

138. Theodor Sabalitschka: Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in autoxydierten Ölen und Fetten (II. Mitteil.*).

[Aus d. Biolog.-Chem. Forschungsanstalt, Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1941.)

Zur Ermittlung des bei der Autoxydation von Ölen und Fetten auftretenden aktiven Sauerstoffes gab C. H. Lea¹⁾ ein Verfahren an, das den aktiven Sauerstoff durch seine Oxydationswirkung gegenüber Jodwasserstoff bestimmt. Dieses Verfahren prüften und änderten verschiedene Autoren, so K. Täufel und J. Köchling²⁾, H. und H. Schmalfuß³⁾, D. H. Wheeler⁴⁾, M. Nakamura⁵⁾, W. Franke und D. Jerchel⁶⁾, A. Taffel und C. Revis⁷⁾, ab, worüber an anderer Stelle*) eingehend berichtet ist. Da die für den aktiven Sauerstoff gefundenen Werte, wie wir dort schon zeigten, von den für das angewandte Verfahren geltenden Bedingungen erheblich beeinflusst werden können, sind die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte nicht vergleichbar. Störend ist auch die verschiedene Berechnungsart der Ergebnisse seitens der Autoren. Auch soweit die Autoren den Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff durch die für 1 g Öl verbrauchte ccm-Menge Thiosulfat angeben, sind diese Werte schon deshalb nicht vergleichbar, da die Autoren den Verbrauch an Thiosulfatlösung verschiedener Konzentration berechnen. Zweckmäßig sollte, entsprechend dem ursprünglichen Vorschlag von Lea, der Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff durch die Anzahl ccm $n_{/500}$ -Thiosulfat ausgedrückt werden, welche zur Bindung des von 1 g Öl ausgeschiedenen Jods benötigt wird.

Wir benutzen zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in Öl und Fett seit längerem das weiter unten angegebene Verfahren, bei welchem wir das Öl in einem Eisessig-Chloroformgemisch auf Kaliumjodid, das in wäßriger Lösung zugesetzt wird, bei Zimmertemperatur im Dunkeln 1 Stde. einwirken lassen und das dabei entstehende freie Jod sofort mit $n_{/500}$ - oder $n_{/100}$ -Thiosulfat titrieren; den Gehalt an aktivem Sauerstoff geben wir durch den Verbrauch an ccm $n_{/500}$ -Thiosulfat für 1 g Öl (Aktive Sauerstoff-Zahl, ASZ) oder direkt in mg % an. Wir ziehen das Arbeiten bei Zimmertemperatur der ursprünglich von Lea vorgeschlagenen Einwirkung des aktiven Sauerstoffes auf Jodwasserstoff unter Erhitzen vor, da das Erhitzen nach Lea nicht genügend gleichmäßig durchführbar ist und daher die wiederholte Prüfung desselben Öles, insbesondere durch verschiedene Ausführende, häufig zu schlecht übereinstimmenden Werten führt, worüber wir schon berichteten*). Bei Zimmertemperatur und 1-stdg. Reaktionsdauer erzielt man besser übereinstimmende Werte. Obwohl, wie nachstehend gezeigt ist, das durch den aktiven Sauerstoff des Öles primär in Freiheit gesetzte Jod z. Tl. sekundär wieder anderweitig gebunden wird, erhält man bei 1-stdg. Reaktionsdauer meist noch höhere Werte als bei $1/2$ -stdg., der Anstieg der Werte von 30 zu 60 Min. Reaktionsdauer ist allerdings gewöhnlich nicht mehr erheblich.

*) I. Mitteil.: Mikrochem. 1941, Emich-Gedächtnisband (im Druck).

¹⁾ Proceed. Roy. Soc. [London], Ser. B, 108, 175 [1931].²⁾ Fette u. Seifen 45, 491 [1938].³⁾ Fette u. Seifen 45, 479 [1938].⁴⁾ Oil and Soap 9, 89 [1932]; Chem. Abstr. 26, 3128 [1932].⁵⁾ Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 40, 206 B [1937] (C. 1938 I, 1690).⁶⁾ A. 588, 46 [1937].⁷⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 50, Transact. 87 [1931] (C. 1931 I, 2696).

