

218. Rudolf Pummerer, Ludwig Rebmann und Wilhelm Reindel: Über die Bestimmung des Sättigungszustandes von Polyenen mittels Chlorjods und Benzopersäure (II. Mitteilung über Carotinoide)¹⁾.

(Eingegangen am 9. April 1929.)

In der Fettchemie ist die Bestimmung der Jodzahl eine der gebräuchlichsten und zuverlässigsten Methoden, um den Sättigungszustand des Systems zu bestimmen. Bei der organischen Konstitutions-Aufklärung spielt die Methode keine so wichtige Rolle, weil schon ziemlich früh von H. Ingle²⁾ eine Anzahl von Fällen zusammengestellt worden ist, wo weder die Methode von Hübl, noch die von Wijs zur Erfassung aller Doppelbindungen geeignet ist. Dieses Versagen tritt besonders dann ein, wenn eine Carboxylgruppe oder eine Phenylgruppe mit Doppelbindungen konjugiert ist. Aber auch aliphatische konjugierte Systeme als solche bereiten manchmal Schwierigkeiten, wie aus der Erforschung des chinesischen Holzöls bekannt ist, in dem zunächst mit der Jodzahl immer nur zwei Doppelbindungen pro Molekül der Elaeostearinsäure gefunden worden sind. Böeseken hat dann in einer für diese Fragen sehr wichtigen Untersuchung³⁾ gezeigt, daß man mit Wijscher Lösung auch Elaeostearinsäure, die 3 konjugierte Kohlenstoff-Doppelbindungen besitzt, richtig erfassen kann, wenn man die Reaktionsdauer genügend lange wählt (6 Tage), was die früheren Autoren versäumt hatten. Auch für manche konjugierten Systeme mit Carboxylgruppen und andere, die sich früher anomal verhielten, konnte Böeseken so die richtigen Werte erzielen, so daß der Bereich der Methode damit bedeutend erweitert worden ist. Als charakteristisch für ein konjugiertes System von Kohlenstoff-Doppelbindungen bezeichnet Böeseken die Erscheinung, daß man bei wechselnder Einwage und kurzer Reaktionsdauer (z. B. $\frac{1}{4}$ Stde., die für gewöhnliche Doppelbindungen genügt), wechselnde Werte bekommt, während bei langer Reaktionsdauer die Werte schließlich in die theoretischen einmünden.

Wir hatten für die genaue Bestimmung der Zahl und Art Doppelbindungen in Kautschuk und Guttapercha ein großes Interesse daran, die Leistungsfähigkeit der Wijschen Chlorjod-Methode an verschiedenen Systemen zu studieren.

Bereits früher⁴⁾ wurde mitgeteilt, daß Carotin 11 Mol. Chlorjod verbraucht und nach dieser Methode somit die gleiche Zahl von Doppelbindungen ergibt, wie die von Zechmeister, L. v. Cholnoky und V. Vrabély⁵⁾ angewandte Hydrierung. Die Bestätigung ist deswegen nicht überflüssig, weil bei der Hydrierung stark ungesättigter Systeme selbst unter ganz gelinden Bedingungen auch Cyclisierungen vorkommen können, wie Pummerer und Koch beim Kautschuk beobachtet haben⁶⁾. Der Wert von 11 Doppelbindungen (genauer 11.3—11.4) wird beim Carotin in 20 Stdn. mit Chlorjod erreicht und ändert sich dann nicht weiter.

¹⁾ 1. Mitteil. s. B. **61**, 1090 [1928].

²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **23**, 422; C. **1904**, II 504.

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 [1927].

⁴⁾ 1. Mitteil.

⁵⁾ B. **61**, 566 [1928], ferner L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, eb. 1534, wo gezeigt wird, daß sich auch gegen katalytisch erregten Wasserstoff 2—3 Doppelbindungen träger verhalten.

⁶⁾ A. **436**, 310 [1924].

