei anderen Fetten brauchbare Ergebnisse lieferte, wird im Rahmen der Untersuchungen über Kakaobutter geschildert werden.

Versuchs-Anordnung: 0.1—0.12 g β -Elaeostearin bzw. Holzöl löst man in 15 ccm eines Gemisches gleicher Volumteile Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Letzterer war über Phosphorpentoxyd destilliert. Dazu kamen 20 ccm einer Lösung von Brom und Jod, die in der Weise bereitet wurde, daß man in eine $n/10$ -Brom-Lösung in Natriumbromid-Methylalkohol die $1/10$ -Normalität entsprechende Menge Jod eintrug. Der Kürze halber sei diese sehr titer-konstante Lösung als BrJ-Lösung bezeichnet; auf BrJ bezogen, ist sie $n/5$. Bei nachstehenden Versuchen löste man eine größere Menge β -Elaeostearin bzw. Holzöl in dem Gemisch der Lösungsmittel, ließ verschiedene Zeiten stehen und titrierte dann nach Zusatz von 5-proz. wäßriger Kaliumjodid-Lösung die gesamte Jodmenge zurück. Sämtliche Präparate wurden gleichzeitig rhodanometrisch untersucht.

β -Elaeostearin.

Das Glycerid, in zwei Versuchen wie oben beschrieben bereitet, muß frisch und in Tetrachlorkohlenstoff klar löslich sein. Zur Rhodanzahl-Bestimmung wurden abgewogene Mengen in einer mit Eisessig (über P_2O_5 destilliert), der 30% Tetrachlorkohlenstoff enthielt, hergestellten Rhodan-Lösung gelöst.

Rhodanzahlen des β -Elaeostearins.

Versuchsdauer in Stdn.	g Substanz	ccm $n/10$ -Rhodan- Lsg. verbr.	Rhodan- zahl
I.			
18	0.1150	7.90	87.19
23	0.1045	7.21	87.57
II.			
24	0.1216	8.43	87.99
24	0.1078	7.39	87.01

Partielle Jodzahlen des β -Elaeostearins.

Versuchsdauer in Stdn.	g Substanz	ccm $n/_{10}$ ¹⁶⁾ BrJ-Lsg.	p. J.-Z.
I	2 0.0993	6.82	87.17
	3 0.0992	6.80	87.00
II	$\frac{1}{2}$ 0.1048	7.00	84.94
	1 0.1024	6.86	85.03
	2 0.1052	7.14	86.14
	3 0.0924	6.28	86.26
	4 0.1038	7.05	86.20

Die Rhodanzahlen entsprechen in beiden Fällen nahezu dem theoretischen Wert der Absättigung von einer Doppelbindung (87). Die partielle Jodzahl stimmt bei Versuch I damit überein, bei II ist eine Differenz von 1—2 Einheiten zu beobachten. Es sei erwähnt, daß auch bei Versuchen mit anderen Fetten Differenzen von Rhodanzahl und partieller Jodzahl in der Größenordnung von 1—2 Einheiten beobachtet wurden. Trotz dieses kleinen Fehlers läßt sich leicht erkennen, daß die Addition des Halogens an eine Doppelbindung einen deutlichen Haltepunkt aufweist.

Auch hier haben wir durch Zusatz von Jodat versucht, gegebenenfalls entstandene Halogenwasserstoffsaure zu messen. Der größte Teil des angewandten Halogens wurde wiedergefunden. Es sei erwähnt, daß man bei Aufarbeitung des Reaktionsproduktes der partiellen Jodzahl-Bestimmung eines Sesamiöles einen Stoff isolierte, der Brom und Jod enthielt. Daraus ist zu schließen, daß bei Anwendung der beschriebenen Lösung BrJ zur Addition kommt, analog der Lösung nach Hanus. Weitere Versuche hierüber sollen angestellt werden. Über die präparative Isolierung der Rhodan-Anlagerungsprodukte berichten wir in Kürze.

