

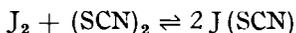
470. H. P. Kaufmann und H. Grosse Oetringhaus:
Über das Jodrhodan und seine Addition an ungesättigte Fettsäuren
(Studien auf dem Fettgebiet, XXIX. Mitteil.*).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]
 (Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

Lösungen des freien Rhodan in organischen Lösungsmitteln sind nur von begrenzter Haltbarkeit, eine Tatsache, die eine Erschwerung der rhodanometrischen Analyse bedeutet¹⁾. Bei Versuchen, die Polymerisation des Rhodans zu unterbinden, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden wird, konnte durch den Zusatz von Jod, selbst bei nur 2% der vorhandenen Rhodanmenge, eine bemerkenswerte Stabilisierung erreicht werden. Die wasserhellen Rhodanlösungen nehmen auf Zusatz von Jod dessen Farbe in dem betreffenden Lösungsmittel an. Versetzt man sie aber mit ungesättigten Verbindungen, die sich sonst gegenüber Jod indifferent verhalten, so tritt Entfärbung ein. Diese Beobachtung führte dazu, der Frage nach der Existenz einer Verbindung zwischen Jod und Rhodan nachzugehen. Schon Linne-
 mann²⁾ beobachtete bei der Umsetzung von Silberrhodanid mit Jod in ätherischer Lösung, daß zwar Silberjodid gebildet wurde, die Farbe des Jods aber nicht verschwand. Er vermutete die Gegenwart eines „Jodycyanulfids“, dessen Nachweis jedoch nicht gelang. Soederbeck³⁾ bestätigte Linne-
 manns Ergebnisse, entfernte das Jod nahezu völlig durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber und erkannte in ihr die Gegenwart von freiem Rhodan. Er nahm an, daß die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanid zu einem Gleichgewicht führt, das von den jeweils verwandten organischen Lösungsmitteln abhängig ist. Bei Verwendung von Chloroform setzte sich Silber-
 rhodanid mit Jod nahezu völlig in Rhodan und Silberjodid um. Nach unseren Versuchen ist dies noch ausgesprochener in Eisessig-Lösungen der Fall. Hier reagiert Silberrhodanid mit Jod genau so wie Bleirhodanid mit Brom bei der üblichen Darstellung von Rhodanlösungen. Die Frage, ob eine Verbindung zwischen Jod und Rhodan existiert, harpte der experimentellen Klärung.

Versuche zur Darstellung von Jodrhodan.

Das freie Rhodan hat, wie bekannt, halogenähnliche Eigenschaften und steht in bezug auf seine Reaktionsfähigkeit zwischen Brom und Jod. Daß es mit Chlor reagieren kann, bewiesen H. P. Kaufmann und J. Liepe⁴⁾. Das dem Jodtrichlorid analoge Rhodantrichlorid, $(SCN)Cl_3$, ließ sich einwandfrei identifizieren, während die Verbindung $(SCN)Cl$, Rhodanmonochlorid, bisher nur in einer polymeren Form, vielleicht cyclischer Natur, isoliert werden konnte. In Anbetracht der geringen Beständigkeit des Bromjods erschienen die Aussichten für die Isolierung eines Jodrhodans wenig günstig. Wenn aus Jod und Rhodan tatsächlich eine Verbindung der Konstitution $J(SCN)$ oder $J:N:C:S$ entsteht, so muß von vornherein an ein Gleichgewicht



gedacht werden.

*) XXVIII. Mitteil.: Fette u. Seifen **43**, 93 [1936].

¹⁾ Über die Titerbeständigkeit von Rhodanlösungen vergl. H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1935), S. 54.

²⁾ A. **120**, 36 [1861]. ³⁾ Dissertat. Uppsala 1918, S. 9. ⁴⁾ B. **57**, 923 [1924].

Wir haben anorganische Rhodanide mit Jod in zahlreichen Lösungsmitteln umgesetzt. Die günstigsten Voraussetzungen für die Abscheidung des Jodrhodans mußten diejenigen Lösungsmittel bieten, in denen das Gleichgewicht zu seinen Gunsten verschoben war oder in denen die Ausgangsmaterialien und das Endprodukt verschieden löslich waren. Diese Versuche sind bisher ergebnislos verlaufen. Meist schieden sich Jod und Rhodan nebeneinander ab, nur in Pentan lag ein Gemenge vor, das wahrscheinlich Jodrhodan enthielt. Auch bei Verzicht auf Lösungsmittel, z. B. durch Umsetzung von Kaliumrhodanid mit Bromjod, gelang die Isolierung des Jodrhodans nicht. Einen Hinweis auf seine Existenz erbrachte jedoch das Verhalten der Lösungen bei höherer Temperatur. Erhitzt man eine Lösung äquivalenter Mengen von Jod und Rhodan in Benzol am Rückflußkühler, so zeigt sie eine weit größere Beständigkeit als die reine Rhodanlösung. Erst nach Stunden tritt eine Polymerisation ein, die aber dann sehr schnell fortschreitet. Es entsteht ein Niederschlag, der nach Absaugen und Behandlung mit Natriumthiosulfat einen hohen Prozentsatz von Jod enthält. Nur durch langes Kochen mit konzentrierten Natriumthiosulfat-Lösungen konnte das Jod völlig entfernt werden. Einen endgültigen Beweis für die Existenz des Jodrhodans erbrachte aber die Isolierung der durch Einwirkung auf ungesättigte Verbindungen entstehenden Jodrhodanide.