Lycopin, das nach P. Karrer und R. Widmer⁷⁾ bei der Hydrierung 13 Mol. Wasserstoff aufnimmt, bereitete bei der Jodzahl-Bestimmung anfangs Schwierigkeiten. Nach 20 Stdn. haben 12 Doppelbindungen reagiert. Die 13. reagierte erst in 5–6 Tagen durch, wie dies Böeseken bei konjugierten Systemen als charakteristisch gefunden hat. Aber nur dann reagiert sie selbst bei so langer Reaktionsdauer durch, wenn man mindestens einen 2.8-fachen Überschuss an Reagens nimmt. Weitere Erhöhung des Überschusses oder der Reaktionsdauer macht dann nichts mehr aus, der höchste nach 10 Tagen erhaltene Wert war 13.14 \bar{v} . Das ist der neue Gesichtspunkt, den wir für die Bestimmung konjugierter Systeme gewonnen haben. Wenn die Reaktion vollendet ist, läßt sich die Titration des Überschusses von Chlorjod in der üblichen Weise ohne Schwierigkeit durchführen, eine Entwicklung von Chlorjod oder Jod aus dem Anlagerungsprodukt während der Titration, ein „Zurücklaufen“ der Titration⁸⁾, wurde nicht beobachtet. Dies wäre zu erwarten gewesen, wenn das Additionsprodukt mit Chlorjod in einem Zerfalls- bzw. Bildungs-Gleichgewicht stünde. Vielleicht findet bei einem Zwischenprodukt der Chlorjod-Anlagerung (loses Addukt) ein solches Gleichgewicht statt, das den nötigen großen Überschuss an Chlorjod erklären könnte. Beim Lycopin treten gegenüber Benzopersäure nur 12 Doppelbindungen in Reaktion.

Xanthophyll verhält sich gegenüber Chlorjod in Bezug auf die Zahl der Doppelbindungen völlig analog dem Carotin. Man kann wie bei der Hydrierung⁹⁾ deren 11 nachweisen, während bei beiden Stoffen nach der Methode von Prileshajew nur 8 reagieren. Die Reaktionsweise des Xanthophylls erinnert sehr an das Lycopin, da nach 24 Stdn. erst 9.7 Doppelbindungen in Reaktion getreten sind, nach 3 Tagen 10.3, nach 7 Tagen erst 11.0.

Die eigenartige Beobachtung, daß erst bei kräftigem Überschuss des Chlorjods das konjugierte System ganz erfaßt wird, kehrt beim Isopren wieder. Wenn hier weniger als das Doppelte der Theorie genommen wird, findet man keine richtigen Werte. Von da ab macht eine weitere Steigerung des Überschusses nichts mehr aus. Bei 1.5-fachem Überschuss erhält man nach 1 Tag wie nach 1 Woche denselben Wert von nur 1.77 bzw. 1.8 Doppelbindungen. Beim doppelten Überschuss nach 1 Tag 1.94, nach 14 Tagen 1.97. Ein „Zurücklaufen“ der Titration findet auch hier nicht statt, ebenso wenig tritt bei diesem System eine Substitution ein. Isopren nimmt bei 0° von Benzopersäure nur 1 Sauerstoffatom auf. Ob hier 1.2- oder 1.4-Addition stattfindet, soll noch präparativ untersucht werden. Jedenfalls ist in der mit Benzopersäure umgesetzten Lösung die zweite Doppelbindung noch mit Chlorjod quantitativ nachzuweisen.

Bixin addiert 5 Mol. Brom, wie präparativ schon früher festgestellt worden ist. Mit Chlorjod treten 6 Doppelbindungen in Reaktion, selbst bei großem Überschuss und langer Reaktionsdauer nicht mehr. Hier klafft also ein großer Gegensatz zwischen der Hydrierung, die 9 Doppelbindungen erkennen läßt, und unserer Methode. Es ist dies der größte, der uns bisher begegnet ist. Da nach der neuesten Arbeit von R. Kuhn, A. Winterstein und L. Karlovitz¹⁰⁾ beim Bixin ein Benzolkern wohl ausgeschlossen ist, so muß man

⁷⁾ Helv. chim. Acta **11**, 751 [1928].

