

368. E. Rossmann: Bromdampf-Addition nach P. Becker.

Mikro-nachweis aktiver und inaktiver Doppelbindungen.

[Aus d. Vers.-Anstalt für Maltechnik d. Techn. Hochschule, München.]

(Eingegangen am 8. November 1932.)

Unter den quantitativen Nachweis-Methoden für Doppelbindungen nehmen die Halogenadditions-Methoden eine hervorragende Stelle ein. Ihre große Zahl beweist aber ihre partielle Unzulänglichkeit. Ihre Nachteile liegen u. a. in relativ großem Substanzverbrauch (0.1 g) wegen der Fehler beim Wägen, Titrieren und Blindversuch und im vollkommenen Versagen bei Anwesenheit von konjugierten oder anderweitig gehinderten Doppelbindungen. Letzterer Umstand hat zu speziellen Modifikationen einzelner Methoden geführt¹⁾, die jedoch langwierige Ausführungsform, verbunden mit der Unsicherheit eventuell eintretender Halogen-Substitution²⁾, bedingen. Hingegen erscheint die von P. Becker³⁾ erkannte Möglichkeit der gravimetrischen Jodzahl-Bestimmung durch Anlagerung von Bromdampf in der weiter unten modifizierten Form allen übrigen Methoden überlegen zu sein.

Die ersten Versuche der gravimetrischen Doppelbindungs-Bestimmung mit Brom von Hehner⁴⁾, Vermischen der gelösten Substanzen mit flüssigem Brom und Entfernen des Brom-Überschusses durch Erhitzen, scheiterten durch inkonstante Werte infolge schwieriger, restloser Entfernung und der Substitutions Möglichkeit überschüssigen Broms in den dicken Substanzschichten. Dagegen führte die von P. Becker⁵⁾ für Leinöle angegebene Bromdampf-Methode zu erstaunlich guten Resultaten; sie konnte sich aber wegen der primitiven Ausführungsweise und ihrer scheinbaren Unsicherheit bei Holzölen⁶⁾ nicht durchsetzen. Von T. Sabalitschka und R. Dietrich⁷⁾ für die Öle und Fette des Arzneibuches nachgeprüft, gab sie jedoch konstante, nur um 1—2 Einheiten von der Hübelschen Jodzahl abweichende Werte. Von H. Toms⁸⁾ nur auf Öle angewandt, aber verbessert und in ihrer überraschend schnellen Absättigung der konjugierten Doppelbindungen des Holzöles erkannt, hat die Bromdampf-Methode endlich Aussicht, Allgemeingut der organischen Chemie zu werden.

Die neue Bromdampf-Methode bietet große Genauigkeit als rein gravimetrische Methode, daher Ausbildungs-Möglichkeit zur Mikro-methode mit Substanz-Verbrauch von 1 bzw. 10 mg. Konjugierte Doppelbindungen, ebenso in anderer Weise inaktive Doppelbindungen (z. B. Zimtsäure), vergrößern die normal nötige Einwirkungszeit nicht⁹⁾. Bemerkenswerterweise

¹⁾ So z. B. bei Eläostearinsäure durch H. P. Kaufmann, B. 50, 1390 [1926]; Böeseken u. Gelber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158 [1927], 48, 377 [1929]; J. van Loon, Chem. Umschau Fette, Öle usw. 37, 85, 135, 377 [1930]; bei Sterinen durch F. Reindel u. Niederländer, A. 475, 147 [1929].

²⁾ u. a. die Brom-Jod-Zahl-Erhöhungen bei Leinöl von 180 auf 240 nach 3 Tagen, W. Vaubel, Farb.-Ztg. 32, 514 [1926—1927], oder die erhöhten Hanus-Zahlen bei chines. Holzöl u. Eläostearinsäure, D. Holde, Bleyberg u. Aziz, Farb.-Ztg. 38, 2480 [1928]; H. P. Kaufmann, B. 62, 392 [1929]. ³⁾ Ztschr. angew. Chem. 36, 539 [1923].

⁴⁾ Analyst 20, 49 [1895].

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Die konjugierten Doppelbindungen der Eläostearinsäure waren damals noch nicht bekannt, die Jodzahl-Erhöhung daher unverständlich.

⁷⁾ Pharmaz. Ztg. 69, 425 [1924].

⁸⁾ Analyst 58, 69 [1928].