Schon H. und H. Schmalfuß³⁾ wiesen auf die Unterwerte an aktivem Sauerstoff hin, welche die bei diesen Verfahren der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nebenher laufende Bindung des entstandenen freien Jods verursacht. Es soll nach jenen Autoren infolge des Jodschwunds bei Lebertran die Lea-Zahl 15% zu niedrig ausfallen, bei überwiegend gesättigten Fetten der Jodschwund erheblich geringer sein. Wir fanden aber einen noch höheren Jodschwund bei diesen Verfahren, bei der kürzeren Einwirkung des Öles auf Jodwasserstoff in der Hitze nach Lea war der Jodschwund eher noch größer als bei der von uns angewandten 1-stdg. Einwirkung bei Zimmertemperatur*).

Da die sekundäre Bindung des Jods bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Ölen nach diesen Verfahren somit zu Werten führen muß, die erheblich unter dem tatsächlichen Gehalt der Öle an aktivem Sauerstoff liegen können, war sie eingehender zu prüfen, und zwar unter Versuchsbedingungen, welche den bei der Einwirkung der Öle auf Jodwasserstoff während der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes bestehenden entsprechen. Um den Einfluß der Menge des freien Jods auf die Jodbindung zu ermitteln, ließen wir auf mittelstark und stark oxydiertes Leinöl verschiedene Mengen Jod in Eisessig-Chloroform-Gemisch einwirken, wobei wir dieselbe Wassermenge wie bei der Bestimmung der ASZ zugesetzten (Tafel 2). Die Größe der Jodbindung erwies sich abhängig von der zugegebenen Jodmenge. Um die Menge des bei der Bestimmung der ASZ sekundär verschwindenden Jods annähernd zu erfassen, ist daher der Jodschwund mit ungefähr gleichen Mengenverhältnissen von Öl und freiem Jod zu ermitteln, wie sie für die Umsetzung des Öles mit dem Jodwasserstoff bei der Bestimmung der ASZ bestehen.

Der Jodschwund wird weiter von der Menge des zugesetzten Wassers beeinflusst (Tafel 3 und 4). Unter sonst gleichen Bedingungen war der Jodschwund ohne Wasserzusatz am geringsten, bei Zusatz von nur 2 Vol.-% Wasser zum Eisessig-Chloroform-Gemisch stieg er für Sesamöl-Fettsäure von 89 ohne Wasserzusatz auf 137, bei Zusatz von 6.6 Vol.-% für Leinöl von 54 ohne Wasserzusatz auf 83 bzw. von 344 ohne Wasserzusatz auf 396, für Sesamöl von 153 auf 222, für Leinöl-Fettsäure von 13 auf 23 ccm n_{500} -Lösung für 1 g Öl an. Bei Zusatz verschiedener Wassermengen nahm der Jodschwund mit ansteigender Wassermenge weiter zu, allerdings in geringerem Maße. Dies zeigt die Notwendigkeit, den Jodschwund unter gleichem Wasserzusatz zu ermitteln, wie ihn bei der Bestimmung der ASZ die zugesetzte Kaliumjodidlösung bewirkt, um den bei der Bestimmung sekundär stattfindenden Jodschwund annähernd zu erfahren. Nach den Versuchen mit stark oxydiertem Leinöl (Tafel 4) macht sich der Einfluß der zugesetzten Wassermenge auf den Jodschwund bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung des Öles auf Jod noch stärker bemerkbar als bei 1-stdg. Dieselbe Beobachtung machten wir bei ranzigem Erdnußöl für $\frac{1}{2}$ - und 1-stdg. und bei ranzigem Sesamöl für 3 Min. und 1-stdg. Einwirkung. Mit der Dauer der Einwirkung des Jods auf das Öl (3 Min. bis 18 Stdn.) unter sonst gleichen Bedingungen stieg der Jodschwund ebenfalls an.

In Tafel 3 zeigt das auf diese Weise gefundene Bindungsvermögen der Öle für Jod mit zunehmendem Oxydationsgrad der Öle nicht das Absinken, wie es bei der nach den üblichen Verfahren bestimmten Jodzahl autoxydierender Öle beobachtet ist, sondern ein Ansteigen. Es entsprach das von 1 g Öl gebundene Jod bei Leinöl mit ASZ 132 83 ccm, mit ASZ 551 396 ccm,

bei Erdnußöl mit ASZ 26 5 ccm, mit ASZ 315 241 ccm n_{500} -Lösung. Das Ansteigen der Jodbindung mit ansteigender ASZ kann ausschließlich oder hauptsächlich durch die in Anpassung an die ASZ-Werte erhöhten Jodzusatze bedingt sein, die vorhergehenden Versuche mit ansteigenden Jodzusatzen zu Ölen gleicher ASZ legen dies nahe (Tafel 2). Versuche zur Klärung dieser Frage sind noch im Gange.