⁸⁾ vergl. Böeseken, a. a. O.

⁹⁾ L. Zechmeister und P. Tuszon, B. **61**, 2003 [1928].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **12**, 64 [1929]. Dort wird die Bildung von 4 Mol. Essigsäure aus Bixin mittels Permanganats nachgewiesen.

annehmen, daß durch die zwei Carboxyle doch die Aufnahmefähigkeit der ganzen Polyenkette des Bixins gegen elektronegative Addenden stark herabgesetzt ist. Bixin nimmt auch nur 6 Atome Sauerstoff von Benzopersäure auf. Hier stimmen also die Jodzahl und die Sauerstoffzahl überein. Für die Überlassung von Bixin, sowie von Diphenyl-oktatetraen sprechen wir Hrn. Richard Kuhn auch hier unseren herzlichen Dank aus. Gegen Rhodan reagieren bei 0° nur 3 Doppelbindungen des Bixins.

ω, ω' -Diphenyl-oktatetraen: An dieses synthetische Polyen, in dem durch Brom-Addition 4 Doppelbindungen sichergestellt sind, konnten wir nicht ganz 4 Mol. Chlorjod anlagern (90% d. Th.). Mit Benzopersäure kommt man auf etwa 3.2–3.3 Doppelbindungen. Hier macht sich offenbar die hemmende Wirkung der Phenylkerne ähnlich geltend wie beim Bixin die der Carboxylgruppen. Dies ist insofern überraschend, als Böeseken bei der verlängerten Reaktionsdauer auch α, β -ungesättigte Säuren und sogar Zimtsäure, wo die Doppelbindung zwischen Carboxyl und Phenyl steht, glatt mit Chlorjod titrieren konnte.

Limonen: Es wurde inaktives und *d*-Limonen, beide von scharfem Siedepunkt, untersucht. Hier liegt der einzige Fall vor, wo erheblich mehr als die berechnete Menge Chlorjod in Reaktion tritt, nämlich die 2.2–2.3 Doppelbindungen entsprechende Menge. Obwohl beide Präparate fast dieselben Werte lieferten, möchten wir dieses Resultat doch nur als vorläufiges betrachten, da die Absorptionsmessung im Ultraviolett die Anwesenheit einer Verunreinigung wahrscheinlich macht. Gegen Benzopersäure reagiert Limonen in der Seitenkette ziemlich träge¹¹⁾, wir fanden bei 0° Stillstand bei ca. 1.6 Atomen Sauerstoff.

Säure-Zahlen, Schlußbemerkung: Die nach der Titration auftretenden Säure-Zahlen wurden zwar immer mit $1/10 \cdot n$. Natronlauge titriert, aber nach unseren jetzigen Erfahrungen nicht weiter berücksichtigt. Wir kommen darauf demnächst bei der Jodzahl-Bestimmung der Kautschuk-Fractionen¹²⁾ und der Guttapercha zurück. Beim Carotin wurde früher versehentlich mitgeteilt, daß 3 Mol. Säure pro Mol. des Kohlenwasserstoffs auftreten¹³⁾. Es sollte 6 heißen, worauf alle Zahlen stimmten. Rechnet man auf je 2 Mol. Halogenwasserstoff eine Doppelbindung, so waren 3 Doppelbindungen hervorgehoben, die sich anders verhielten. Bekanntlich sind auch 3 Doppelbindungen gegen Benzopersäure indifferent und werden langsamer hydriert. Nachdem schon das Isopren als einfachstes konjugiertes System bei 0° gegen Benzopersäure nur mit einer Doppelbindung reagiert und auch bei Diphenyl-oktatetraen und Bixin zu niedrige Werte auftreten, ist das beim Carotin nicht sehr verwunderlich, und irgendwelche Rückschlüsse daraus, z. B. auf das Vorliegen eines Benzolkerns, sind nicht genügend begründet. Bemerkenswert ist aber, daß von den 13 Doppelbindungen des Lycopins nur eine einzige von Benzopersäure nicht erfaßt wird.

