

Erstarrungs- und Schmelzpunkt im Capillarrohr: Die Bestimmung erfolgte analog der bei der Linolsäure befolgten Arbeitsweise. Erstarrungspunkt bei schneller Abkühlung im Alkoholbad -18° . Schmp. -4° bis -3° bei einem Temperaturanstieg von etwa 2° in 10 Min.¹²⁾, Kontrollbestimmung: -3.5° bis -2.8° .

Ein erneut hergestelltes Präparat von der Jodzahl 177 und 177.2 (Theorie 187) zeigte den Schmp. -4.5° bis -3.5° .

Dichte: $d_4^{23.5} = 0.901$.

Refraktion: $n_D^{11.5}$ 1.4775, $n_D^{21.5}$ 1.4737. Hieraus ber. $n_D^{20} = 1.4743$.

Molekularrefraktion: $(C_{17}H_{31}CO)_2O$. Ber. 168.26. Gef. 168.88.

Jodzahl: 0.0960 g, 0.1152 g Sbst. verbrauchten eine 13.4 ccm und 16.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung entspr. Jodbrommenge (Halogen-Überschuß 74.4 und 69% der angewandten Menge).

$C_{36}H_{62}O_3$. Ber. J.-Z. 187. Gef. J.-Z. 177.2, 178.5.

Die etwa 5% unterhalb der Theorie liegende Jodzahl erklärt sich teils aus den oben bei der Linolsäure angeführten Gründen, zum Teil vielleicht aus einer etwas unzureichenden Halogenisierung der stark ungesättigten Substanz durch das Hanus-Reagens: Die Molekularrefraktion und das Molekulargewicht erweisen die weitgehende Reinheit des Körpers.

Molekulargewicht. 0.1144 g Sbst. in 0.3371 g Campher: $\Delta = 25^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. 542.5. Gef. Mol.-Gew. 543.0.

201. D. Holde und A. Gorgas: Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper (I).

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

(Eingegangen am 2. April 1925.)

J. Ephraim¹⁾ hat zuerst die Vermutung v. Hübls bestätigt, daß bei dessen Jodzahl-Bestimmung von ungesättigten Fettsäuren mittels Quecksilberchlorids und Jods Chlorjod-Additionsprodukte der ungesättigten Fettsäuren entstehen. Später hat Henriques²⁾ das Chlorjod-Produkt des Oleostearins zur Kennzeichnung dieses Hauptbestandteiles des Mkanifetts näher untersucht. Sonst hat man aber den Chlorjod-Additionsprodukten der ungesättigten höheren Fettsäuren wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

Den Produkten der Einwirkung des ebenfalls zur Jodzahl-Bestimmung benutzten, neuerdings besonders bevorzugten, aus Jodmonobromid bestehenden Hanus-Reagens³⁾, sowie der erst in jüngster Zeit von Margosches, Hinnes und Friedmann⁴⁾ vorgeschlagenen unterjodigen Säure auf ungesättigte Fettsäuren scheint man bisher überhaupt noch nicht nähergetreten zu sein, obwohl sie in mancherlei praktischer und theoretischer Hinsicht Interesse darbieten dürften.

Wir schlossen die Herstellung der bei beiden letztgenannten Jodzahl-Bestimmungsmethoden entstehenden Additionsprodukte ungesättigter Säuren

¹²⁾ Die Erwärmung von -18° auf die Schmelzpunkttemperatur erfolgte in einer Kältelösung von etwa -3° .

¹⁾ Z. Ang. 8, 254 [1895]. ²⁾ Chem. Umschau 6, 45 [1899].

³⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 46, 154 [1901]. ⁴⁾ Z. Ang. 37, 335 [1924].

direkt an die nach Vorschrift der Verfasser ausgeführte Jodzahl-Bestimmung bei reinen Individuen, nämlich Erucasäure, Ölsäure⁵⁾, Linolsäure und Cholesterin noch an, um gleichzeitig die Leistungsfähigkeit der Verfahren im Hinblick auf die theoretischen Anforderungen bei dieser Gelegenheit miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich hierbei, daß beide Verfahren bei genügendem Halogen-Überschuß gute Übereinstimmung der erhaltenen Jodzahlen untereinander wie auch mit der Theorie ergaben (s. Tabelle). Die etwas größere Abweichung (4.8%) der Linolsäure-Jodzahl von der Theorie erklärt sich, wie an anderer Stelle hervorgehoben⁶⁾, aus der stark ungesättigten Natur der leicht zur Polymerisation neigenden Linolsäure. Vollkommen versagte die Margosches-Methode bei Cholesterin, da dieses bei Zusatz der für die Reaktion erforderlichen 200 ccm Wasser zur alkoholischen Lösung der Substanz und des zugesetzten Jods quantitativ ausfiel.

Bromjod-Additionsprodukte.