Der nach den bisherigen Verfahren, auch nach unserem Verfahren, gefundene Gehalt der Öle an aktivem Sauerstoff liegt somit wegen der sekundären Jodbindung meist mehr oder weniger unter dem tatsächlichen Gehalt. Neben der Bestimmung der ASZ nach den bisherigen Verfahren ist zugleich die unter möglichst gleichartigen Bedingungen stattfindende Jodbindung zu ermitteln. Die hierbei zuzusetzende Menge des freien Jods soll der bei der Einwirkung des Öles auf den Jodwasserstoff während der Bestimmung der ASZ entstehenden nahe liegen. Die Summe der nach den bisherigen Verfahren gefundenen ASZ und der für 1 g Öl unter gleichen Bedingungen gefundenen Jodbindung, beide ausgedrückt in ccm n_{500} -Lösung für 1 g Öl, kommt dem wahren Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff näher als die nach dem bisherigen Verfahren ausgemittelte ASZ allein.

Da aber auch Kaliumjodid die Jodbindung beeinflussen kann, war noch die Jodbindung in seiner Gegenwart zu prüfen, d. h. die gemeinsame Um-

Tafel 1.

	Für 1 g Öl		ASZ	ASZ a + gebund. Jod
	zuges. Jod ccm n_{500}	gebund. Jod ccm n_{500}		
Leinöl, frisch	—	—	a 74	
	118	64	—	
	79	—	b 139	138
Leinöl, mittelranzig	—	—	a 151	
	232	157	—	
	153	—	b 292	308
Leinöl, starkranzig	—	—	a 550	
	540	375	—	
	525	—	b 895	925
Erdnußöl, frisch	—	—	a 29	
	35	5.5	—	
	9.2	—	b 35.2	34.5
Erdnußöl, starkranzig	—	—	a 402	
	600	352	—	
	286	—	b 746	
	366	—	b 752	
	600	—	b 747	754
Sesamöl, starkranzig	—	—	a 348	
	355	222	—	
	352	—	b 559	570
Leinölfettsäure	—	—	a 43	
	56	23	—	
	57	—	b 76	66
Sesamölfettsäure	—	—	a 137	
	271	152	—	
	281	—	b 293	289

setzung von Jodwasserstoff und freiem Jod mit dem Öl und die Jodbindung bei Abwesenheit von Kaliumjodid zu vergleichen. Bei gemeinsamem Zusatz von Kaliumjodid und Jod ist es möglich, die ASZ unter Ausschaltung des durch die sekundäre Jodbindung veranlaßten Verlustes zu ermitteln. Durch einen besonderen Versuch bestimmten wir das Jodbindungsvermögen des Öles. Aus dem daraus berechneten Mehr- oder Unterbetrag an zugesetztem freiem Jod und der nach der 1-stdg. Einwirkung von Kaliumjodid und freiem Jod auf das Öl gefundenen freien Jodmenge ergaben sich ASZ-Werte, welche der Summe der nach unserem bisherigen Verfahren gefundenen ASZ-Werte und der unter Ausschluß von Kaliumjodid besonders bestimmten Jodbindung nahe lagen. Das Ergebnis zeigt Tafel 1. Für die einzelnen Öle und Fettsäuren sind die nach unserem bisherigen Verfahren gefundenen ASZ (a), die unter gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Kaliumjodid gefundenen Jodbindungen und die unter Zusatz von freiem Jod gefundenen ASZ (b) angegeben. Zum Vergleich ist in der letzten senkrechten Reihe jeweils die Summe ASZ a + gefundene Jodbindung aufgeführt. Die bei den einzelnen Bestimmungen der Jodbindung und der ASZ b zugesetzten Jodmengen sind in der ersten senkrechten Reihe vermerkt. Alle Werte sind für 1 g Öl und ccm n_{500} -Lösung berechnet.

Die bei Zusatz freien Jods gefundenen ASZ-Werte unterscheiden sich, abgesehen von den Ergebnissen bei der Leinölfettsäure, nur wenig von der Summe ASZ a (Reihe 3) + gebundenes Jod (Reihe 2). Danach beeinflußt die Anwesenheit von Kaliumjodid bzw. Jodwasserstoff die Jodbindung nicht merklich und die Addition der nach unserem bisherigen Verfahren ermittelten ASZ a und der in Abwesenheit von Kaliumjodid aber unter sonst möglichst gleichartigen Bedingungen gefundenen Jodbindung führt zu hinreichend dem wahren Gehalt an aktivem Sauerstoff entsprechenden Werten.