⁹⁾ Die mehrtägigen Einwirkungszeiten, wie sie bei der Doppelbindungs-Bestimmung der Eläostearinsäure, des Carotins, der Sterine usw. üblich sind, vermindern sich bei der Bromdampf-Methode auf 1/2 Stde.

konnte in keinem Falle trotz tagelanger Brom-Einwirkung eine Brom-Substitution¹⁰⁾ festgestellt werden (vergl. Tabelle 1). Weitere Vorteile der Beckerschen Methode liegen in der Anwendung der Untersuchungs-Substanzen in fester oder flüssiger Form ohne Verwendung eines Lösungsmittels, in der direkten Bestimmung der aufgenommenen Brom-Menge durch Wägung, wobei Nebenreaktionen wenig stören¹¹⁾, und der präparativen Gewinnung der Bromkörper. Außerdem erlaubt diese Methode die Kontrolle der quantitativen Absättigung durch mehrfache Brom-Einwirkung und jeweilige Konstanzwägung und gibt dadurch Einblicke in die Art der Brom-Anlagerung (Carotin, Sterine). Auch die Unterscheidung zwischen niederen Kohlenstoffringen und konjugierten Doppelbindungen erscheint möglich, da z. B. der 4-Ring langsamer gespalten wird als letztere abgesättigt werden, während bei der Wijs-Methode die Einwirkungszeit für beide Reaktionen annähernd gleich ist¹²⁾.

Die Bromdampf-Methode ist in der vorliegenden Form nur bei schwer flüchtigen Substanzen anwendbar; eine Verwendung bei leicht flüchtigen Stoffen steht in Bearbeitung. In ihrer Eigenschaft als Mikro-methode und zum leichten Nachweis inaktiver Doppelbindungen kann sie der organischen Feinchemie wahrscheinlich wertvoll werden, vielleicht auch dann, wenn selbst Hydrierungsversuche nicht zum Ziele führen¹³⁾.

Beschreibung der Versuche.

Bromdampf-Methode.

Auf gewogene, kanten-geschliffene Glasplatten 2×7.5 cm wird etwa 1 mg Substanz möglichst gleichmäßig aufgerieben, zweckmäßig mit einem Nickelin-Spatel. Bei der Halbmikro-methode verwendet man an den Ecken abgeschnittene, kanten-geschliffene 9×12 cm Platten und etwa 10 mg Substanz. Die genau gewogenen Platten werden der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt, am einfachsten auf gläsernen Bromierungsgestellen¹⁴⁾ in einem mit Bromdampf gesättigten Exsiccator¹⁵⁾, der vom Licht voll-

¹⁰⁾ Vielleicht liegt die Erklärung dafür darin, daß Bromdampf im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur niemals in Atome dissoziiert ist, dagegen Brom-Lösungen dissoziiert sein können und deshalb leichter substituierend wirken. Über Brom-Dissoziation s. K. Butler u. D. Intosh, Trans. Roy. Soc. Canada [3] 21, 19 [1927]; C. 1928, I 1629.

¹¹⁾ Die bei indirekter, maßanalytischer Jodzahl-Bestimmung mitunter beobachtete Halogenwasserstoff-Bildung verursacht Komplikation der Methode und Unsicherheit in der Berechnung, z. B. bei Cholesterin, s. F. Reindel, I. c.

¹²⁾ Näheres in einer späteren Mitteilung.

¹³⁾ Etwa bei den Amyrinen, A. 471, 27 [1929].

¹⁴⁾ Solche Glasgestelle lassen sich in einfacher Weise aus einer mehrfach rechtwinklig gebogenen Glasröhre herstellen. Sie dienen der gleichzeitigen Aufnahme mehrerer Versuchsplatten. Glasgestelle, geschliffene Platten, evtl. auch die dazu passenden Exsiccatoren, können bezogen werden von der Glasbläserei W. Neumann, München, Theresienstr. 78.

¹⁵⁾ Man verwendet nicht tubulierte, leere Exsiccatoren, die durch Einstellen von offenen, mit Brom gefüllten Gefäßen mit Bromdampf gesättigt werden. Bei längeren Bromierungen ist zur Vermeidung von Brom-Kondensation auf den Substanzschichten nicht ganz gesättigter Bromdampf wünschenswert, das Brom-Vorratsgefäß also vor dem Versuch aus dem Exsiccator zu entfernen.

kommen abgeschlossen ist¹⁶⁾. Mit wenigen Ausnahmen ist eine Einwirkungs-dauer von $\frac{1}{2}$ Stde. genügend. Die hierauf dem Exsiccator entnommenen Platten verlieren an der Luft innerhalb von 5 Min. den Hauptteil des überschüssigen Halogens. Der Rest und eventuell vorhandene Feuchtigkeit sind bei sehr empfindlichen Bromsubstanzen (Carotin) durch Lagern über festem Ätzkali, bei etwas flüchtigen (Zimtsäure) durch Evakuieren bei Zimmer-Temperatur, gewöhnlich aber bei 105° und normalem Druck, in einigen Minuten zu entfernen, worauf Gewichtskonstanz eintritt.

