

Über die gemäßigte Bromierung organischer Substanzen, insbesondere eine neue Jodzählbestimmung in Fetten und Ölen auf bromometrischem Wege.

Von Prof. Dr. KARL W. ROSENMUND, Berlin-Lankwitz.

Nach einem Vortrag, gehalten in der Sitzung der deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft vom 21. 10. 1923.

(Eingeg. 20./11. 1923.)

Bei der Bromierung organischer Verbindungen treten häufig Fälle auf, in denen die Einwirkung des Halogens weiter geht als gewünscht ist.

Phenol und Brom reagieren, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet, unter Bildung von Tribromphenol, eine Reaktion, die bekanntlich zur quantitativen Bestimmung der Carbonsäure verwendet wird. Bei der Bromierung des Saffrols entsteht niemals das Dibromid, sondern ein Tri- oder Pentabromid. Monobrombrenzcatechin- und Pyrogallol lassen sich entweder gar nicht oder nur auf Umwegen über andere Verbindungen herstellen. In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Kuhnhen¹⁾ habe ich versucht, diese Mängel der bestehenden Bromierungsmethoden durch Auffindung einer neuen Arbeitsweise zu beseitigen.

Wir gingen von dem Gedanken aus, die große Affinität des elementaren Broms, welche zu der unerwünschten Überbromierung Anlaß gab, dadurch zu verringern, daß wir sie durch geeignete Stoffe soweit absättigten, daß die Reaktion besser zu leiten war.

In den Additionsprodukten von Brom an Pyridin- und Chinolinsalzen fanden wir Verbindungen, die leicht herzustellen waren und die gewünschten Eigenschaften besaßen. Pyridin z. B. gibt in wässriger Lösung mit Brom eine schön kristallisierende, tief orangegefärbte Verbindung der Zusammensetzung $C_5H_5 \cdot N \cdot HBr \cdot Br_2$, in der zwei Bromatome labil gebunden und für Bromierungen verfügbar sind.

Es ist nicht erforderlich, die Additionsprodukte in Substanz herzustellen, sie werden in Lösung erhalten, wenn man Pyridin- oder Chinolinsulfat oder -chlorhydrat in Eisessiglösung mit der entsprechenden Menge Brom versetzt.

In noch einfacheren Fällen löst man die zu bromierende Substanz mit Pyridin- oder Chinolinsulfat in Eisessig, und tropft wie bei der gewöhnlichen Bromierung Brom hinzu. Indem sich primär die genannten Additionsverbindungen bilden und sekundär unter Bromabgabe zerfallen, wirken diese Salze katalytisch als Bromüberträger. Auf diese Weise konnten eine Anzahl von Bromverbindungen hergestellt werden, die auf dem üblichen Wege nicht herstellbar sind, z. B. Dibromsaffrol, Monobrombrenzcatechin, Acetobrompyrogallol und Acetobromresorcin, Monobromtyrosin.

Nachdem die Methode nach der präparativen Seite mit Erfolg erprobt war, unternahmen wir es, sie auch nach der analytischen Seite auszubauen und bromometrische Methoden zu schaffen, welche die teuren jodometrischen zu ersetzen imstande sind.

Zunächst wandten wir uns der Jodzählbestimmung in Fetten und Ölen zu²⁾.

Von den bekannten diesbezüglichen Methoden ist allein die Winklersche eine rein bromometrische. Ihre Resultate sind jedoch etwas schwankend, so daß sie die alte Hüblsche Methode nicht zu ersetzen vermochte. Neuerdings wird die auf der Verwendung von Jodbrom beruhende Hanussche Methode besonders bevorzugt. Die von uns verwendete Pyridinsulfatdibromidlösung hat sich bei zahlreichen Jodzählbestimmungen auf das beste bewährt. Sie gibt in keinem Falle schlechtere Resultate als die Hanussche Methode, besitzt dieser gegenüber verschiedene Vorzüge und gestattet als erste auch die Jodzählbestimmung des Cholesterins.

Herstellung der Pyridinsulfatdibromidlösung.

