

leicht löslich. Nach 5-maligem Umkrystallisieren aus absol. Äthylalkohol bildet das Produkt schneeweiße Nadeln vom Schmp. 158—158.5°. Das Nitrat des natürlichen Iso-pilocarpins (von Kahlbaum) schmilzt nach 4-fachem Umlösen aus absol. Äthylalkohol bei 158—159.8°. Das Gemisch der beiden Produkte schmolz bei 158—159.2°.

Das Isopilocarpin-Nitrat kann man auch darstellen, ohne das Iso-pilocarpidin-Nitrat zu isolieren, indem man die bei der Oxydation des Mercapto-isopilocarpidins erhaltene Base unmittelbar methyliert. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle 31.8% d. Th., berechnet auf das Mercapto-isopilocarpidin.

3.337 mg Sbst.: 5.994 mg CO<sub>2</sub>, 1.933 mg H<sub>2</sub>O. — 12.140 mg Sbst.: 1.712 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 48.68, H 6.32, N 15.50.

Gef. „ 48.93, „ 6.48, „ 15.74.

0.0133 g Sbst. in 1.0274 g Wasser, 0.5-dm-Rohr, 14°: α<sub>D</sub> = +0.36°; [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +55.62°. Im 1-dm-Rohr wurden unter sonst gleichen Bedingungen und bei derselben Konzentration α<sub>D</sub> = +0.72° bzw. [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +55.62° festgestellt.

Optische Drehung des 5-mal umkrystallisierten natürlichen Isopilocarpin-Nitrats: 0.0266 g Sbst. in 1.0169 g Wasser, 1-dm-Rohr, 16.5°: α<sub>D</sub> = +1.12°; [α]<sub>D</sub><sup>16.5</sup> = +42.82°. Bei mehrfachem Umkrystallisieren stiegen die Drehungswerte: 0.0133 g Sbst. in 1.0316 g Wasser, 1-dm-Rohr, 16°: α<sub>D</sub> = +0.68°; [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +52.74°.

Zum Schluß halten wir es für unsere Pflicht, Hrn. Prof. A. E. Tschitschibabin, der das Thema dieser Arbeit gegeben hat und die Ausführung ihres ersten Teiles<sup>16)</sup> unmittelbar leitete, der aber leider infolge einer Auslands-Reise an der vorliegenden Arbeit nicht mehr teilnehmen konnte, unseren besten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Moskau, 25. April 1933.

## 249. Gunnar Axberg und Bror Holmberg: Fette und Thio-glykolsäure.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Ähnlich wie einfachere Mercaptane<sup>1)</sup>, vermag die Thio-glykolsäure sich an ungesättigte Verbindungen anzulagern, wobei unter Umständen sehr beständige Sulfidsäuren entstehen; es erscheint daher möglich, mit Hilfe jener Säure viele, sonst nur schlecht definierte Stoffe in besser charakterisierte Derivate überzuführen. Von den im hiesigen Institut hierüber in Gang befindlichen Untersuchungen wurden bis jetzt einige Versuche über die Einwirkung der Thio-glykolsäure auf Kautschuk mitgeteilt<sup>2)</sup>, und im folgenden erlauben wir uns, über ähnliche Versuche mit verschiedenen Fetten zu berichten.

Wie einige präparative Versuche zeigten, wird die Thio-glykolsäure von fetten Ölen zwar leicht aufgenommen, die physikalischen Eigenschaften der dabei entstehenden Additionsprodukte machten diese aber für die weitere

<sup>16)</sup> B. 63, 460—470 [1930].

<sup>1)</sup> s. Th. Posner, B. 32, 2801 [1899], 33, 2983 [1900], 34, 1395 [1901], 35, 493, 799 [1902], 37, 502, 510 [1904]; S. Ruhemann, Journ. chem. Soc. London 87, 17, 461 [1905].

<sup>2)</sup> B. Holmberg, B. 65, 1349 [1932].