Die nach Hanus erhaltenen Jodbrom-Additionsprodukte der Erucasäure und Linolsäure wurden in Form von kleinen, weißen Kristallen erhalten. Unsere Annahme, daß es sich um Jod-brom-behensäure bzw. Dijod-dibrom-stearinsäure handelt, wurde durch die Halogen-Bestimmung nach Baubigny und Chavanne⁷⁾ bestätigt. Außerdem zeigte der aus der Dichte und dem Brechungsexponenten gefundene Wert der Molekularrefraktion der Jod-brom-behensäure mit dem berechneten Übereinstimmung.

Im Gegensatz zu der Feststellung von W. Majert⁸⁾, daß mit Jod und Brom vollständig gesättigte Fette und Fettsäuren unbeständig sind, zeigten sich sowohl die Jod-brom-behensäure als auch die Dijod-dibrom-stearinsäure in festem Zustande innerhalb der seit der Darstellung verflissenen Zeit (6 Wochen) luft- und lichtbeständig. Auch in Petroläther-Lösung war keine Veränderung (Dunkelfärbung) zu beobachten. Dagegen zeigten sich sowohl in Chloroform- als auch in Aceton-Lösung Zersetzungserscheinungen. Die Umkrystallisationen wurden daher bei tunlichstem Lichtabschluß (Einhüllen der Gefäße in schwarzes Papier) vorgenommen.

Additionsprodukte von unterjodiger Säure.

Die nach der Margosches-Methode gewonnenen Additionsprodukte der Ölsäure und Erucasäure, d. h. Jod-oxy-stearin- bzw. Jod-oxy-behensäure wurden als ganz schwach gelb gefärbte, das der Linolsäure (Dijod-dioxy-stearinsäure) als nach einem Tage gelbbraun, nach mehreren Tagen stark braun gefärbte, nur bei sehr tiefer Temperatur (in Benzin-Kohlensäure-schnee) erstarrende, dickflüssige Öle erhalten. Die von Margosches und Hinnes⁹⁾ aus der Bildung von Jodwasserstoffsäure bei der Reaktion gezogene Schlußfolgerung, daß eine Anlagerung von unterjodiger Säure an die doppelte Bindung stattfindet, konnte von uns durch die Jod-Bestimmung in den Additionsprodukten bestätigt werden. Wir erhielten die für Jod-oxy-stearinsäure, Jod-oxy-behensäure und Dijod-dioxy-stearinsäure zutreffenden Werte.

⁵⁾ An Ölsäure war das Verfahren bereits von Margosches geprüft worden.

⁶⁾ D. Holde und R. Gentner, B. 58, 1007 [1925]. ⁷⁾ C. r. 136, 1197 [1903].

⁸⁾ D. R. P. 139566. ⁹⁾ Chem. Umschau 31, 41 [1924].

Beschreibung der Versuche.I. Bestimmung der Jodzahl¹⁰⁾ nach Margosches und Hanus.

Theorie	Margosches			Hanus			
	J.-Z.	g Sbst.	% Halogen-Über-schuß ¹¹⁾	J.-Z.	g Sbst.	% Halogen-Über-schuß ¹¹⁾	J.-Z.
Ölsäure	89.96	0.1589	72	90.0	0.2005	72	89.1
Erucasäure.	75.05	0.1614	71	90.8	0.2050	72	89.5
		0.1276	81	74.0	0.2723	75	74.4
		0.1759	75	74.9	0.3229	70	74.6
		0.1712	75	73.5	0.3462	62	74.5
		0.1916	71	75.3	0.3333	62	74.0
Linolsäure (frische Probe)	181.22	0.2585	62	72.2			
		0.2798	60	70.1			
		0.1027	71	176.4	0.1067	72	176.7
Linolsäure (3 Monate ge-lagert)		0.1085	69	176.3	0.1122	72	176.7
		0.1137	62	169.4	0.1064	72	170.9
		0.1313	56	169.8	0.1080	72	169.6
Cholesterin	65.7	0.1669	50	150.3			
		0.1496	100	0			
		0.1472	100	0			

II. Jodbrom-Additionsprodukte.

Die bei der Titration der Jodzahlen nach Hanus erhaltenen Bromjod-Additionsprodukte der Erucasäure und Linolsäure wurden, da sie bereits in Chloroform-Lösung am Schluß der Jodzahl-Bestimmung vorhanden waren, in dieser Lösung nach Auswaschen der übrigen Reagenzien (Kaliumjodid, Natriumbromid und -jodid, Essigsäure usw.) mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bei Zimmertemperatur hinterblieb in beiden Fällen ein festes, weißes Produkt.

Jod-brom-behensäure.

Die aus Erucasäure erhaltene Jod-brom-behensäure wurde viermal aus Aceton bei tunlichstem Lichtabschluß (Einwickeln der Gefäße in schwarzes Papier) umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt erhöhte sich hierbei auffälligerweise von 31° auf 60°, fiel aber bei weiterem Umkrystallisieren auf 38° und blieb dort konstant¹²⁾. Jod-brom-behensäure bestand aus langgestreckten spießigen, z. T. prismenförmigen, durchsichtigen Krystallen. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 50% der Theorie.