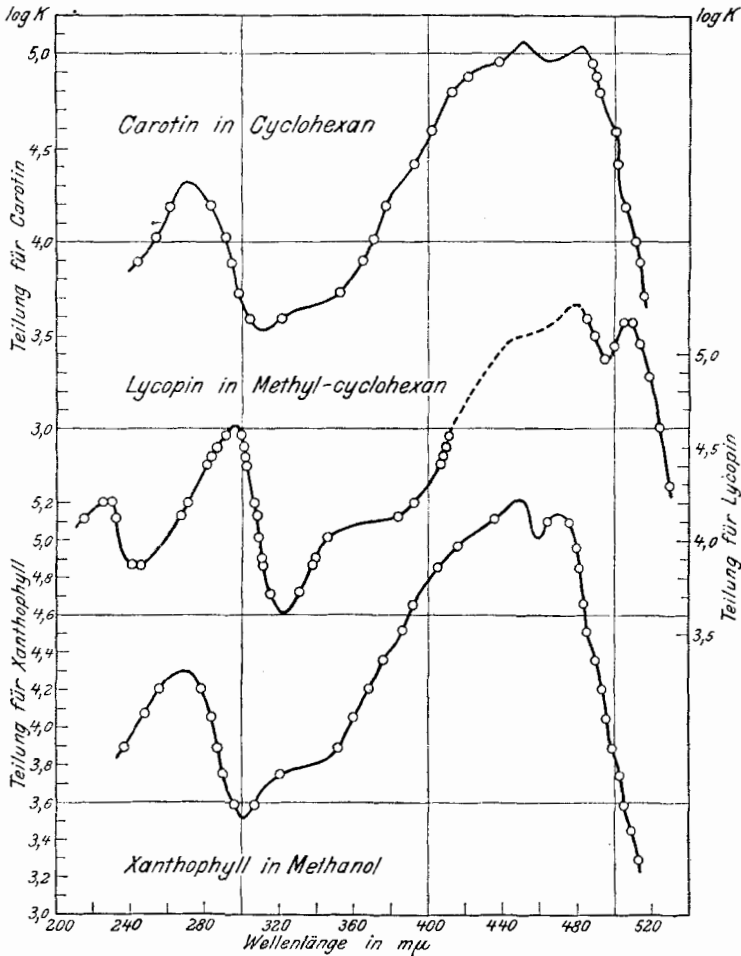
¹¹⁾ Dies wurde von H. Meerwein (Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 14 [1926]) beobachtet, der ein zunächst entstehendes Kern-Monoxyd und das Dioxyd des Limonens beschrieben hat. Die Kern-Doppelbindung des Bornylens wurde dagegen von ihm als sehr träge reagierend befunden, auch scheint die Reaktionsgeschwindigkeit der Prileshajewschen Reaktion stark von unkontrollierten Katalysatoren beeinflusst zu werden.

¹²⁾ s. a. Pummerer und Frzj. Mann, Ztschr. angew. Chem. **42**, 79 [1929].

¹³⁾ 1. Mitteil., loc. cit., S. 1102.

Alles in allem läßt sich sagen, daß bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, auch wenn lange konjugierte Ketten vorliegen, mittels Chlorjods im großen Überschuß bei langer Reaktionsdauer die Zahl der Doppelbindungen erfaßt werden kann, mittels Benzopersäure dagegen bei 0° nicht.

In der Reihe der hydro-aromatischen Verbindungen und Terpene wird die Jodzähl-Methode sehr abfällig beurteilt¹⁴⁾. Auch wir fanden beim Limonen um ca. 10% zu hohe Werte. Vielleicht ist auch der um 3–4% zu



hohe Wert beim Carotin auf die Anwesenheit zweier ungesättigter hydro-aromatischer Kerne zurückzuführen, die ja in dem Fall (als $C_{10}H_{16}$ gerechnet) nur die Hälfte des Moleküls ausmachen würden.