8 g reines Pyridin und 10 g konzentrierte Schwefelsäure werden zunächst gesondert unter Kühlung in je 20 ccm Eisessig gelöst, und diese Lösungen vorsichtig, d. h. unter Vermeidung großer Wärmeentwicklung zusammengeschüttet. Zu dem Gemisch fügt man 8 g Brom in 20 ccm Eisessig und ergänzt das Volumen mit Eisessig auf 1 l. Die Lösung ist nahe $\frac{1}{10}$ normal.

Titerstellung der Pyridinsulfatdibromidlösung.

a) Die Titerstellung erfolgt mittels $\frac{1}{10}$ n.-arseniger Säurelösung. Man läßt 20 ccm $\frac{1}{10}$ n.-arsenige Säurelösung aus einer Bürette in einen Kolben einfließen, gibt 10 ccm verdünnte Salz- oder Schwefel-

säure und 20–30 ccm Wasser hinzu, und färbt die Lösung mittels einiger Tropfen einer alkoholfreien, wässrigen Methylorange-lösung deutlich rosa. Nun läßt man unter gutem Schwenken des Kolbens über einer weißen Unterlage die Pyridinsulfatdibromidlösung aus einer Bürette hinzufließen, bis die rosa Farbe der Flüssigkeit verschwindet.

b) Die Titerstellung erfolgt jodometrisch wie bei der Hanuss-lösung.

Da die nach a oder b bestimmten Titer etwas differieren, so muß bei der Ausführung der Analyse die Titration wie bei der Titerstellung erfolgen. Aus Gründen der Jodersparnis kommt jedoch hauptsächlich Methode a in Betracht.

Ausführung der Jodzählbestimmung.

Man löst die gewogene Menge des Fettes oder Öles (0,1–0,2 g bei Ölen, 0,6–0,8 g bei festen Fetten) in einem Jodkolben in 10 ccm Chloroform⁴⁾ und fügt 20–25 ccm der $\frac{1}{10}$ n.-Pyridinsulfatdibromidlösung hinzu. Sollte die Lösung nach dem Umschwenken nicht klar sein, so wird etwas Essig hinzugegeben. Nach spätestens 5 Minuten ist die Reaktion beendet. Unter vorsichtigem Öffnen des Jodkolbens verdünnt man seinen Inhalt mit 50–60 ccm Wasser, schüttelt durch und läßt zu dem Bromüberschuß aus einer Bürette etwas mehr $\frac{1}{10}$ n.-arsenige Säurelösung hinzufließen als zum Verschwinden der Bromfärbung nötig ist. Man schüttelt kräftig durch und versetzt nun die Mischung mit 2–3 Tropfen einer wässrigen Lösung von Methylorange. Verschwindet die rosa Farbe, so muß noch etwas $\frac{1}{10}$ n.-arsenige Säurelösung hinzugegeben und wiederum mit Methylorange gefärbt werden. Die rosa gefärbte Mischung wird nun unter häufigem Umschwenken des Kolbens mit der eingestellten Pyridinsulfatdibromidlösung vorsichtig auf Farblosigkeit zurücktitriert.

Titerbeständigkeit.

Die Pyridinsulfatdibromidlösung zeigt die gleiche Titerbeständigkeit wie die Hanussche Jodbromlösung. Die Beständigkeit beider hängt von der Beschaffenheit des Eisessigs ab. Bei Verwendung von Eisessig-Kahlbaum zeigt die Pyridinsulfatdibromidlösung vom 4. Tage an über Monate hinaus keine Veränderung. Wird die Lösung in einer größeren, nur teilweise gefüllten Flasche aufbewahrt, so treten beim häufigen Öffnen und Umschütteln, namentlich an warmen Tagen, Veränderungen auf, so daß es sich unter solchen Umständen empfiehlt, den Titer öfters nachzuprüfen.

Dauer der Einwirkung.

Wie aus den Zahlen der Tabelle 1 hervorgeht, ist bei der Pyridinsulfatdibromidlösung die Reaktion in jedem Falle in den ersten zwei Minuten beendet. Bei der Hanussmethode ist bei Ölen mit höherer Jodzahl eine längere Zeit erforderlich.

Tabelle 1.