Bearbeitung wenig bequem; die Arbeit wurde daher zuerst auf die Prüfung eingestellt, ob die Addition der Thio-glykolsäure hinreichend schnell und vollständig verläuft, um als Grundlage für eine neue Methode der „Jodzahl“-Bestimmungen dienen zu können. Dies war in der Tat der Fall, und da man hier nicht, wie bei der Einwirkung der verschiedenen Halogen-Reagenzien, mit auf Substitutions- und Oxydations-Vorgängen beruhenden Schwierigkeiten zu rechnen hat, wird die quantitative Bestimmung des Additions-Vermögens eines Fettes für Thio-glykolsäure von analytischem Wert sein können.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen benutzte Thio-glykolsäure wurde durch Elektro-reduktion nach E. Larsson<sup>3)</sup> einer nach P. Friedländer<sup>4)</sup> dargestellten, mit Schwefelsäure freigemachten und mit Äther extrahierten, rohen Dithio-diglykolsäure gewonnen und durch doppelte Destillation im Vakuum, zum Schluß in Kohlensäure-Strom, gereinigt. Ein so dargestelltes Präparat vom Sdp.<sub>13</sub> 105–107° zeigte bei der Titration mit Jod das Äquivalentgewicht 93.0, mit Lauge und Neutralrot 91.9; ber. 92.1. In einigen Tagen veränderte es sich an der Luft nicht nachweisbar, aber nach längerem Aufbewahren im zeitweise geöffneten Gefäß wurde sein Verbrauch an Jod allmählich kleiner, was unmittelbar vor jeder Verwendung festgestellt wurde.

Die untersuchten, flüssigen Fette waren Apotheker-Waren, die festen wurden im Laboratorium ausgeschmolzen und heiß filtriert; die ungesättigten Säuren wurden von Kahlbaum-Schering bezogen. Jodzahl-Bestimmungen nach Hübl ergaben nach 6- und 24-stdg. Einwirkung des Jod-Reagenses, mit Korrekturen nach S. Schmidt-Nielsen und A. W. Owe<sup>5)</sup> für den Halogen-Verbrauch des Lösungsmittels, die in den Tabellen weiter unten angegebenen Werte.

Nach einer großen Anzahl von in verschiedener Weise variierten Versuchen wurden die in der Tabelle 1 zusammengestellten Bestimmungen an flüssigen Fetten in folgender Weise ausgeführt: In mit Kohlensäure oder Luft gefüllte Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Volumen wurden je F g Fett und Th g Thio-glykolsäure eingewogen, die Kölbchen wurden dann verschlossen und während der ersten Stunde dann und wann langsam umgeschwenkt, wonach die Gemische sehr dickflüssig und anscheinend homogen geworden waren. Nach insgesamt St Stunden bei gewöhnlicher Temperatur wurden die Reaktionsgemische in je 10 ccm Eisessig gelöst; hiernach wurde soviel 0.1108-n. Jod-Lösung, J ccm, zugefügt, daß deutliche Gelbfärbung eintrat, und zum Schluß wurde mit H ccm 0.1001-n. Hyposulfit-Lösung gegen Stärke zurücktitriert. Aus dem sich hieraus ergebenden Verbrauch an Thio-glykolsäure wurden die als Th-Jodzahlen bezeichneten Mengen Jod berechnet, welche den pro 100 g Fett aufgenommenen Mengen Thio-glykolsäure entsprachen. Da hierbei 1 Mol. Thio-glykolsäure 2 Atomen Jod entspricht, und 1 g des benutzten Thio-glykolsäure-Präparates 95.44 ccm der Jod-Lösung verbrauchte, hat man:

$$\text{Th-Jodzahl} = (95.44 \text{ Th} + 0.9 \text{ H} - \text{J}) \times 0.1108 \times 25.39/\text{F}.$$

<sup>3)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift **40**, 149 [1928].      <sup>4)</sup> B. **39**, 1066 [1906].

<sup>5)</sup> Die Bestimmung der Jodzahl, I. Vergleichende Untersuchungen über die Jodzahl der Fette, Oslo 1923.

Tabelle 1.

