

**16. D. Holde und A. Gorgas:
Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure
an ungesättigte Körper (II).**

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

(Eingegangen am 21. November 1925.)

In Vervollständigung unserer ersten, zu obigem Thema¹⁾ ausgeführten Versuche gelang es zunächst, die bei der Herstellung der Jodbromprodukte ungesättigter Säuren nach Hanus noch unbefriedigenden Reinausbeuten von ca. 50% auf 74—97% bei den verschiedenen Produkten zu erhöhen und damit das Ergebnis der Synthese mit dem quantitativen Verlauf der titrimetrischen Analysen nach Hanus besser in Einklang zu bringen²⁾. Auch den Reinheitsgrad der hergestellten Körper konnten wir durch geeignete Maßnahmen (siehe unten) erhöhen. Die früher noch nicht von uns angegebenen Ausbeuten der Jodoxy-Additionsprodukte ungesättigter Säuren betragen 99 und 90%, waren also befriedigend.

Wir haben ferner die Calciumsalze der Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an die von uns vorläufig untersuchten Säuren (Eruca-, Öl- und Linolsäure) im Anschluß an die titrimetrische Molekulargewichts-Bestimmung der genannten Säuren durch Fällung der alkoholischen Lösungen der Alkalisalze der Säuren mit Chlorcalcium hergestellt. Die Salze der Bromjodprodukte waren fest, weiß, krystallinisch, jedoch klebrig. Die Klebrigkeit dieser in Benzol leicht, in Petroläther nicht löslichen Salze ließ sich zwar durch Ausfällen mit Alkohol aus dieser Lösung stark verringern, aber nicht wie beim Sajodin³⁾ (monojod-behensaures Calcium von E. Fischer) und dem Sabromin⁴⁾ (dibrom-behensaures Calcium) durch Waschen mit Aceton ganz beseitigen. Die Calciumsalze sind gegenüber Licht und Luft gut haltbar (jod-brom-behensaures Salz nach 4 Wochen rein weiß, nach 6 Wochen schwach gelb, nach 3 Monaten ebenso, dijod-dibrom-stearinsaures Salz 6 Wochen nach der Herstellung unverändert weiß), während nicht aus Benzol umgefälltes, nur mit Aceton gewaschenes Salz der Jod-brom-behensäure bereits einige Tage nach der Herstellung braun gefärbt war. In Benzol- oder Aceton-Lösung aufbewahrt, zeigte aber auch das durch Umfällen gereinigte dijod-dibrom-stearinsäure Calcium bereits nach kurzer Zeit Rot- und in Aceton Gelbfärbung.

Die mit Alkohol und dann mit Aceton nach der Fällung mit Chlorcalcium gewaschenen Calciumsalze der Additionsprodukte von unterjodiger Säure an Ölsäure, Eruca- und Linolsäure sind ebenfalls feste, klebrige, aber selbst bei tiefer Temperatur entsprechend den Jodoxyverbindungen der Säuren glasig durchsichtige, nicht krystallinische, in Petroläther auch heiß nicht lösliche Körper. Jod-oxy-stearinsaures und jod-oxy-behensaures Calcium sind farblos, z. T. weiß, das dijod-dioxy-stearinsäure Calcium aus Linolsäure ist stärker klebrig und je nach der Schichtdicke

¹⁾ B. 58, 1071 [1925]. — Die noch nicht bekannten Jodbromprodukte der Ölsäure, Elaidinsäure und deren Anhydride werden inzwischen in Gemeinschaft mit K. Rietz bearbeitet. Hierüber wird später berichtet werden.

²⁾ Eine mangelnde Jodbrom-Anlagerung, wie sie H. Bauer, Chem. Umschau 32, 163 [1925], annahm, war also nicht die Ursache unserer früheren geringeren Ausbeuten.

³⁾ D. R. P. 180622. ⁴⁾ D. R. P. 215007.

braungelb bis braunrot. Die 3—7 Monate ohne Luftabschluß im Schrank aufbewahrten, aber öfters vorübergehend ans Licht gebrachten Proben zeigten keine auffälligen Veränderungen der Farbe und glasigen Struktur.

Ein Versuch, die Thalliumsalze der Jodbrom- und Jod-oxy-Additionsprodukte der Erucasäure und Linolsäure durch Titration mit Thallohydroxyd herzustellen, um die Eignung dieser Salze zur Trennung gesättigter und ungesättigter Fettsäuren zu sondieren, scheiterte an der Abscheidung von Thallojodid beim Zusatz des wäßrigen Thallohydroxyds zu den in 96-proz. Alkohol gelösten sauren Additionsprodukten.

Beschreibung der Versuche.

I. Jodbrom-Additionsprodukte der Eruca- und Linolsäure.

Abweichend von den früheren Versuchen wurde die Erucasäure und Linolsäure bei der Jodzahl-Bestimmung nach Hanus nicht in Chloroform, sondern in Eisessig gelöst. Die Additionsprodukte der Erucasäure und Linolsäure wurden dementsprechend aus dem nach der Hanus-Titration erhaltenen Reaktionsgemisch statt mit Chloroform mit Petroläther, bzw. beim Linolsäureprodukt später auch mit Äther extrahiert, in welchem dieses Produkt besser löslich ist. Wegen des starken Anhaftens der Additionsprodukte, besonders der Dijod-dibrom-stearinsäure, an dem als Trockenmittel dienenden Natriumsulfat mußte letzteres oft mit dem Lösungsmittel gewaschen werden, von dem die Additionsprodukte durch Abdampfen im Vakuum bei Zimmer-temperatur befreit wurden. Zum Umfällen und Umkrystallisieren des Produktes diente an Stelle des früher benutzten Acetons ebenfalls der besseren Ausbeute wegen Petroläther oder Petroläther-Benzol.