Holzöl.

In ganz analoger Weise untersuchten wir die Holzöle, deren Rhodanzahl zunächst bestimmt wurde, auf ihr Verhalten gegenüber der BrJ-Lösung in Methylalkohol-Natriumbromid.

Rhodanzahlen der Holzöle.

Versuchsdauer in Stdn.	g Substanz	ccm $n/_{10}$ -SCN-Lsg. verbraucht	Überschuß der $n/_{10}$ -SCN-Lsg.	Rhodanzahl
I.				
18	0.1392	9.32	ca. 100 %	84.98
18	0.1325	8.84	.. 200 %	84.68
22	0.1495	9.92	.. 100 %	84.22
22	0.1269	8.52	.. 200 %	85.21
II.				
24	0.1127	7.51	.. 200 %	84.58
24	0.1434	9.53	.. 200 %	84.41
III.				
24	0.1375	8.87	.. 150 %	81.88
24	0.1443	9.33	.. 200 %	82.06
IV.				
24	0.1330	8.66	.. 150 %	82.64
24	0.1487	9.55	.. 160 %	81.51

¹⁶⁾ Der Verbrauch der $n/_{10}$ -BrJ-Lösung wird, da mit $n/_{10}$ -Na₂S₂O₃-Lsg. bestimmt, auch in $n/_{10}$ ccm angegeben.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Rhodanlösung mit einem Eisessig hergestellt, der 10% Essigsäure-anhydrid enthielt und dem außerdem 20% Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt waren.

Partielle Jodzahlen der Holzöle.

Versuchsdauer in Stdn.	g Substanz	ccm n_{10} -BrJ-Lsg. verbraucht	Partielle Jodzahl
I.			
2	0.1129	7.41	83.30
3	0.1129	7.47	83.98
4	0.1129	7.45	83.75
2	0.1041	6.74	82.17
3	0.0996	6.55	83.47
4	0.0956	6.31	83.77
II.			
2	0.1103	7.50	81.85
3	0.1097	7.16	82.84
4	0.0983	6.42	82.89
III.			
3	0.1118	6.81	77.31
4	0.1066	6.49	77.27
IV.			
3	0.1060	6.80	81.42
4	0.1082	6.87	80.59

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß die partiellen Jodzahlen der Holzöle I, II und IV bis auf 1—2 Einheiten mit den Rhodanzahlen übereinstimmen. Als geeignete Versuchsdauer kommt die Zeit von 3—4 Stdn. in Frage. Abweichend sind Rhodanzahl und partielle Jodzahl wieder bei Präparat III. Die Ursache für diese Abweichung ist mit Sicherheit nicht zu erkennen. Daß die partielle Jodzahl auf Veränderungen leichter anspricht, lassen auch Versuche mit gehärteten Fetten erkennen, über die im Rahmen der Verfälschungen von Kakaobutter berichtet werden soll.

Auf Grund der abweichenden Ergebnisse von Präparat III wurde noch ein fünftes Holzöl, von Kahlbaum bezogen (Provenienz unbekannt), in der beschriebenen Weise untersucht. Die partielle Jodzahl betrug hier nach 2 Stdn. 75.8, nach 3 Stdn. 76.57, nach 4 Stdn. 77.49, die Rhodanzahl 74.8, die Jodzahl 155. Da weitere Sorten Holzöl uns nicht zur Verfügung stehen, wäre uns eine Nachprüfung der geschilderten Ergebnisse an anderen Präparaten erwünscht. Wir geben für die Bestimmung der partiellen Jodzahl des Holzöls folgende Arbeitsvorschrift:

0.1—0.12 g Holzöl werden in 15 ccm eines Gemisches von gleichen Volumteilen Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Dazu gibt man 20 ccm der n_{10} -BrJ-Lösung, bereitet durch Auflösen der $1/10$ Normalität entsprechenden Menge Jod in einer n_{10} -Brom-Lösung in Methylalkohol, der mit Natriumbromid gesättigt ist. Das Gemisch bleibt im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur 3—4 Stdn. stehen. Darauf fügt man 20 ccm einer 5-proz. wäßrigen Kaliumjodid-Lösung hinzu und titriert das gesamte Jod zurück.