¹⁰⁾ Halogen-Aufnahme von 100 g Substanz, ber. als Jod.

¹¹⁾ berechnet auf die von der Substanz aufgenommene Halogen-Menge.

¹²⁾ Bei wiederholter Darstellung der Jod-brom-behensäure wurde diese Schmelzpunkts-Anomalie nicht beobachtet. Beim Umkrystallisieren der Säure aus Aceton und auch aus Petroläther stieg der Schmelzpunkt allmählich auf 38° und blieb dann konstant.

Dieses Produkt ergab auch folgende, besser mit der Theorie stimmende Analysenwerte.

0.2301 g Sbst.: 0.0984 g A. J., 4.30 ccm n_{10} -AgNO₃. Gef. J 23.12, Br 14.93.

Halogen-Bestimmung nach Baubigny und Chavanne.

0.2463, 0.2980 g Sbst.: 0.1082, 0.1247 g AgJ, 9.56, 11.64 ccm n_{20} -Silbernitrat-Lösung (Brom-Bestimmung).

$C_{22}H_{42}O_2BrJ$ (544.8). Ber. J 23.30, Br 14.68. Gef. J 23.75, 22.62, Br 15.51, 15.61¹³⁾.

Molekularrefraktion: $d_4^{49} = 1.2479$; $n_D^{49} = 1.4922$.

Ber. R 125.89. Gef. R 126.73.

Dijod-dibrom-stearinsäure.

Die aus Linolsäure erhaltene Dijod-dibrom-stearinsäure wurde ebenfalls aus Aceton umkrystallisiert. Sie bestand aus kleinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 77.8°. Ausbeute ca. 50%.

Halogen-Bestimmung nach Baubigny und Chavanne:

0.1589 g Sbst.: 0.1091 g AgJ¹³⁾, 4.70 ccm n_{10} -Silbernitrat-Lösung (Brom-Bestimmung).

$C_{18}H_{32}O_2Br_2J_2$ (693.6). Ber. J 36.59, Br 23.04. Gef. J 37.11, Br 23.64.

III. Additionsprodukte von unterjodiger Säure.

Die nach der Margosches-Methode entstehenden Additionsprodukte der Ölsäure, Erucasäure und Linolsäure wurden aus dem bei der Jodzähl-Bestimmung erhaltenen alkoholisch-wässrigen Reaktionsgemisch mit Petroläther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Petroläthers im Vakuum hinterblieben die Reaktionsprodukte als dickflüssige Öle. Bei -70^0 (Benzin-Kohlensäure-schnee) war sowohl das Additionsprodukt der Erucasäure als auch dasjenige der Linolsäure und der Ölsäure zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrt. Ein genauer Erstarrungspunkt war wegen des allmählichen Übergangs in den zähflüssigen und festen Zustand nicht festzustellen.

Bestimmung des Jodgehaltes.

Die Substanz wurde mit 20—50 ccm alkohol. n_2 -Kalilauge verseift, die Lösung eingedampft und die organische Substanz durch schwaches Glühen zerstört. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit n_{10} -Silbernitrat- und Rhodanammonium-Lösung titriert.

Jod-oxy-stearinsäure (aus Ölsäure gewonnen).

0.2338, 0.1556 g Sbst. verbrauchen 5.44, 3.70 ccm n_{10} -Silbernitrat-Lösung.

$C_{18}H_{35}O_3J$ (425.9). Ber. J 29.81. Gef. J 29.53, 30.18.

Molekularrefraktion: $d_4^{15.1} = 1.2070$, $n_D^{15.1} = 1.4962$. Ber. R 101.2. Gef. R 103.0.

Jod-oxy-behensäure (aus Erucasäure gewonnen).

0.1416 g Sbst.: 5.76 ccm n_{10} -Silbernitrat-Lösung.

$C_{22}H_{43}O_3J$ (481.9). Ber. J 26.34. Gef. J 25.83.

Molekularrefraktion: $d_4^{14.8} = 1.1599$, $n_D^{14.8} = 1.4931$. Ber. R 119.7. Gef. R 120.7.

Dijod-dioxy-stearinsäure (aus Linolsäure gewonnen).

0.1773, 0.4073 g Sbst.: 6.04, 13.79 ccm n_{10} -Silbernitrat-Lösung.

$C_{18}H_{34}O_4J_2$ (567.8). Ber. J 44.71. Gef. J 43.31, 42.98.

Die Molekularrefraktion der Dijod-dioxy-stearinsäure gab bisher unbefriedigende Resultate. Die Substanz war bei Ausführung der Bestimmung bereits stark dunkel gefärbt.

$d_4^{17.3} = 1.369$, $n_D^{17.3} = 1.5195$. Ber. R 115.51. Gef. R 126.03.

¹³⁾ AgJ war zunächst rot gefärbt (Silberchromat). Entfärbung durch Behandlung mit Ammoniumnitrat-Lösung.