Das Wichtige dieser Methode ist die außerordentlich kleine Schichtdicke der zu untersuchenden Substanz (ca. 1 μ), wodurch schnelle Reaktion und rasche Entfernung überschüssigen Halogens gewährleistet ist. Der Wäge-fehler durch kleine Einwage ist hier im Vergleich zu sonst möglichen Fehlern gering. Die Methode arbeitet mit einer Genauigkeit von etwa 2 %¹⁷⁾. Prüfung auf Vollständigkeit der Anlagerung kann durch erneutes Bromieren und Konstanzwägen erreicht werden.

Die Berechnung der Doppelbindungs-Zahl geschieht nach der Formel:

$$(\text{Brom-Aufnahme} \times \text{Mol.-Gew.}) / (\text{Einwage} \times 159.8),$$

die Umrechnung auf Jodzahl durch:

$$(\text{Brom-Aufnahme} \times 126.9) / (\text{Einwage} \times 79.9).$$

Bromierungs-Beispiele.

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, ergibt die Methode nicht nur bei einfach- und konjugiert-ungesättigten Verbindungen, sondern auch bei durch die Carboxyl-Nähe gestörten Doppelbindungen befriedigende Werte.

Bei Carotin (Tabelle 2) zeigt sich, daß die von Willstätter und Escher¹⁸⁾ gefundene Bromwasserstoff-Abspaltung nicht der primäre Vor-gang ist, sondern daß zuerst reguläre Brom-Aufnahme entsprechend den 11 Doppelbindungen erfolgt, daß dann schon im Vakuum oder bei 110° ein Teil des Broms als HBr abgespalten, durch wiederholtes Bromieren aber jedesmal wieder die theoretische Brom-Menge angelagert wird und dabei der stabile Anteil, als Doppelbindungen gerechnet, von 8 auf 11 an-steigt. Der Vorgang dürfte durch Bildung von brom-substituierten Doppel-bindungen zu erklären sein, da letztere erfahrungsgemäß ganz inaktiv sind.

Sehr interessant ist das Verhalten der Sterine und anderer OH-haltiger Verbindungen. Bei normal kurzer Bromierungszeit wird die theoretische Doppelbindungs-Zahl erhalten, bei langer Einwirkung eine Doppelbindung mehr angezeigt¹⁹⁾. Da bei Ricinusöl die Jodzahl-Erhöhung („lange Brom-dampf-Methode“) genau der aus Acetyl-Zahl und normaler Jod-Zahl be-

¹⁶⁾ Schon zerstreutes Tageslicht bewirkt nach $\frac{1}{2}$ Stde. fehlerhafte Brom-Sub-stitution.

¹⁷⁾ Bei den unten angegebenen Mikro-Probebestimmungen ist die Genauigkeit allerdings nur etwa 5—10 %. Es ist aber zu erwarten, daß sie hier bei weiterer Durch-bildung der Methode noch über die der Halbmikro-methode gesteigert werden kann, da die Wägegenauigkeit viel größer ist. ¹⁸⁾ Journ. physiol. Chem. 64, 47 [1910].

¹⁹⁾ Ebenso fand P. Werner (Dissertat., Techn. Hochschule, Berlin 1911) bei Chole-sterin mit Wijs-Lösung eine Halogen-Anlagerung entsprechend zwei Doppelbindungen.

Tabelle I.