Überblickt man die an den Holzölen, besonders aber an den verschiedenen Proben des β -Elaeostearins, erhaltenen Ergebnisse, so darf für die vorliegenden Fälle der Beweis der Absättigung einer Bindung auf halogenometrischem Wege als erbracht gelten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß es in dem Fall der Elaeostearinsäure gelungen ist, unter den beschriebenen Bedingungen will-

kürlich und in titrimetrisch kontrollierbarer Weise Halogen an eine, zwei und drei Doppelbindungen anzulagern: in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom sättigt bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht drei, im Dunkeln zwei Doppelbindungen ab, bei Gegenwart von Natriumbromid und Jod greift Brom in Methylalkohol nur eine Doppelbindung an.

54. W. N. Ipatiew und A. D. Petrow: Über pyrogenetische Zersetzung von Holzteer in Gegenwart von Wasserstoff und unter Druck.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

Unsere früheren Untersuchungen über den in Gegenwart von Katalysatoren (Al_2O_3 und Fe_2O_3) stattfindenden pyrogenetischen Zerfall einer Reihe individueller, zu verschiedenen Klassen gehöriger Verbindungen, die auch Bestandteile des Holzteers sind, berechtigen uns zur Annahme, daß dieser beim Erhitzen mit Wasserstoff unter Druck, schon bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von $440-480^\circ$, teils durch Cracking, das unter Einfluß von Katalysatoren bereits bei niedriger Temperatur stattfindet, teils durch Reduktion ungesättigter und sauerstoff-haltiger Verbindungen zur Bildung bedeutender Mengen aromatischer und Benzinkohlenwasserstoffe führen muß. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand nun darin, den Einfluß der genannten Bedingungen in dieser Hinsicht zu untersuchen, sowie die Vorteile bezüglich der Bildung der wertvolleren, niedrig siedenden Produkte beim Erhitzen des Holzteers mit Wasserstoff einerseits und bei seiner Destillation mit Phosphorsäure nach Melamid und Grötzinger¹⁾ andererseits zu vergleichen.

Nach den Angaben von Bunbury-Elsner und Bugge²⁾ enthält der Holzteer hauptsächlich: 1. Alkohole (z. B. Isoamyl- und Isobutylalkohol), 2. Ketone der Aceton-Reihe und cyclische (gesättigte und ungesättigte) Ketone, 3. verschiedenartige Phenole, sowie deren Mono- und Polyäther, 4. Säuren (Palmitinsäure, Abietinsäure u. a.). Die Wirkung des Erhitzens unter Druck, in Gegenwart von Tonerde, auf Temperaturen bis $440-480^\circ$ auf Alkohole wurde von W. Ipatiew³⁾ schon vor langer Zeit aufgeklärt. Unter diesen Bedingungen werden die Alkohole dehydratisiert, wobei Äthylenkohlenwasserstoffe entstehen, die sich dann unter Bildung gesättigter (Hexan, Heptan), ungesättigter (Amylene und Hexylene) und Polymethylenkohlenwasserstoffe kondensieren. Die Gegenwart von Wasserstoff muß außerdem wenigstens teilweise zur Bildung von Kohlenwasserstoffen der Paraffin-Reihe führen. Der Einfluß der genannten Bedingungen auf ver-

¹⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 264811 vom 22. 8. 1912 und 365013 vom 22. 6. 1919. Melamid und Rosenthal, Ztschr. angew. Chem. **36**, 333 [1923].

²⁾ Bunbury-Elsner, Die trockne Destillation des Holzes. — G. Bugge, Industrie der Holzdestillations-Produkte [1927], S. 162.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 813 [1904], **38**, 63 [1906], **43**, 1420 [1911] u. a.