Hrn. Prof. Dr. Günter Scheibe danken wir vielmals für die vergleichende quantitative Ausmessung der Absorptionskurven von Carotin, Xanthophyll und Lycopin. Er teilt uns zu den untenstehenden Kurven noch folgendes mit: Die Kurven zeigen, wie ähnlich die 3 Carotinoide

¹⁴⁾ E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, III. Aufl., S. 717 [1928]. Verlag von Schimmel & Co.

absorbieren. Das Hauptband des Xanthophylls (2 Maxima mit $\log k = 5.2$ bzw. 5.1) zeigt etwas stärkere Extinktion als das des Carotins (5.0), das Nebenband ($\log k = 4.3$) ist fast identisch. Der allgemeine Aufbau der Kurve ist sogar in kleinen Unstetigkeiten vollkommen analog, nur beim Xanthophyll um ca. 5μ nach Ultraviolett verschoben, was für die Betrachtung der Lösungsfarbe hier stark ins Gewicht fällt. Lycopin absorbiert grundsätzlich ganz ähnlich, doch ist die Extinktion bei Haupt- und Nebenband etwas stärker als bei Carotin und nach längeren Wellen verschoben. Auch wurde hier weiter ins Ultraviolett gemessen und noch ein drittes Band beobachtet. Das punktierte Stück der Lycopin-Kurve war auf der Platte nicht auszuwerten und wurde qualitativ ergänzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir aufrichtig für die wirkungsvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

I. Isopren (Reindel).

a) Jodzahl: Das Isopren wurde im zugeschmolzenen Kügelchen in die Chlorjod-Lösung nach Wijs (ca. $\frac{1}{5}$ -n. in Tetrachlorkohlenstoff) eingebracht, das Kügelchen mit einem kräftigen Glasrohr zerdrückt und dieses mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Dann ließ man bei Zimmer-Temperatur im Erlenmeyer-Kölbchen mit Schliffstopfen dunkel reagieren.

Angew. Stbst. n g	verbr. J in g	Angew. Jodmenge Berechn. Jodmenge	Gef. \square	Reaktionszeit
0.1434	1.032	1.93	1.93	15 Stdn.
0.0912	0.669	2	1.97	14 Tage
0.0420	0.3122	3.87	1.99	15 Stdn.
0.1550	1.179	2.72	2.04	7 Tage

Die Versuche beweisen, daß ein größerer Überschuß als das Doppelte der berechneten Menge ohne Einfluß ist, ebensowenig eine Verlängerung der Versuchsdauer bis auf 14 Tage. Mit dem 1.5-fachen Überschuß wurden 1.77 bzw. 1.8 \square in 1 bzw. 7 Tagen gefunden.

b) Sauerstoffzahl: Die Benzopersäure-Lösung wurde nach J. Levy und R. Lagrave¹⁵⁾ dargestellt und erwies sich bei 0° als sehr haltbar, so daß manchmal keinerlei Korrektur nötig war. Die Reaktion wurde im Eis und im Dunkeln vorgenommen.

Angew. Stbst. in g	Verbr. O in mg	Angew. O Berechn. O	Gef. \square	Reaktionszeit
0.0529	13.7	2.16	1.10	18 Stdn.
0.0460	10.3	1.65	0.96	22 „
0.0336	7.5	0.75	0.96	22 „
0.1094	28.1	2.08	1.09	5 Tage

Zwei Vergleichsversuche mit je 0.0233 g Substanz wurden mit 1.7-fachem Überschuß von Benzopersäure (auf 2 \square berechnet!) angesetzt. Der eine wurde nach 2 Tagen titriert und ergab einen Verbrauch von 5.3 mg O (= 0.97 \square). Der andere wurde nach 1 Tag bereits mit 10 ccm Chlorjod-Lösung (= 16.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat) versetzt. Der Jodverbrauch, verringert um den nach dem ersten Versuch eingesetzten äquivalenten Jodwert für die erste Doppelbindung, entsprach 14.49—6.64 ccm Thiosulfat = 0.0996 g J, was 1.14 \square entspricht.

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1597 [1925]; C. **1926**, I 1977.