Art des Fettes oder Öles	Methode	Dauer der Einwirkung, darunter die Jodzahlen:			
		2 Min.	15 Min.	30 Min.	50 Min.
Ölsäure	PyBr ₂	90,23	89,76	89,86	89,54
	JBr	90,01	89,95	90,48	90,37
Leinöl	PyBr ₂	174,8	174,1	174,6	173,9
	JBr	164,5	175,2	174,6	176,2
Schweineschmalz . .	PyBr ₂	64,76	64,84	64,89	64,92
	JBr	59,84	64,11	63,94	64,50

Einfluß des Überschusses an Reagens.

Die Pyridinsulfatdibromidlösung wirkt in einem Überschuß von 20% angewandt konstant. Die Jodbromlösung gibt mit steigendem

Tabelle 2.

Olivenöl				Sesamöl				Leinöl			
mit PyBr ₂		mit JBr		mit PyBr ₂		mit JBr		mit PyBr ₂		mit JBr	
Halogen-überschuß	Jodzähl	Halogen-überschuß	Jodzähl	Halogen-überschuß	Jodzähl	Halogen-überschuß	Jodzähl	Halogen-überschuß	Jodzähl	Halogen-überschuß	Jodzähl
%		%		%		%		%		%	
19,6	82,3	24,9	74,7	20,5	108,7	23,4	79,5	23,5	172,6	31,0	133,6
33,0	82,1	46,7	80,3	36,0	109,4	32,4	102,5	35,0	173,5	40,6	148,2
44,5	82,4	58,0	81,7	51,0	108,9	47,4	109,1	46,5	172,5	48,6	172,3
58,7	82,2	65,7	82,6	—	—	—	—	—	—	—	—
68,8	82,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

4) In vielen Fällen kann man statt des Chloroforms Eisessig nehmen.

¹⁾ Ber. d. dtsh. chem. Ges. 56, 1262, 2042 [1923].

²⁾ Grimaux u. Ruotte. C. v. 68, 929. Trowbridge u. Diehl. Am. Soc. 19, 569.

³⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 46, 151 [1923].

Überschuß steigende Jodzahlen, erst bei 50–70% werden konstante Werte erhalten (Tabelle 2). Erstere ist also sparsamer im Verbrauch.

Bei der Bestimmung des Cholesterins darf kein höherer Überschuß an Pyridinsulfatdibromidlösung als 20–30% angewandt werden, da sonst leicht Überwerte erhalten werden (Tabelle 3).

Außer den genannten Analysenmethoden ist weiterhin die bromometrische Bestimmung des Arsens und des Phenols ausgearbeitet worden. Bezüglich der Arsenbestimmung ergab sich die Annehmlich-

Tabelle 3.

	Versuche mit Cholesterin			
Halogenüberschuß	14,7	28,8	20,8	25,8 %
Dauer der Einwirkung . . .	2	2	2	2 Minuten
Jodzahl	64,7	66,0	65,7	65,6
Halogenüberschuß	17,3	27,0	20,4	23,5 %
Dauer der Einwirkung . . .	5	15	30	50 Minuten
Jodzahl	66,3	66,2	66,3	66,1
Halogenüberschuß	48,4	38,6	48,8	33,1 %
Dauer der Einwirkung . . .	5	5	2	2 Minuten
Jodzahl	71,5	67,9	67,0	67,2

keit, daß die Titration in beliebig mineralaurer Lösung erfolgen kann, also nicht in neutralisierter, bicarbonathaltiger Lösung wie bei der jodometrischen Methode.

Bestimmung der arsenigen Säure.

Die Bestimmung erfolgt wie bei der Titerstellung, zu der ja arsenige Säure verwendet wurde.

Bestimmung des Phenols.

20 ccm der nach der Vorschrift des D. A. B. 5 hergestellten Carbol-säure werden in einen Jodkolben eingemessen und ein Überschuß der titrierten Pyridinsulfatdibromidlösung zugegeben. Nach kurzem Durchschütteln des Kolbeninhalts wird kurze Zeit abgewartet, bis das gebildete Tribromphenol zusammengeballt ist, und dann $\frac{1}{10}$ n-arsenige Säurelösung in kleinem Überschuß zugegeben. Man färbt mit wässriger Methylorange-Lösung rosa und titriert mit Pyridinsulfatdibromid zurück.

Angewandt: 0,0239 mg Phenol;
gefunden: 0,0236 mg und 0,0239 mg.

