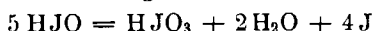


## 143. J. J. A. Wys: Zur Jod-Additionsmethode.

(Eingegangen am 28. März.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich zu beweisen versucht, dass in der Hübl'schen Lösung die unterjodige Säure der addirte Körper ist, und dass die Zersetzung beim Aufbewahren dieser Lösung auf eine Oxydation des Alkohols durch diese Säure zurückzuführen ist.

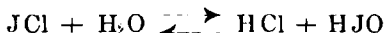
Zur Verbesserung dieser Methode könnte man nun daran denken, die unterjodige Säure selbst zu gebrauchen. Wenn nicht schon ihre Darstellung und die Aufbewahrung ihrer Lösung sehr erhebliche Schwierigkeiten ergeben würden, so muss doch der Umstand, dass sie sich immer nach der Gleichung



langsam umgesetzt, ihrer Verwendung entgegenstehen; denn diese Umsetzung würde zwar den Titer der Lösung nicht beeinflussen; die Fähigkeit zur Addition muss aber mit der unterjodigen Säure verschwinden. — In der Hübl'schen Lösung wird dieser Jodsäurebildung eine Grenze gestellt durch die Salzsäure, die nach der Gleichung



die Jodsäure wieder zu Jodchlorid, und unter Mitwirkung des Wassers



zu unterjodiger Säure zurückführt.

Man wird also am besten thun, die Möglichkeit dieser Zurückführung beizubehalten, und also nicht unterjodige Säure, sondern Jodchlorid verwenden. Es wird dann natürlich sogleich nothwendig, ein Lösungsmittel zu benutzen, das genügend Wasser enthalten kann, um den grössten Theil des Jodchlorids zu zersetzen.

Nun kann man, wie in der Hübl'schen Lösung, nicht von Jodchlorid selber ausgehen, sondern auch dieses durch eine Gleichgewichtsreaction entstehen lassen; es hat dies aber keinen Vortheil.

Weiter soll man, damit eine Lösung, deren Titer so constant als möglich sei, erhalten wird, ein Lösungsmittel wählen, dass von der unterjodigen Säure nicht oder nur schwer oxydirt wird.

Ich erhielt gute Resultate mit einer Lösung von Jodchlorid in 95-procentiger Essigsäure. Man stellt sie am besten dar, indem man 13 g Jod in 1 L Essigsäure löst, den Titer dieser Lösung bestimmt und langsam einen durch Waschen von Salzsäure befreiten Chlorstrom hindurchführt, bis der Titer verdoppelt ist. Nach einiger Uebung lässt sich dieser Punkt an dem Farbenschlag leicht genau treffen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie 1898, Heft 13.

Name des Oeles	Titer der Lösung	Ueber- schuss in pCt. der Total- menge	Einwirkungs- dauer		Jodzahl
			Stun- den	Mi- nuten	
Leinöl <sup>1)</sup>	48.18	68	4	—	180.91 (Hübl)
	48.61	57	—	5	181.58
	48.61	57	—	7	182.25
	48.61	57	—	10	182.17
Leberthran <sup>2)</sup>	48.18	61	4	—	160.64 (Hübl)
	49.22	47	—	5	164.79
	47.06	52	—	7	165.74 <sup>3)</sup>
	56.27	65	—	8	166.51
	51.25	62	—	9	166.23
Maisöl <sup>3)</sup>	46.47	68	4	—	124.87 (Hübl)
	49.22	65	—	3	127.55
	51.25	64	—	6	128.56
	47.06	63	—	7	128.38
Mohnöl <sup>4)</sup>	46.47	69	4	—	119.36 (Hübl)
	49.22	69	—	3	119.66
	47.06	57	—	7	119.67
Sonnenblumenöl <sup>5)</sup>	46.47	70	4	—	117.81 (Hübl)
	49.22	69	—	3	118.92
	47.06	63	—	7	119.01
Sesamöl <sup>6)</sup>	46.47	69	4	—	110.35 (Hübl)
	56.27	68	—	5	111.87
	47.06	57	—	7	111.75
Cottonöl <sup>7)</sup>	46.47	68	4	—	108.76 (Hübl)
	49.22	59	—	3	110.07
	47.06	59	—	7	109.83
Rüböl <sup>3)</sup>	48.18	68	4	—	102.96 (Hübl)
	49.22	65	—	3	103.08
	47.06	61	—	7	103.33
Erdnussöl <sup>8)</sup>	48.18	74	4	—	87.26 (Hübl)
	47.09	70	—	2	86.89
	47.09	70	—	3	87.13
	47.09	70	—	5	87.25
Olivenöl <sup>3)</sup>	46.47	70	4	—	83.27 (Hübl)
	49.22	70	—	3	84.39
	47.06	70	—	7	84.45