Der vierte Versuch der obigen Serie, bei dem für 2 $\bar{\text{I}}$ der doppelte, für 1 $\bar{\text{I}}$ der 4-fache Überschuß vorhanden war, zeigt, daß trotz 5-tägiger Reaktionszeit die zweite Doppelbindung nicht angegriffen wird.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen-Oppau, danken wir vielmals für die freundliche Überlassung von Isopren, das vor der Verarbeitung nochmals mit Aufsatz destilliert wurde (Sdp. 33.5°).

II. Lycopin (Reindel).

a) Jodzahl: Es ist zur Erreichung eines konstanten Endwertes der Jodzahl nötig, mindestens einen 2.8-fachen Überschuß (ber. auf 13 $\bar{\text{I}}$) anzuwenden. Bei einem Überschuß von 1.8 fanden wir nach 8-tägiger Einwirkung 10.86 $\bar{\text{I}}$; bei 2.4 nach 7 Tagen 12.2 $\bar{\text{I}}$; bei 2.8 nach der gleichen Zeit 13.0 $\bar{\text{I}}$. Die folgenden Angaben sollen dartun, daß weitere Steigerung des Überschusses und der Reaktionszeit nichts ausmacht. Es wurde meist in Tetrachlorkohlenstoff gearbeitet.

Angew. Subst. in g	verbr. J in g	Angew. J Berechn. J	Reaktionszeit	Gef. $\bar{\text{I}}$
0.0400	0.2266	2.95	20 Stdn. (!)	11.96
0.0528	0.3249	2.81	7 Tage	13.0
(in Chloroform)				
0.0442	0.2733	2.94	7 „	13.05
0.0389	0.2417	2.94	14 „	13.1
0.0458	0.2809	3.25	7 „	12.95
0.0416	0.2589	3.8	10 „	13.14

Beim ersten Versuch ist trotz genügenden Überschusses der Wert wegen ungenügender Reaktionszeit zu klein. Da sich der ganze Überschuß auf die eine langsam reagierende Doppelbindung konzentriert, ist die langsame Reaktion um so merkwürdiger.

b) Sauerstoffzahl:

Angew. Subst. in g	Verbr. O in mg	Angew. O Berechn. O	Reaktionszeit	Gef. $\bar{\text{I}}$
0.0173	5.2	2.59	2 Tage	10.1
0.0380	13.4	3.6	5 „	11.8
0.0379	13.4	3.6	7 „	11.8
0.0382	13.8	3.6	7 „	12.1

Bei der Berechnung des Überschusses sind auf 1 Lycopin 13 Atome Sauerstoff vorgesehen. Mehr als 12 wurden in keinem Fall aufgenommen. Das Lycopin verhält sich insofern sehr isopren-ähnlich, als die „letzte“ Doppelbindung in beiden Fällen mit Benzopersäure bei 0° nicht, mit Chlorjod erst sehr langsam mit großem Überschuß reagiert.

Das Lycopin wurde aus italienischem Tomatenmark nach R. Willstätter und H. Escher¹⁶⁾ dargestellt und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther (2—3 Mal) den Schmp. 173° (unkorr.).

III. Carotin (Rebmann).

Wie in der ersten Mitteilung wurde das Carotin aus Karotten-Pulver nach Willstätter und Mieg gewonnen und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, Schmp. 174° (unkorr.).

¹⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. 64, 47 [1910].

Jodzahl: Unsere früheren Angaben über die Jodzahl bestätigend, geben wir noch einige Daten über den Reaktionsverlauf. Nach 1 Stde. hatten bei einem Serienversuch in Tetrachlorkohlenstoff 9.4 $\bar{\text{I}}$ reagiert, nach 3 Stdn. 10.06, nach 6 Stdn. 10.3, nach 20 Stdn. 11.4, nach 48 Stdn. 11.3. Bei anderen Versuchen waren schon nach 20 Stdn. 10.3 erreicht. 0.0752 g Carotin, in ca. 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurden mit etwa dem 3-fachen der Theorie an $n/6$ -Chlorjod-Lösung dunkel bei Raum-Temperatur umgesetzt und verbrauchten 0.4061 g Jod, entsprechend 11.4 $\bar{\text{I}}$. Wenn man die nach der Titration mit Thiosulfat durch $n/10$ -NaOH titrierte Säure so in Rechnung setzt, daß 2 HlgH als einer $\bar{\text{I}}$ äquivalent erachtet werden, ergibt sich ein reduzierter Jodwert von 8.35 $\bar{\text{I}}$.