F	Th	Atm.	St	J	H	Th-Jodzahl
Mandelöl, Jodzahl nach Hübl 97.2, bzw. 96.7.						
0.4882	0.4024	CO <sub>2</sub>	6	21.94	0.36	96.8
0.5305	0.4405	,,	12	23.49	0.12	98.9
0.5271	0.4114	,,	24	21.01	0.23	98.5
0.4348	0.3869	,,	48	21.75	0.10	98.8
0.5018	0.4185	Luft	6	22.92	0.34	97.2
0.5095	0.4203	,,	12	23.10	0.87	98.2
0.5281	0.4110	,,	24	21.10	0.50	99.0
0.5224	0.3931	,,	48	19.11	0.05	99.4
Olivenöl, Jodzahl nach Hübl 84.4, bzw. 84.3.						
0.5423	0.4300	CO <sub>2</sub>	6	24.93	0.24	84.7
0.5290	0.4086	,,	12	23.37	0.26	84.4
0.6340	0.4021	,,	24	19.38	0.20	85.1
0.6483	0.3944	,,	48	18.05	0.03	85.1
0.6352	0.4009	Luft	6	20.01	1.08	85.1
0.5227	0.4269	,,	12	24.92	0.07	85.5
0.4476	0.3912	,,	24	24.07	0.29	85.0
0.6771	0.4307	,,	48	20.58	0.10	85.7
Rüböl, Jodzahl nach Hübl 98.5, bzw. 101.3.						
0.4064	0.4011	CO <sub>2</sub>	6	24.42	0.58	99.6
0.4835	0.4238	,,	12	22.84	0.21	103.6
0.4165	0.4083	,,	24	24.11	0.34	102.4
0.5403	0.4276	,,	48	21.46	0.44	102.8
0.5459	0.4114	Luft	6	20.47	0.24	98.0
0.4900	0.3957	,,	12	20.47	0.43	101.6
0.4805	0.4625	,,	24	27.47	0.97	102.7
0.5242	0.4085	,,	48	19.95	0.08	102.6
Ricinusöl, Jodzahl nach Hübl 83.6, bzw. 83.8.						
0.4979	0.4067	CO <sub>2</sub>	6	24.08	0.16	84.1
0.5281	0.4096	,,	12	23.26	0.11	84.9
0.6038	0.3845	,,	24	18.73	0.12	84.2
0.8684	0.5074	,,	48	22.38	0.04	84.5
0.5025	0.4073	Luft	6	24.22	0.36	83.8
0.5237	0.4259	,,	12	24.97	0.12	84.8
0.6198	0.3989	,,	24	19.80	0.34	84.3
0.5438	0.3984	,,	48	21.81	0.03	84.0
Dorschleber-Tran, Jodzahl nach Hübl 162.0, bzw. 165.2.						
0.3670	0.3936	CO <sub>2</sub>	6	19.71	0.46	140.1
0.4044	0.4011	,,	12	14.50	0.12	166.2
0.3399	0.4435	,,	24	22.16	0.08	167.5
0.4401	0.4495	,,	48	17.06	0.28	166.8
0.3554	0.4099	Luft	6	21.41	0.62	144.6
0.4379	0.4114	,,	12	13.50	0.44	168.1
0.3505	0.4274	,,	24	20.28	0.21	166.1
0.3359	0.3893	,,	48	17.43	0.21	166.7

Tabelle 1 (Fortsetzung).

F	Th	Atm.	St	J	H	Th-Jodzahl
Leinöl, Jodzahl nach Hübl 165.9, bzw. 167.5.						
0.2257	0.3890	CO <sub>2</sub>	6	24.16	0.77	170.3
0.2556	0.4096	„	12	23.58	0.21	172.8
0.2854	0.3981	„	24	20.79	0.24	171.7
0.3345	0.3965	„	48	17.48	0.11	172.1
Luft						
0.2284	0.4008	Luft	6	24.74	0.31	169.9
0.3194	0.4352	„	12	21.87	0.07	173.8
0.2576	0.4296	„	24	25.32	0.09	172.1
0.2667	0.3165	„	48	13.99	0.20	173.0

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind überall bei den gewählten Mengen-Verhältnissen nach höchstens 12 Stdn. tadellose Grenzwerte erreicht worden, und diese Werte der Th-Jodzahlen stimmen gut mit den entsprechenden Hübl-Jodzahlen überein, wenn auch eine gewisse Tendenz ersterer Zahlen, höher als die Hübl-Zahlen auszufallen, unverkennbar ist. Bei den Kohlen-säure- und Luft-Versuchen sind durchgehends übereinstimmende Werte erhalten worden; ob dies immer der Fall ist, dürfte aber in erster Linie auf der Abwesenheit von Oxydations-Katalysatoren beruhen.