[A. 220.]

Über die Bedeutung der wasserlöslichen Bestandteile in Imprägnierteerölen.

Von Ing. ROBERT NOWOTNY, Wien.

(Eingeg. am 13./11. 1923.)

Das Steinkohlenteeröl ist bekanntlich der wichtigste Vertreter der öligen Holzimprägniermittel, die im allgemeinen durch ihre Unlöslichkeit im Wasser gekennzeichnet sind und aus diesem Grunde im Gegensatz zur großen Gruppe der wasserlöslichen Holzschutzstoffe stehen. Es mag daher im ersten Augenblick auffallend erscheinen, wasserlöslichen Anteilen des Kreosotöles besondere Bedeutung zuschreiben zu wollen. Aber bei näherer Untersuchung zeigt es sich, daß die Meinung von der Unlöslichkeit des Teeröles nur bis zu einem gewissen Grade aufrechterhalten werden kann, denn es hat sich im Laufe der Jahre ergeben, daß verschiedene darin vorkommende Körper mehr oder weniger im Wasser löslich sind.

Das Teeröl besteht, wie bekannt, aus einer sehr großen Zahl von Körpern, die in chemischer Hinsicht außerordentlich stark voneinander abweichen; einige hiervon haben sauren Charakter (sogenannte Teersäuren, saure Öle), andere verhalten sich wie Basen, ein großer Teil des Öles endlich besteht aus neutralen Körpern. Zur ersten Gruppe gehören die Phenole, Naphthole und ähnliche Derivate. Vom niedrigsten Gliede der Phenole, dem eigentlichen Phenol (der Carbonsäure), kann hier abgesehen werden, weil es in qualitätsmäßig gelieferten Imprägnierölen nur in sehr geringer Menge vorkommt. In merklichen Anteilen finden sich dagegen die höheren Homologen (Kresole, Xylenole) vor. Zu den Teerbasen sind Chinolin, Isochinolin, Akridin und ähnliche einzureihen. Zur letzten Gruppe sind namentlich Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Phenanthren usw.) und verschiedene andere Körper zu zählen.

In jeder der drei erwähnten Gruppen finden sich Stoffe, die praktisch genommen in Wasser unlöslich sind, und solche, die eine wenn auch geringe Löslichkeit aufweisen. Die Rolle solcher wasserlöslichen Bestandteile im Imprägnierteeröl hat in neuerer Zeit Ernest Bate-

man¹⁾, Chemiker im Forest Products Laboratory, Madison, einem besonderen Studium unterworfen. Ich will im folgenden seine sehr beachtenswerten Ausführungen in Kürze wiedergeben. Bateman spricht die Ansicht aus, daß ein Stoff im lebenden Organismus nur dann als Gift wirksam sein könne, wenn er mehr oder weniger in Wasser löslich ist. Dabei muß die Löslichkeit des Giftes so groß sein, daß man dem Organismus eine tödliche Dosis beibringen könne. Damit ein Holzimprägniermittel wirksam sei, muß es giftige Bestandteile enthalten, die sich im Wasser bis zu einem gewissen Grade lösen; das muß daher auch für die Teeröle gelten. Ein Teil ihrer wasserlöslichen Bestandteile hat giftige Eigenschaften und wird daher antiseptisch wirken; diese Schutzstoffe sind im überschüssigen, antiseptisch unwirksamen Öle gelöst, das sonach als Reservoir für die wirksamen Bestandteile dient. Bateman hat diesen wasserunlöslichen, indifferenten Anteil aus Teeröl isoliert und auf seine antiseptischen Eigenschaften untersucht. Er ging hierbei von einem Kreosotöl mit höherem Siedepunkt aus; durch fraktionierte Destillation wurden die unter 270°C siedenden Anteile entfernt. Das über dieser Temperatur siedende Öl wurde durch Abkühlen und Pressen von ausgeschiedenen festen Bestandteilen befreit und dann mit Ätznatron und Schwefelsäure behandelt, hierauf drei Wochen lang abwechselnd mit Säure und Alkalilauge gekocht, die täglich erneuert wurden, bis die wässrige Lösung keine Spur mehr von Teersäuren oder Teerbasen enthielt. Durch diese Behandlung wurden alle wasserlöslichen Bestandteile, mochten sie nun sauren, basischen oder neutralen Charakter aufweisen, aus dem Öl vollständig entfernt. Bei der mykologischen Prüfung des zurückbleibenden indifferenten Öles (von Bateman barren-oil genannt) mit dem holzerstörenden Pilz *Fomes annosus* ergab sich, daß ein Zusatz von 20 % desselben zum Agar-Nährboden nicht imstande war, den Pilz abzutöten, es war lediglich eine geringe Wachstumshemmung festzustellen. Hiermit war das Vorhandensein eines antiseptisch fast ganz unwirksamen Öles im Kreosotöle bewiesen; der Anteil hiervon war sehr beträchtlich; im untersuchten Falle betrug er 40 % vom ursprünglichen Teeröl.

