

Indol.

10 g ω , ω -Dinitro-styrol wurden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol gelöst und mit Eisenfeile versetzt. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade setzt die Reaktion plötzlich ein, was sich an einer starken Temperaturerhöhung bemerkbar macht, die man durch Kühlung mäßigt. Nach 10 Min. gibt man Natronlauge zu und destilliert mit Wasserdampf. Es geht erst Alkohol über, dann Indol, das im Kühler krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 52° . Die Ausbeute beträgt 1.9 g.

ω .1300 g Sbst.: 14.4 ccm N (17° , 716 mm). — C_8H_7N . Ber. N 11.97. Gef. N 12.23.

199. B. M. Margosches, Ludwig Friedmann, Erwin Scheinost und Walter Tschörner: Zur chemischen Natur der Fette, II.¹⁾: Die Überjodzahl fetter Öle und ungesättigter Fettsäuren mit gleicher Jodzahl.

[Aus d. Laborat. f. Chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]
(Eingegangen am 8. April 1925.)

Olivenöl und Ricinusöl, Öle mit nahezu gleicher Jodzahl, lassen sich durch ihre „Überjodzahl“, also durch ihre, bei einer Versuchsdauer von 24 Stdn. unter bestimmten Verhältnissen ermittelte Jodzahl unterscheiden¹⁾. Es schien uns von Interesse, weitere Beispiele von je zwei fetten Ölen mit gleicher Jodzahl, wie „Mohnöl — Sonnenblumenöl“, „Sesamöl — Baumwollsamensöl“ und „Mandelöl — Rüböl“ heranzuziehen, um an der Hand ihrer Überjodzahl eine Unterscheidungsmöglichkeit festzustellen.

Die eingehaltene Arbeitsweise entspricht der in unserer ersten Mitteilung gegebenen, wobei noch nachzutragen ist, daß zwecks leichterer Titration des Jods gegen Ende der Titration mit Thiosulfat einige Kubikzentimeter Kohlenstofftetrachlorid hinzugefügt werden.

Die Tabelle I gibt die hydrolytischen Jodzahlen (Werte, die den Hüblschen Jodzahlen entsprechen) und die Überjodzahlen der oben genannten Öle wieder und zeigt, daß man mit Hilfe der Überjodzahl die genannten Öle mit gleicher Jodzahl voneinander unterscheiden kann.

Eine viel wichtigere Frage war, zu ermitteln, ob bei Ölgemischen, die aus zwei Ölen von ungefähr gleicher Jodzahlhöhe bestehen, durch Bestimmung der Überjodzahl des Gemisches — unter Heranziehung der bekannten Überjodzahlen der im Ölgemisch enthaltenen beiden Öle — die quantitative Zusammensetzung des Gemisches festzustellen wäre.

Wir haben den Fall „Olivenöl — Ricinusöl“ eingehender untersucht, da sich in diesem Falle die Überjodzahlen der beiden in Betracht kommenden Öle voneinander besonders stark unterscheiden. Hier könnten somit neben dem sonst gegebenen qualitativen Anhaltspunkt vielleicht auch quantitative Daten erhalten werden.

¹⁾ I. Mitteilung: B. M. Margosches, L. Friedmann und W. Tschörner, B. 58, 794 [1925].

Tabelle I.
Jodzahlen und Überjodzahlen einiger fetter Öle.

Vers. Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g	Jodverbr. in cem $n_{10}^2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	J.-Z.	P.-J.-Z.
1.	Olivenöl	0.1571	10.43	84.3	—
2.		0.1555	14.66	—	119.7
3.	Ricinusöl	0.1421	9.81	87.7	—
4.		0.1422	18.18	—	162.2
5.	Rüböl	0.1427	11.25	100.1	—
6.		0.1409	15.79	—	142.2
7.	Mandelöl	0.1371	10.96	101.5	—
8.		0.1318	15.32	—	147.5
9.	Baumwollsamensöl . .	0.1368	11.76	109.1	—
10.		0.1337	14.64	—	139.0
11.	Sesamöl	0.1299	11.18	109.2	—
12.		0.1283	14.70	—	145.4
13.	Sonnenblumenöl . .	0.1153	12.16	133.9	—
14.		0.1184	17.32	—	185.6
15.	Mohnöl	0.1084	11.41	133.6	—
16.		0.1142	17.82	—	198.1

Aus der Tabelle II ist zu entnehmen, daß sich durch die Ermittlung der Überjodzahl eines Olivenöl-Ricinusöl-Gemisches die Zusammensetzung des Gemisches ergibt. Der hierbei auftretende Fehler beträgt ungefähr — 5%. Bei der Untersuchung des Olivenöl-Ricinusöl-Gemisches zeigt sich, daß, je höher der Gehalt an Olivenöl ist, umso besser die Resultate mit den tatsächlichen Einwägen übereinstimmen; es ist somit hier eine Beeinflussung durch die Hydroxylgruppe wahrzunehmen²⁾.

Tabelle II.
Überjodzahlen von Olivenöl-Ricinusöl-Gemischen.

Vers. Nr.	%		Einwage g	Jodverbr. in cem $n_{10}^2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	P.-J.-Z.	
	Olivenöl	Ricinusöl			gef.	ber.
1.	75.68	24.32	0.1443	14.58	128.2	130.0
2.	48.22	51.88	0.1558	17.34	139.6	141.7
3.	26.88	73.22	0.1464	17.61	152.7	160.8

²⁾ Ebenso zeigt Leinöl-Firnis eine größere Reaktionsgeschwindigkeit als Leinöl.