Bei vergleichenden Prüfungen des oxydativen Ranzigkeitsgrades von Ölen und Fetten genügen die bisherigen Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs. So können sie zur Beurteilung der Eignung von Ölen und Fetten als Lebensmittel mitheran-gezogen werden, soweit die Öle oder Fette hauptsächlich oder ausschließlich durch Autoxydation verderben; daher sind sie aber z. B. für die Beurteilung des Gebrauchswertes von Butter nicht anwendbar. Weiter erwiesen sich derartige Bestimmungen des aktiven Sauerstoffs geeignet, die Schutzwirkungen von Antioxygenen gegen das autoxydative Verderben der Öle zu prüfen. Nicht genügen jene Bestimmungen aber zu Untersuchungen der bei der Autoxydation von Ölen stattfindenden Umsetzungen, wofür man sie mitunter auswerten wollte. So ist insbesondere noch zu prüfen, wie weit das nach den bisherigen Verfahren gefundene Absinken des aktiven Sauerstoffs in stark oxydierten Ölen tatsächlich besteht oder eine entsprechende Steigerung des Jodbindungsvermögens des Öles dieses vortäuscht. Eine Prüfung ist im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Die Bestimmung der Aktiven-Sauerstoff-Zahl, ASZ, von Öl und Fett führen wir folgendermaßen aus: 0.5 ccm Öl oder ungefähr 0.5 g Fett (bei Butter und Butter-schmalz 1 g) wird in einem 100-ccm-Erlenmeyer, zweckmäßig mit eingeschlipfem Glasstopfen, genau gewogen, dann in 10 ccm Eisessig-Chloroform-Gemisch (2 Vol. Eis-

essig, 1 Vol. Chloroform) gelöst, aus einer Pipette 0.5 ccm (bei Ölen mit sehr hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff oder freien Fettsäuren 1 ccm) frisch bereitete gesättigte wäßr. Kaliumjodidlösung zugegeben, der Kolben mit dem Glasstopfen oder Gummistopfen verschlossen, der Inhalt durchgeschüttelt, und 1 Stde. im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann gibt man 10 ccm 2-proz. wäßr. Kaliumjodidlösung in den Kolben, schüttelt den Kolbeninhalt gut durch und titriert sofort mit $n_{/500}$ -Thiosulfat unter Zusatz von Stärkelösung. Bei hohem Gehalt an aktivem Sauerstoff verwendet man $n_{/100}$ -Thiosulfat und führt nötigenfalls vor oder während der Titration den Inhalt des Kolbens unter 2-maligem Nachwaschen mit 5 bzw. 10 ccm 2-proz. Kaliumjodidlösung in einen größeren Titrierkolben über. Der Gehalt des Untersuchungsmaterials an aktivem Sauerstoff wird entweder durch den Verbrauch an ccm $n_{/500}$ -Thiosulfat für 1 g Öl oder direkt in mg Sauerstoff für 100 g Öl, also in Milligrammprozent angegeben. Da bei dem ohne Öl in gleicher Weise ausgeführten Versuch (Blindversuch) die gefundene Menge freien Jods weit geringer ist als der hier erläuterte Jodschwund, berücksichtigen wir die Jodmenge des Blindversuches nicht.

Den für diese Bestimmungen geltenden Bedingungen sind die hier beschriebenen Versuche angepaßt und Abänderungen besonders erwähnt. Die Öle mit hoher ASZ erhielten wir durch längeres Erwärmen auf 30–40° in leicht bedeckten, flachen Glasschalen im zerstreuten Tageslicht.

Bindung von Jod.

0.4–0.5 g Öl lösten wir in 15 ccm Eisessig-Chloroform-Gemisch, das ansteigende Mengen Jodlösung in dem gleichen Eisessig-Chloroform-Gemisch enthielt, oder direkt in 15, 20, 25 ccm Jodlösung, versetzten mit 0.35 ccm Wasser (entsprechend 0.5 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung) und gaben nach dem 1-stdg. Stehenlassen vor der Titration des noch vorhandenen freien Jods mit $n_{/500}$ - oder $n_{/100}$ -Thiosulfat 0.5 ccm gesättigte Kaliumjodidlösung zu. Zu den Versuchen dienten mittelranziges Leinöl, ASZ 163, und ein größtenteils erstarrtes Leinöl, von dem man den flüssigen Teil, ASZ 483, abgoß. ASZ ist bereits wieder stark gesunken. Tafel 2 zeigt die für 1 g Öl zugesetzte und von 1 g Öl gebundene Jodmenge in ccm $n_{/500}$ -Lösung.