Jod-brom-behensäure.

Die aus der Erucasäure in der beschriebenen Weise erhaltene Jod-brom-behensäure wurde in Petroläther-Lösung auf -70° (CO_2 -Schnee und Benzin) abgekühlt und durch Zentrifugieren die abgeschiedene Jod-brom-behensäure abgetrennt. Diese zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmp. $37-38^{\circ}$ der reinen Substanz. Ausbeute 97%.

Halogen-Bestimmung nach Baubigny und Chavanne⁶⁾: 0.2184, 0.2212 g Stbst.: 0.0954, 0.0964 g AgJ, 0.0764, 0.0748 g AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{JBr}$ (544.8). Ber. J 23.30, Br 14.68. Gef. J 23.61, 23.56, Br⁶⁾ 14.89, 14.39.

Molekulargewicht durch Titration. 0.5438, 0.5126 g Stbst.: 10.05, 9.45 ccm alkohol. n_{10} -Kalilauge.

Ber. M. 544.8. Gef. M. 541.4, 542.4.

Jod-brom-behensaures Calcium.

Schmp. 136° unter Zersetzung (Dunkelfärbung beginnt bei 120°).

Ca-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.4353, 0.4264 g Stbst.: 0.0519, 0.0512 g CaSO_4 .

$\text{Ca}(\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{JBr})_2$ (1127.7). Ber. Ca 3.55. Gef. Ca 3.51, 3.54.

Dijod-dibrom-stearinsäure.

Die aus Petroläther-Lösung abgeschiedene Jod-brom-säure war rein weiß, fest, sehr klebrig, die aus der Äther-Lösung abgeschiedene braun und

⁶⁾ C. r. 136, 1197 [1903].

⁶⁾ Der in einer Blindprobe festgestellte Halogen-Gehalt der aus Ätzkali (D. A. B. 5, Merck) hergestellten, als Absorptionsmittel dienenden Lauge wurde von dem festgestellten B-Gehalt abgezogen. Wahrscheinlich erklären sich die früheren, etwas zu hohen Br-Werte aus dieser Fehlerquelle.

schmierig. Die Substanz wurde in gleichen Teilen Petroläther und Benzol in der Wärme gelöst, bei 0° (Eis) gefällt und abfiltriert. Nach zweimaliger Umkrystallisation ist das Produkt bei konstantem Schmp. 77.8° noch schwach klebrig.

Ausbeute bei Anwendung von Petroläther als Lösungsmittel 62%, von Äther 74%.

Halogen-Bestimmung nach Baubigny und Chavanne. 0.2160 g Subst.: 0.1443 g AgJ, 0.1149 g AgBr.

$C_{18}H_{32}O_2J_2Br_2$ (693.7). Ber. J 36.59, Br 23.04. Gef. J 36.11, Br 22.64.

Molekulargewicht durch Titration. 0.3635, 0.4010 g Subst.: 5.28, 5.85 ccm alkohol. n_{10} -Kalilauge. — Ber. M. 693.7. Gef. M. 689, 685.

Dijod-dibrom-stearinsäures Calcium.

Schmp. 115° unter Zersetzung (Braunfärbung beginnt bei 100°).

Ca-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.4042, 0.3700 g Subst.: 0.0413, 0.0400 g $CaSO_4$.

$Ca(C_{18}H_{31}O_2J_2Br_2)_2$ (1425.3). Ber. Ca 2.81. Gef. Ca 3.01, 3.18.

II. Additionsprodukte von unterjodiger Säure an Ölsäure, Eruca- und Linolsäure.

Jod-oxy-stearinsäures Calcium.

Die Jod-oxy-stearinsäure wurde ihrer in unserer ersten Mitteilung beschriebenen Darstellung nach ohne weitere Analyse für rein gehalten, was die folgende Analyse des Calciumsalzes rechtfertigte. Schmp. 190–194° unter Zersetzung (Braunfärbung).

Ca-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.3605, 0.2414 g Subst.: 0.0523, 0.0351 g $CaSO_4$.

$Ca(C_{18}H_{34}O_3J)_2$ (889.9). Ber. Ca 4.50. Gef. Ca 4.27, 4.28.

Jod-oxy-behensäure.

Molekulargewicht durch Titration. 0.3539 g Subst.: 7.24 ccm alkohol. n_{10} -Kalilauge. — Ber. M. 481.9. Gef. M. 488.8.

Jod-oxy-behensäures Calcium.

Schmp. 184–188° unter Zersetzung (Braunfärbung).

Ca-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.2689, 0.3090 g Subst.: 0.0348, 0.0402 g $CaSO_4$.

$Ca(C_{22}H_{42}O_3J)_2$ (1001.9). Ber. Ca 4.00. Gef. Ca 3.80, 3.83.

Dijod-dioxy-stearinsäure.

Molekulargewicht durch Titration. 0.2346 g Subst.: 4.06 ccm alkohol. n_{10} -Kalilauge. — Ber. M. 567. Gef. M. 577.8.

Dijod-dioxy-stearinsäures Calcium.

Der Schmelzpunkt war nicht festzustellen, da das Calciumsalz beim Erwärmen allmählich dünnflüssiger wurde.

Ca-Bestimmung durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure. 0.7737, 0.8034 g Subst.: 0.0811, 0.0860 g $CaSO_4$.

$Ca(C_{18}H_{32}O_4J_2)_2$ (1137.7). Ber. Ca 3.41. Gef. Ca 3.09, 3.15.

Der Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung sind wir für Beihilfen zu den vorstehenden und früheren Untersuchungen auf diesem Gebiet zu Dank verpflichtet.