Um eine weitere Überprüfung unserer Ansichten über den Einfluß von Hydroxylgruppen vorzunehmen, zogen wir auch das ebenfalls hydroxylhaltige Traubenkernöl in den Kreis unserer Betrachtung. Die diesbezüglichen Daten, die wir der besseren Übersicht halber nicht tabellarisch, sondern im Schaubild 1 wiedergeben, bestätigen es, daß auch hier die Hydroxylgruppe die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

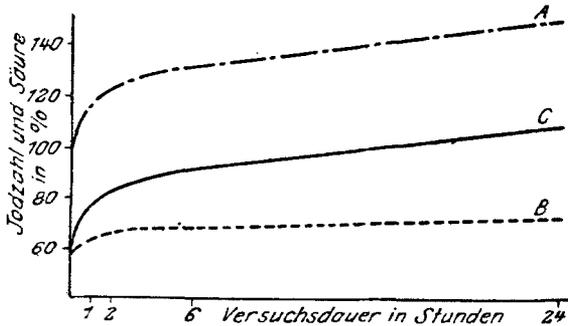


Fig. 1. (Traubenkernöl).

- A = Jodzahl-Werte.
- B = Säure in % des Jodverbrauchs.
- C = Säure in % Jod, auf die Einwage bezogen.

Von Bedeutung schien uns ferner auch, zwei ungesättigte Fettsäuren mit gleicher Jodzahl zu untersuchen. Wir wählten hierfür die 9.10-Ölsäure und die 9.10-Elaidinsäure. Die Schaubilder 2 (Ölsäure) und 3 (Elaidinsäure) zeigen nun das verschiedene Verhalten dieser ungesättigten Säuren.

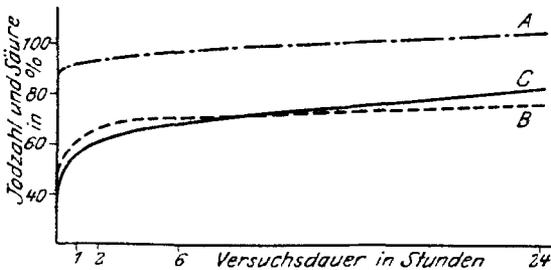
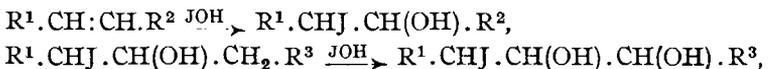


Fig. 2. (Ölsäure).

Während sich für die 9.10-Ölsäure die Reaktionen in der in unserer ersten Mitteilung geschilderten Art abspielen, und zwar:



tritt bei der Elaidinsäure unter andauernder Einwirkung von alkoholischer Jodlösung und Wasser zunächst die Absättigung der Lückenbindungen ein, und nachher dürfte sich trotz vermehrter Säurebildung wegen der gleichbleibenden Jodzahl die Reaktion im folgenden Sinne vollziehen:



Wie sich aus dem bisher veröffentlichten Material entnehmen läßt, ist die Bestimmung der Überjodzahl sowohl vom wissenschaftlichen, wie vom analytisch-chemischen Standpunkte von Interesse. Die technisch-analytische Bedeutung der Überjodzahl kann hier nicht mit einbezogen werden.

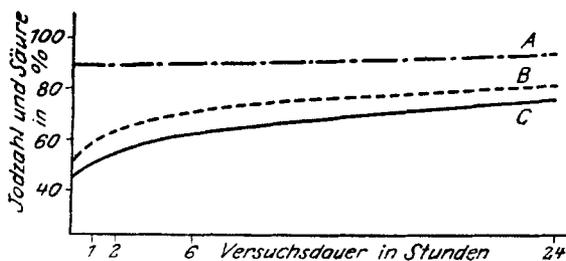


Fig. 3. (Elaidinsäure).

200. D. Holde und R. Gentner: Über Linolsäure und deren Anhydrid.

[Ans d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1925.)

I. Linolsäure.

Über den Erstarrungs- und Schmelzpunkt der seit langem bekannten Linolsäure fand sich bis vor zwei Jahren in der Literatur nur die nach oben abgrenzende, unsichere Angabe, daß die Säure bei -18° noch flüssig ist. Wann sie darunter fest wird und wann sie schmilzt, war nicht bekannt. Die später versuchte Bestimmung des Schmelzpunktes der aus Petroläther Lösung bei -75° in rein weißem, festem Zustand abgeschiedenen Säure im Capillarrohr befriedigte wegen des zu schnellen Temperaturanstieges noch nicht¹⁾. Die aus diesem Anlaß nunmehr unter genügend langsamem Temperaturanstieg vorgenommenen Versuche führten bei Proben verschiedener Herstellung zu befriedigenden, genügend übereinstimmenden Ergebnissen. Der Schmelzpunkt der Linolsäure lag, in der Capillare bestimmt, bei drei Proben verschiedener Herstellung zwischen -8° und -7° .

Der bei sehr schneller Abkühlung im Alkoholbad (abgekühlt durch Äther-Kohlensäure-schnee) vor der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarrohr festgestellte Erstarrungspunkt wurde entsprechend der obigen Literaturangabe (bei -18° flüssig) und den früheren Feststellungen von Holde und Weill auch bei unseren neueren Versuchen zunächst wesentlich tiefer, nämlich bei -25° bis -20° gefunden, so daß die Linolsäure wie viele flüssige Fette

³⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Ein anderes Verhalten zeigt das Isomeren-Paar „Ricinolsäure-Ricinelaidsäure“. Die Ricinolsäure verhält sich ähnlich der Ölsäure (vergl. B. 58, 795, Versuchs-Nr. 5 [1925]), während bei der Ricinelaidsäure nach Absättigung der Lückenbindung der Jodzahlwert, wie auch die Säuremenge konstant bleiben.

¹⁾ D. Holde und S. Weill, Chem. Umschau 30, 205 [1923].