Tafel 2.

1 g Leinöl, ASZ 163		1 g Leinöl, ASZ 483	
zugesetztes Jod in ccm $n_{/500}$	gebundenes Jod in ccm $n_{/500}$	zugesetztes Jod in ccm $n_{/500}$	gebundenes Jod in ccm $n_{/500}$
78	39	233	142
151	96	476	305
181	130	724	466
227	155	1193	587
306	196		

Mit dem flüssigen Anteil des stark oxydierten Leinöls wurden Versuche unter 18-stdg. Einwirkungsdauer von Öl und Jod ausgeführt. Hierbei betrug nach Zusatz von 695 ccm $n_{/500}$ -Jod zu 1 g Öl die Bindung 512 ccm $n_{/500}$, nach Zusatz von 1150 ccm $n_{/500}$ -Jod zu 1 g Öl die Bindung 699 ccm $n_{/500}$.

Zur Prüfung des Einflusses des Wasserzusatzes auf die Jodbindung dienten folgende Versuche: Je 15 ccm verschiedene Mengen Jod (angepaßt der ASZ des Öles) enthaltendes Eisessig-Chloroform-Gemisch brachte man auf frisches Leinöl, ASZ 58, unter Zusatz von 0.35 ccm Wasser (entsprechend 0.5 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung) und 0.7 ccm Wasser (entsprechend 1 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung), auf mittelranziges und stärker ranziges Leinöl, ASZ 132 bzw. 551, ohne und mit Zusatz von 1 ccm Wasser zur Einwirkung. Das Öl wurde in Eisessig-Chloroform gelöst, dann sofort das Wasser zugegeben und durchgemischt. Gleichartige Versuche führte man mit frischem und ranzigem

Erdnußöl, ASZ 26 bzw. 315, ranzigem Sesamöl, ASZ 348, Sesamöl-Fettsäure, ASZ 137, und Leinöl-Fettsäure, ASZ 43, aus. Die Fettsäuren waren aus den Ölen durch Verseifung gewonnen. Versuchsanordnung und Ergebnisse zeigt Tafel 3.

Tafel 3.

Öl	ASZ	zuges. Wasser ccm	Für 1 g Öl	
			zuges. Jod ccm n_{500}	gebund. Jod ccm n_{500}
Leinöl	58	0.35	76	26
	58	0.70	78	32
	132	—	129	54
	132	1.00	129	83
	551	—	533	344
	551	1.00	538	396
Erdnußöl	26	0.35	36	5
	26	0.70	36	5
	315	0.35	427	234
	315	0.70	391	241
Sesamöl	348	—	366	153
	348	1.00	355	222
Sesamölfettsäure	137	—	270	89
	137	0.30	276	137
	137	1.00	271	152
Leinölfettsäure..	43	—	57	13
	43	1.00	56	23

Ließ man die in Tafel 3 angegebene Jodmenge unter sonst gleichen Bedingungen nur 3 Min. auf das ranzige Sesamöl, ASZ 348, einwirken, so entsprach die ohne Wasserzusatz gebundene Jodmenge 23, die bei Zusatz von 1 ccm Wasser gebundene Jodmenge 59 ccm n_{500} . Beim ranzigen Erdnußöl, ASZ 315, betrug nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung der in Tafel 3 angegebenen Jodmenge die Jodbindung bei Zusatz von 0.35 ccm Wasser 194, bei Zusatz von 0.7 ccm Wasser 215 ccm n_{500} . Die Jodbindung eines ranzigen Leinöles, ASZ 558, während $\frac{1}{2}$ und 1 Stde. bei Zusatz von 0.3 und 1 ccm Wasser zeigt Tafel 4.

Tafel 4.

Einwirkungsdauer Stdn.	zuges. Wasser ccm	Für 1 g Öl	
		zuges. Jod ccm n_{500}	gebund. Jod ccm n_{500}
$\frac{1}{2}$	0.3	651	293
$\frac{1}{2}$	1.0	683	378
1	0.3	669	358
1	1.0	660	400

Bestimmung des aktiven Sauerstoffes unter Berücksichtigung der sekundären Jodbindung.