Sauerstoffzahl: Die frühere Sauerstoffzahl wurde mit dem jetzigen, noch reineren Präparat bei noch längerer Einwirkungsdauer der Benzopersäure bestätigt. 0.0454 g Sbst. verbrauchten nach 48 Stdn. 10.6 bzw. 11.1 mg O; nach 72 Stdn. 10.9 mg O. Berechnet für 8 $\bar{\text{I}}$ 10.8 mg O.

IV. Xanthophyll (Rebmann).

a) Jodzahl: Das verwendete Xanthophyll stammte aus einer Chlorophyll-Darstellung und zeigte den Schmp. 173⁰. Bei der Chlorjod-Reaktion scheint manchmal eine Nebenreaktion einzutreten, da die Lösung bei der Thiosulfat-Titration nicht immer ganz entfärbt wird. Für die Bestimmung der Jodzahl dürfen nur völlig entfärbte Proben dienen, da sie sonst zu tief ausfällt.

0.0604 bzw. 0.0607 bzw. 0.0678 g Substanz verbrauchten in 1 bzw. 3 bzw. 7 Tagen 0.2612 bzw. 0.2802 bzw. 0.3325 g Jod, was 9.7 bzw. 10.3 bzw. 11.0 $\bar{\text{I}}$ entspricht. Ein höherer Wert als 11 wurde nie erreicht.

b) Sauerstoffzahl: 0.0676 bzw. 0.010 bzw. 0.010 g Substanz verbrauchten 15.8 bzw. 2.3 bzw. 2.3 mg O nach 2 bzw. 2 bzw. 3 Tagen Einwirkung, was 8.3 bzw. 8.2 bzw. 8.1 $\bar{\text{I}}$ entspricht. Das sind dieselben Werte, die schon früher von uns angegeben wurden¹⁷⁾.

Um die Sicherheit zu haben, daß im Xanthophyll nicht Methylalkohol chemisch gebunden ist, wurde eine Mikro-Zeisel-Bestimmung ausgeführt, die erwartungsgemäß völlig negativ verlief.

V. Bixin (Rebmann).

a) Jodzahl: 0.1107 bzw. 0.0951 bzw. 0.0971 g Substanz verbrauchten in 1 bzw. 3 bzw. 5 Tagen 0.3992 bzw. 0.3653 bzw. 0.3811 g Jod, was 5.59 bzw. 5.96 bzw. 6.09 $\bar{\text{I}}$ entspricht. Die Reaktion war also nach 3 Tagen praktisch zu Ende.

b) Sauerstoffzahl: 0.0094 bzw. 0.0094 bzw. 0.0584 g Bixin verbrauchten in 10 bzw. 14 bzw. 13 Tagen 2.36 bzw. 2.33 bzw. 13.5 mg O, was 6.2 bzw. 6.2 bzw. 5.7 $\bar{\text{I}}$ entspricht. Vorversuche hatten gezeigt, daß nach 2 bzw. 3 bzw. 5 Tagen erst 4.9 bzw. 5 bzw. 5.5 $\bar{\text{I}}$ reagiert hatten.

c) Rhodanzahl: 0.0562 bzw. 0.0452 g Bixin verbrauchen in 24 Stdn. (CCl₄) bzw. in 48 Stdn. (CCl₃H) 0.0498 bzw. 0.040 g Dirhodan nach E. Kaufmann, was 3 $\bar{\text{I}}$ entspricht.

VI. Diphenyl-oktatetraen (Rebmann).

a) Jodzahl: 0.0742 bzw. 0.0630 bzw. 0.0590 g bzw. 0.0522 g Sbst. verbrauchten in 4, 6, 7, 7 Tagen 0.2582; 0.2246; 0.2088; 0.1840 g Jod, was 3.54; 3.62; 3.60; 3.58 $\bar{\text{I}}$ entspricht.