Bringen wir nun Kreosotöl mit Wasser zusammen, so ergibt sich folgende Sachlage: Die wasserlöslichen giftigen Körper sind im indifferenten Öle vollkommen gelöst, im Wasser lösen sie sich teilweise ebenfalls. Es tritt nun eine Aufteilung der wasserlöslichen Anteile auf die zwei anderen Medien in der Weise ein, daß ihre Konzentration in dem einen Mittel, dem indifferenten Öle, zu jener im zweiten Medium, dem Wasser, in einem ganz bestimmten, für die drei Mittel gleichbleibenden Verhältnisse, der partiellen Löslichkeit, steht. Die Löslichkeit der giftigen Körper im indifferenten Öle ist vielmal größer als im Wasser. Wir wollen uns nun den Einfluß der partiellen Löslichkeit bei einer Änderung der Wassermenge klar machen. Es wird angenommen, die Löslichkeit der pilzwidrigen Körper im indifferenten Öle sei hundertmal größer als im Wasser, und in einem Falle sei 1 g des giftigen Anteiles in 9 g des indifferenten Öles gelöst. Bei der Berührung mit Wasser findet eine Aufteilung des fungiziden Teiles auf das indifferente Öl und das Wasser statt. Der Anteil im ersteren ist gleich dem Produkte aus seiner Konzentration und dem Gewichte dieses Öles; ähnlich ergibt sich die ins Wasser übergehende Menge als Produkt der Konzentration der wässrigen Lösung und der Gewichtsmenge des Wassers. Bringen wir die früher erwähnte Öllösung mit 100 g Wasser zusammen, und ist x die Konzentration der wässrigen Lösung, so ergibt sich die Menge des im indifferenten Öle verbliebenen Antiseptikums zu $9 \cdot 100 \cdot x$ und die in Wasser gelöste zu $100 \cdot x$. Die Mengen der in den zwei Mitteln gelösten giftigen Anteile verhalten sich daher wie 9 : 1, es verbleiben also 0,9 g derselben im Öl, 0,1 g findet sich im Wasser vor, woraus eine Lösung von 0,1 % resultiert.

Nimmt man die halbe Menge des Öles und fügt wieder 100 g Wasser hinzu, so beträgt der im indifferenten Öl vorhandene Anteil des Antiseptikums jetzt $4,5 \cdot 100 \cdot x$ und jener im Wasser $100 \cdot x$, wenn x die neue Konzentration der wässrigen Lösung bedeutet. Man hat jetzt 0,5 g Antiseptikum im Verhältnis 4,5 : 1 auf die lösenden Medien aufzuteilen und findet, daß 0,41 g hiervon im indifferenten Öle und 0,09 g im Wasser gelöst sind, die Konzentration der wässrigen Lösung ist jetzt daher 0,09 %. Durch Verminderung der Ölmenge um 50 % haben wir daher die Konzentration der wässrigen Lösung nur um 10 % erniedrigt.

Aus den vorstehenden Darlegungen folgt ohne weiteres, daß es nicht möglich ist, beim Zusammenbringen von solchen Ölen selbst mit einer größeren Menge von Wasser die darin löslichen Anteile

¹⁾ A theory on the mechanism of the protection of wood by preservation (Proceedings Amer. Wood Preserv. Assoc. 1920) und The isolation of barren-oil from coal tar creosote and a mathem. proof of the existence of a solubility partition (Amer. Wood Pres. Assoc. 1921).