Bei verschiedenen Ölen und Ölfettsäuren bestimmten wir ASZ nach dem bisherigen Verfahren (ASZ a), die Jodbindung und ASZ unter Zusatz von freiem Jod (ASZ b). Der Zusatz an gesättigter Kallumjodidlösung (0.1, 0.5 oder 1 ccm) war dem Gehalt des Öles an aktivem Sauerstoff angepaßt, um eine Störung durch die Umsetzung des Jodwasserstoffes mit dem Luftsauerstoff auszuschließen. Bei Leinölfettsäure war trotz der niederen ASZ 1 ccm Kallumjodidlösung zuzugeben, ebenso bei Sesamölfettsäure, da nach unseren Beobachtungen bei Anwendung dieses Verfahrens auf freie Fettsäuren ein solcher Zusatz

angezeigt ist. Hier wurde wegen der verhältnismäßig geringen durch die Oxydationswirkung entstandenen Menge freien Jods die in dem gleichen Gemisch ohne Fettsäurezusatz während des 1-stdg. Stehenlassens auftretende freie Jodmenge bestimmt und beim Hauptversuch berücksichtigt. Bei einem Zusatz von 1 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung fanden wir im Blindversuch unter diesen Versuchsbedingungen meist einen Verbrauch von ungefähr 1 ccm $n_{/500}$ -Thiosulfatlösung. Die Ermittlung der Jodbindung erfolgte stets unter Zusatz derselben Wassermenge, wie sie mit der Kaliumjodidlösung bei der Bestimmung der ASZ in das Reaktionsgemisch eingeführt war. Die Bestimmung der ASZ b geschah in gleicher Weise wie die der ASZ a, nur enthielt hier das Chloroform-Eisessig-Gemisch von vornherein freies Jod. Das Ergebnis zeigt Tafel 1. ASZ b ist unter Berücksichtigung der Differenz zwischen der beim Versuch zugesetzten freien Jodmenge und der besonders festgestellten Menge des unter gleichen Bedingungen gebundenen Jods berechnet. Ist mehr freies Jod zugesetzt als beim vorhergehenden Versuch gebunden wurde, so ist dieser Mehrbetrag von dem Verbrauch an $n_{/500}$ -Thiosulfat abgezogen, ist dagegen weniger freies Jod zugegeben, so ist der Unterbetrag zugezählt. Alle Werte sind jeweils auf 1 g Öl und ccm $n_{/500}$ -Lösung berechnet.

139. Heinrich Rheinboldt und Francisco Berti: Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene und Pseudochalkogene in organischen Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo, Brasilien.]

(Eingegangen am 17. Mai 1941.)

Nachdem wir beobachtet hatten, daß Phenylbenzoat und Phenylthiobenzoat befähigt sind, eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen des Typs I zu bilden¹⁾, war es von Interesse festzustellen, ob in analog gebauten Verbindungen Sauerstoff und Schwefel die nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz als Pseudochalkogene klassifizierten Gruppen —NH— und —CH₂— isomorph zu vertreten vermögen.

Wir haben daher die Zustandsdiagramme folgender binärer Systeme untersucht:

- 1) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ V
- 2) $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ V
- 3) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ MK V
- 4) $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ MK V
- 5) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ V.

Das Ergebnis der Untersuchung ist, daß weder Sauerstoff noch Schwefel die Iminogruppe des Benzanilids isomorph zu vertreten vermag; in den beiden binären Systemen 1 und 2 von Phenylbenzoat und Phenylthiobenzoat mit Benzanilid tritt ein einfaches Eutektikum auf ohne Anzeichen von begrenzter Mischkrystallbildung. Dagegen kann die Methylengruppe des Desoxybenzoinis immerhin sowohl durch Sauerstoff wie durch Schwefel isomorph ersetzt werden. Die beiden binären Systeme 3 und 4 von Phenylbenzoat und -thiobenzoat mit Desoxybenzoin weisen eine begrenzte Mischkrystallbildung nach Typ V auf, mit allerdings recht ausgedehnten Mischungslücken im festen Zustand.

Dieses unterschiedliche Verhalten der NH- und CH₂-Gruppe in strukturell gleicher Bindung führen wir nach dem Vorbilde von A. Lüttringhaus²⁾

¹⁾ H. Rheinboldt u. S. Mathias, B. **73**, 433 [1940].

²⁾ A. **528**, 223 [1937]; B. **73**, 145, 1022 [1940].