Es wurde auch versucht, durch Arbeiten bei höherer Temperatur die Dauer der Einwirkung zu verkürzen, aber die merkbare Flüchtigkeit der Thio-glykolsäure, sowie andere, noch nicht völlig aufgeklärte Umstände machten dabei die Ergebnisse weniger zuverlässig. Bei festen Fetten ist es indessen notwendig, die Temperatur so hoch zu halten, daß nur flüssige Phasen vorhanden sind; bei den in Tabelle 2 zusammengestellten Versuchen wurden daher die Kölbchen in ein auf 50° gehaltenes Wasserbad eingehängt. Im übrigen wurde wie oben verfahren, nur mit dem Unterschied, daß ge-wöhnlich gelindes Erwärmen erforderlich war, um die Reaktionsgemische bequem in Eisessig gelöst zu erhalten.

Tabelle 2.

F	Th	Atm.	St	J	H	Th-Jodzahl
Schweine-Fett (Schmalz), Jodzahl nach Hübl 52.6, bzw. 53.8.						
0.8900	0.4015	Luft	4	23.25	0.19	48.2
0.6826	0.3977	„	6	25.48	0.51	53.3
0.7375	0.4093	„	12	25.26	0.23	53.4
Ochsen-Talg, Jodzahl nach Hübl 31.9, bzw. 35.3.						
1.4379	0.4502	Luft	4	29.15	1.50	29.7
0.9682	0.3973	„	6	25.90	0.11	35.2
1.2790	0.3940	„	12	21.43	0.09	35.7

Bei den Versuchen der Tabelle 3 schließlich, mit ungesättigten Säuren, wurde ganz wie bei den flüssigen Fetten gearbeitet.

Tabelle 3.

F	Th	Atm.	St	J	H	Th-Jodzahl
Ölsäure, Jodzahl nach Hübl 95.3, bzw. 94.1.						
0.4355	0.4012	CO <sub>2</sub>	6	23.87	0.53	96.2
0.4729	0.4067	„	12	22.81	0.16	96.1
0.4207	0.4343	„	24	27.51	0.47	96.0
0.4452	0.3868	„	48	21.77	0.12	96.4
0.5449	0.4206	Luft	6	21.78	0.28	96.1
0.4800	0.4073	„	12	22.60	0.12	96.0
0.5252	0.4903	„	24	29.28	0.54	96.4
0.5519	0.4140	„	48	20.65	0.13	96.7
Leinölsäure, Jodzahl nach Hübl 172.4, bzw. 185.2.						
0.3396	0.4246	CO <sub>2</sub>	6	18.53	0.28	184.2
0.3266	0.4474	„	12	21.52	0.66	187.5
0.3042	0.4713	„	24	24.46	0.36	192.7
0.4037	0.4085	„	48	13.10	0.87	185.8
0.3258	0.3964	Luft	6	16.46	0.30	186.9
0.3395	0.4245	„	12	18.24	0.17	185.8
0.3063	0.4696	„	24	24.52	0.27	188.6
0.4173	0.4046	„	48	10.86	0.32	189.1
Ricinölsäure, Jodzahl nach Hübl 87.8, bzw. 87.2.						
0.4083	0.4187	CO <sub>2</sub>	6	27.55	0.54	88.9
0.5081	0.3956	„	12	21.99	0.30	88.8
0.4650	0.4484	„	24	28.46	0.51	89.5
0.3147	0.3798	„	48	26.45	0.22	89.3
0.4523	0.4025	Luft	6	24.53	0.50	89.2
0.5189	0.3814	„	12	20.19	0.25	89.1
0.4324	0.4078	„	24	25.50	0.32	89.2
0.4582	0.4489	„	48	28.48	0.16	89.0

Schon in der hier angewandten Ausführungsform erscheint die „Jodzahl“-Bestimmung mit Hilfe der Thio-glykolsäure, namentlich bei flüssigen Fetten und entsprechenden Säuren, hinreichend sicher und bequem, um Einführung in die Praxis der Fett-Chemie zu verdienen. Ein Hindernis könnte vielleicht die etwas umständliche Darstellung einer völlig reinen Thio-glykolsäure sein; es wurde daher geprüft, inwieweit käufliche Präparate von dieser Säure verwendbar sind. Mit einer bei der Kemiska Kontrollbyrån A.-B., Dr. B. Groth, Stockholm, erhältlichen Thio-glykolsäure, welche bei der Titration mit Lauge und Neutralrot das Äquivalentgewicht 92.2 und mit Jod 98.9 zeigte, und mit einem von Kahlbaum-Schering bezogenen Präparat mit den Äquivalent-Gewichten 94.5, resp. 96.4, wurden für das Olivenöl der Tabelle 1 die in der Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Tabelle 4.