¹⁷⁾ Auf S. 1102 der 1. Mitteil. ist die Substanzmenge versehentlich zu 0.0570 g statt zu 0.0114 g angegeben. Die letztere Menge, $1/5$ des ersteren, wurde jeweils herauspipettiert und mit Benzopersäure wechselnde Zeiten angesetzt.

b) Sauerstoffzahl: 0.0193 g Substanz verbrauchten jeweils in 7, 10, 14 Tagen 3.7, 3.7, 3.8 mg O, was 3.1, 3.1, 3.2 $\frac{1}{100}$ entspricht. 0.0849 bzw. 0.0286 bzw. 0.054 g Sbst. verbrauchten in 5, 7, 13 Tagen 15.5 bzw. 5.5 bzw. 11.2 mg O, was 2.9, 3.1, 3.3 $\frac{1}{100}$ entspricht.

VII. Limonen.

Jodzähl: 0.150 g Sbst. verbraucht. in 16 Stdn. 0.6327 g Jod, entspr. 2.26 $\frac{1}{100}$.
0.150 g „ „ „ 6 Tagen 0.6340 g „ „ 2.26 $\frac{1}{100}$.

219. Amé Pictet und Hans Vogel: Zur Synthese des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 15. April 1929.)

Im April-Heft der diesjährigen „Berichte“¹⁾ ist eine kurze Notiz erschienen, in welcher die HHrn. Géza Zemplén und Arpad Gerecs mitteilen, daß es ihnen nicht gelungen ist, die Synthese des Rohrzuckers zu wiederholen. Wir sind von diesem Mißerfolge keineswegs erstaunt, denn wir selbst begegneten großen Schwierigkeiten bei der Durchführung unserer Arbeit, und erst nach monatelangem Suchen war es uns möglich, die Bedingungen zu finden, die uns zum Ziele führten. Wir geben gerne zu, daß die Beschreibung unserer Synthese in den „Helvetica chimica Acta“²⁾ etwas knapp gehalten wurde, und daß weitere Angaben über unser Verfahren erwünscht gewesen wären.

Diese Angaben hätten wir mit dem größten Vergnügen den HHrn. Zemplén und Gerecs geliefert, wenn sie uns direkt einen diesbezüglichen Wunsch mitgeteilt hätten. Wenn sie einen anderen Weg eingeschlagen haben, so geschah dies wohl in der Meinung, daß eine weitere Veröffentlichung von unserer Seite nicht nur ihnen nützlich sein könnte, sondern vielleicht auch anderen Fachgenossen, die die Absicht hätten, die betreffende Synthese zu wiederholen und zu bestätigen, was uns selbstverständlich sehr willkommen wäre.

Im folgenden teilen wir also die in unserer ersten Publikation fehlenden, genauen Einzelheiten über den Gang unserer Arbeit mit: Die Synthese umfaßte 4 aufeinanderfolgende Operationen, nämlich: 1. Die Darstellung der γ -Tetracetyl-fructose, 2. die Kondensation der Tetracetate der Glucose und der γ -Fructose, 3. die Isolierung des Rohrzucker-oktacetats; 4. die Verseifung desselben.

I. Darstellung der γ -Tetracetyl-fructose.

Zur Verarbeitung gelangte eine reine, krystallisierte Fructose der Firma Kahlbaum. Der Zucker wurde fein gepulvert und im Trockenschrank 3 Stdn. bei 70° getrocknet. Die Acetylierung erfolgte genau nach den Angaben von Hudson und Brauns³⁾. Das im Vakuum zum dicken Sirup eingedampfte Acetylierungsprodukt wurde 3-mal in absol. Alkohol aufgenommen und im Vakuum eingedampft, bis alles zur Lösung benutzte Chloroform entfernt war, welches die Krystallisation des normalen Fructose-tetracetats erschwert. Der schließlich restierende Sirup wurde sofort mit

¹⁾ B. 62, 984 [1929].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 436 [1928].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2735 [1915].