<sup>1)</sup> Aus Russischem Samen gepresst. <sup>2)</sup> Reiner, fast farbloser Dampfthran.  
<sup>3)</sup> Aus dem Handel. <sup>4)</sup> Aus Holländischem Samen gepresst; 2 $\frac{1}{2}$  Jahr alt,  
in gut verschlossener Flasche aufbewahrt. <sup>5)</sup> Aus Holländisch. Samen gepresst.  
<sup>6)</sup> Aus Engl.-Indisch. Samen gepresst. <sup>7)</sup> Aus Egyptischem Samen gepresst.  
<sup>8)</sup> Aus Cayor-Nüssen gepresst. <sup>9)</sup> Bei sämtlichen Versuchen trübt sich  
die Mischung; grösserer Chloroform-Zusatz hebt diese Trübung nicht auf.

Eine solche Lösung zeigte sofort nach der Herstellung einen Titer von 56.46 (ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Hyposulfit pro 25 ccm der Lösung); nach  $4 \times 24$  Stunden 56.28, und nach weiteren  $3 \times 24$  Stunden 56.27. Sie ist also noch weit constanter, als die Waller'sche Lösung.

Mit dieser Lösung arbeitet man ganz wie mit der Hübl'schen. Nur braucht man beim Titiren weniger Jodkalium zuzusetzen (10 ccm 10-procentiger Lösung genügen). Vorstehende Tabelle giebt die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen. Bei jedem Oele ist auch die Hübl'sche Jodzahl angeführt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass für die Oele mit niedriger Jodzahl die Addition beim angeführten Ueberschuss in 3—4 Minuten beendet ist. Bei den Oelen mit höherer Jodzahl geschieht sie langsamer. Nimmt man nicht allzu viel Oel, so werden 10 Minuten immer genügen.

Die erhaltenen Jodzahlen desselben Oeles zeigen eine genauere Uebereinstimmung, als sie gewöhnlich nach Hübl's Methode erzielt wird.

Die Zahlen sind fast alle etwas höher, als die Hübl'schen. Zur Controlle, ob diese Zahlen die richtigeren sein könnten, habe ich einen Versuch mit Allylalkohol, den ich speciell hierfür gereinigt hatte, angestellt. Die theoretische Jodzahl ist 435 (Atomgewicht  $J = 124.75$ ). Lewkowitsch<sup>1)</sup> erhielt nach Hübl's Methode mit diesem Alkohol Zahlen von 349—376. Ich fand mittels einer 2 Tage alten Hübl'schen Lösung bei 75 pCt. Ueberschuss und 20 Stunden Einwirkung 425, und mit Jodchlorid in Essigsäure bei einem Ueberschuss von gleichfalls 75 pCt. nach 5 Minuten 434.1 und nach 10 Minuten 436.8.

Delft, Laboratorium der Olifabrik. März 1898.

---

#### 144. R. Stoermer und M. Franke: Zur Kenntniss der Morpholinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]  
(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit haben R. Stoermer und H. Brockerhof<sup>2)</sup> eine Reaction mitgetheilt, nach der sich aus dem von ihnen erhaltenen *o*-Nitrophenacetol,  $C_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CII_7 \cdot CO \cdot CH_3$ , sehr leicht synthetisch ein 2-Methylpneumorpholin erhalten liess. Wir haben aus verschiedenen Gesichtspunkten diese Untersuchungen fortsetzen zu müssen geglaubt, einmal um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction spe-

<sup>1)</sup> Benedikt und Lewkowitsch, Oils, fats and waxes, S. 136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1631.