F	Th	Atm.	St	J	H	Th-Jodzahl
Grothsche Säure.						
0.5117	0.4295	Luft	6	23.98	0.24	84.8
0.5254	0.4419	„	24	24.50	0.16	85.5
Kahlbaum-Scheringsche Säure.						
0.5362	0.4170	CO <sub>2</sub>	8	22.61	0.18	87.0
0.5291	0.4086	„	24	21.96	0.16	87.4
0.5404	0.4274	Luft	8	23.43	0.20	87.2
0.5227	0.4269	„	24	24.08	0.32	87.1

Trotz ihres anscheinend nicht unbedeutenden Gehaltes an Dithiodiglykolsäure hat also die Grothsche Thio-glykolsäure dieselben Werte, wie unsere eigene (s. Tab. I), gegeben, während mit der Kahlbaum-Scheringschen Säure zwar unter einander gut übereinstimmende, aber merkbar höhere Zahlen erhalten wurden. Worauf dies beruht, läßt sich nicht sagen, denn die Titrationen mit der Säure selber deuten zunächst nur auf einen gewissen Gehalt an Thio-glykoliden hin, was aber wohl höchstens kleine Abweichungen in der anderen Richtung verursachen könnte. Jedenfalls erscheint es ratsam, bei genauerer Arbeit Präparate mit zu hohem Säure-Äquivalentgewicht zu vermeiden.

Stockholm, Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Juli 1933.

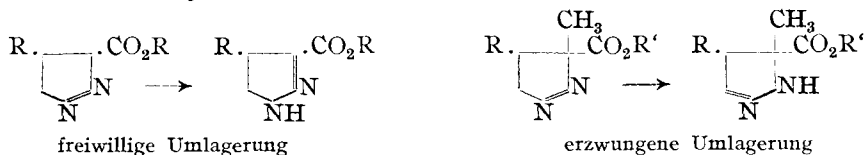
## 250. K. v. Auwers und O. Ungemach: Vermischte Beobachtungen über den Auf- und Abbau von Pyrazolin-Derivaten.

(Eingegangen am 18. Juli 1933.)

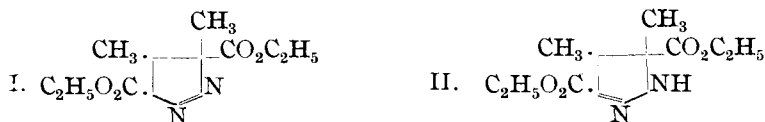
Die folgenden Zeilen bringen einige Ergänzungen zu den Untersuchungen über den Auf- und Abbau von Pyrazolin-carbonsäure-estern, über die an anderer Stelle berichtet wurde<sup>1)</sup>.

### I. Kondensation von Diazo-essigester mit Tiglinsäure-ester.

Wenn sich Diazo-methan oder ein homologer Diazokörper an einen ungesättigten Ester anlagert, der ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom besitzt, so ist das primäre — azoide — Reaktionsprodukt nicht zu fassen, da die Doppelbindung im Ring sofort zur Estergruppe hin wandert, und ein Isomeres vom Hydrazon-Typus entsteht. Ist dagegen in  $\alpha$ -Stellung kein Wasserstoff vorhanden, so besitzt das zunächst gebildete  $\Delta^1$ -Pyrazolin eine gewisse Beständigkeit und geht erst unter dem Einfluß bestimmter Agenzien in ein  $\Delta^2$ -Pyrazolin über:



Offen geblieben war die Frage, wie sich ein  $\Delta^1$ -Pyrazolin verhält, das seine Doppelbindung zwar nicht nach dem Kohlenstoffatom, an dem die Anlagerung des Stickstoffs erfolgt, verschieben, sich aber in anderer Weise in eine Verbindung mit einem konjugierten System verwandeln kann. Um dies zu entscheiden, kondensierte man Diazo-essigsäure-äthylester mit Tiglinsäure-äthylester, wobei der Körper I oder II als Endprodukt auftreten konnte.



<sup>1)</sup> Auwers u. Cauer, A. **470**, 284 [1929]; Auwers u. König, A. **496**, 27, 252 [1932].