Untersuchte Substanzen	Einwage in mg	Bromie- rungszeit in Stdn.	Brom- Addition in mg bei 20° konstant	Doppel- bindungen gef.	Brom- Addition in mg bei 110° konstant	Doppelbindungen gef.	Doppelbindungen theor.
Ölsäure	5.5	0.5	—	—	3.2	1.02	1
	0.905	0.5	—	—	0.470	0.92	—
Undecylensäure	48.3	15	—	—	41.3	0.99	1
Linolsäure	10.1	0.5	—	—	11.5	1.99	2
Linolensäure (etwas gelb)	9.1	0.5	—	—	15.2	2.91	3
	8.8	0.5	—	—	14.5	2.87	—
Zimtsäure	11.1	0.5	12.7	1.06	—	—	1
	9.2	0.5	10.6	1.07	—	—	—
	34.2	44	39.8	1.07	—	—	—
Iso-eugenol	15.2	0.5	29.2	1.99	—	—	1
	17.5	0.5	—	—	18.9	1.11	—
Sorbinsäure	13.9	0.5	35.3	1.78	—	—	2
	4.6	0.5	12.8	1.93	—	—	—
	7.0	1.5	19.5	1.96	—	—	—
	0.750	0.5	1.875	1.75	—	—	—
Octadien-(9.11)-carbon- säure-(1)-methylester ...	4.9	0.5	5.7	2.13	5.5	2.06	2
α -Eläostearinsäure	8.0	0.5	13.7	2.98	13.8	3.0	3
α -Eläostearinsäure-methyl- ester	20.7	0.5	—	—	35.0	3.07	3
	51.8	0.5	—	—	84.3	2.96	—
	77.2	14	—	—	129.5	3.05	—
β -Eläostearinsäure	9.4	0.5	—	—	16.1	2.99	3
	49.7	0.5	—	—	87.3	3.05	—
	16.6	0.5	—	—	29.2	3.06	—
	—	16	—	—	29.2	3.06	—
	3.375	0.5	—	—	5.390	2.84	—
β -Eläostearinsäure-methyl- ester	61.4	1	—	—	100.4	2.99	3
Carotin	8.5	0.25	25.1	9.9	—	—	11
	10.8	0.5	36.5	11.3	—	—	—
	9.8	1.5	32.7	11.2	—	—	—
	17.0	2.5	54.6	10.8	—	—	—
Ricinusöl	11.4	48	—	—	10.5	J.-Z.=147	J.-Z.= 82 bzw. 148
Cholesterin	10.2	0.5	7.9	1.87	3.9	0.97	1
	9.9	0.5	7.2	1.75	4.6	1.12	—
	2.530	0.5	—	—	0.925	0.89	—
	16.1	3	18.5	2.78	12.5	1.87	—
	9.8	16	11.0	2.79	8.1	2.0	—
Ergosterin, Schmp. 154—155°	10.7	0.5	18.3	4.1	13.2	2.96	3
	14.4	0.5	23.6	3.97	18.6	3.09	—
	10.5	0.5	—	—	13.4	3.05	—
	2.575	0.5	—	—	3.325	3.09	—
	2.555	0.5	—	—	3.090	2.90	—
	8.4	3	15.4	4.4	14.0	3.98	—
	10.2	17	—	—	16.9	3.97	—
	7.8	45	12.9	3.95	12.8	3.93	—
	1.760	15	—	—	2.750	4.12	—

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Untersuchte Substanzen	Einwage in mg	Bromie- rungszeit in Std.	Brom- Addition in mg bei 20° konstant	Doppel- bindungen gef.	Brom- Addition in mg bei 110° konstant	Doppelbindungen gef.	theor.
Ergosterin, Schmp. 171—172°	12.3	0.5	22.8	4.4	16.3	3.1	3
	5.3	0.5	—	—	6.7	3.03	—
	12.3	1.5	21.3	4.15	15.3	2.98	—
	1.685	0.5	—	—	2.280	3.18	—
	8.6	3	15.8	4.23	13.7	3.81	—
	7.0	15	—	—	11.1	3.97	—
	12.0	16	20.1	4.0	20.1	4.0	—
	6.2	45	10.3	3.97	30.3	3.97	—

Tabelle 2: Abspaltung von HBr aus bromiertem Carotin im Vakuum oder bei 110° und Ersatz durch Brom bei neuer Bromierung.

Carotin mg	Gesamt- bromierungs- zeit in Std.	Brom-Addition konstant bei 20° und 760 mm 10 mm			Doppelbindungen gef.	theor.
		110°				
0.945	0.5	—	—	2.260	8.02	11
15.8	2	50.3	—	—	10.7	—
	—	—	42.9	—	9.13	—
	—	—	—	41.1	8.47	—
	3	50.3	—	—	10.7	—
	—	—	—	42.5	9.06	—
	4	51.8	—	—	11.0	—
	—	—	—	48.5	10.2	—
	16	—	53.6	—	11.3	—
	—	—	—	51.8	11.0	—

rechneten entspricht, wenn Wasser-Abspaltung dabei angenommen wird²⁰⁾, so liegt die gleiche Vermutung (Wasser-Abspaltung und dafür Br₂-Anlagerung) bei den Sterinen nahe.

Auch an dieser Stelle sei besonderer Dank ausgesprochen den H.Hrn. Prof. Dr. Zechmeister, Pecs, und Dr. Reindel, München, für die liebenswürdige Überlassung von reinen Präparaten, ebenso Hrn. Dr. Unterzaucher, Mikrochem. Laborat. d. Organ.-chem. Institutes d. Techn. Hochschule München, für geschätzten Rat und freundliche Durchführung der Mikrowägungen.

²⁰⁾ Die Ricinolsäure spaltet schon beim Stehen im Tageslicht ihre OH-Gruppe als Wasser unter Ausbildung einer neuen Doppelbindung ab, wie Dr. Arnold in der Vers.-Anstalt für Maltechnik gefunden hat.