Jodrhodanide organischer Verbindungen.

Die im Vergleich zu Rhodan größere Beständigkeit von Lösungen, die Jod und Rhodan enthalten, erlaubt die Anwendung höherer Temperaturen, besonders wenn sie in die siedenden Lösungen der zur Umsetzung zu bringenden Stoffe eingetropfelt werden. Zweckmäßig erwies sich Benzol als Lösungsmittel. Wird eine Lösung von Styrol in siedendem Benzol in der genannten Weise behandelt, so tritt bis zu einem bestimmten Zeitpunkt Entfärbung der eintropfenden violetten Jod-Rhodan-Lösung ein. Lösungen von Jod werden unter gleichen Bedingungen nicht entfärbt. Untersucht wurden weiter Äthylen, Acetylen, Vinyl-essigsäure, Anethol und Antipyrin. Nach längerem Erhitzen der Lösungen auf Siedetemperatur filtrierte man von ausgeschiedenem polymeren Rhodan ab, entfernte das noch vorhandene freie Jod durch Schütteln mit Natriumthiosulfat und verjagte das Benzol im Vak. Zimtsäure und Tiglinsäure reagierten nicht. Bei den anderen ungesättigten Verbindungen hinterblieben gelbrote Öle, die schwefel- und jodhaltig waren, deren Reinigung aber erhebliche Schwierigkeiten bereitete. Bei Verwendung von Äthylen entstand nebenher auch Äthylenjodid. Durch Einwirkung von Alkali erfolgte Abspaltung des Jods unter Bildung öligere, Schwefel enthaltender Verbindungen.

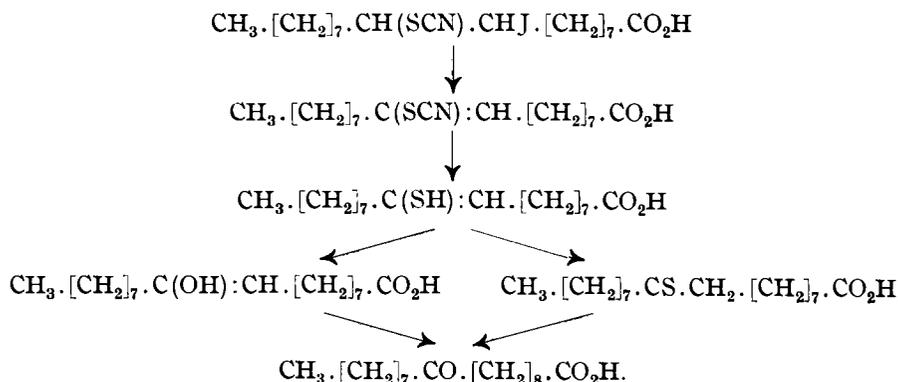
Besonderes Interesse wandten wir der Untersuchung der Addition des Jodrhodans an Fettsäuren zu.

Elaidinsäure.

In eine siedende Lösung von Elaidinsäure in Benzol tropfte man eine Lösung von Jod und Rhodan im gleichen Lösungsmittel ein. Sie wurde aus der üblichen Rhodanlösung unter nachträglichem Hinzufügen von Jod bereitet. Nach längerem Erhitzen beseitigte man das überschüssige Jod mit

Natriumthiosulfat, trocknete die Lösung und verjagte das Benzol im Vak. Es blieb ein hellgelbes, viscoses Öl zurück, dessen Jodgehalt mehrere Prozente unterhalb der Theorie einer Jod-rhodan-stearinsäure lag, während der Schwefelgehalt höher war. Die Reaktion ist so zu erklären, daß sowohl Jodrhodan als auch im Gleichgewicht vorhandenes freies Rhodan mit Elaidinsäure reagieren. Der geringeren Aktivität des Rhodans ist es zu verdanken, daß das Jodrhodanid im Reaktionsprodukt weit überwiegt. Freies Jod setzt sich mit Elaidinsäure bei Siedetemperatur des Benzols nur geringfügig um. Erhöht man nun die Jodmenge in der zur Reaktion erforderlichen Jod-Rhodan-Lösung, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Jodrhodans, und das Reaktionsprodukt besteht nunmehr nahezu völlig aus dem Anlagerungsprodukt des Jodrhodans an Elaidinsäure. Seine Reinigung ist schwierig, für die nachstehenden Versuche genügte jedoch das erhaltene Präparat. Es lieferte beim Erhitzen mit Zink und Eisessig Elaidinsäure zurück. Bemerkenswerter war sein Verhalten bei Behandlung mit Natriumbicarbonat bzw. alkoholischer Kalilauge.

Erhitzt man das beschriebene ölige Additionsprodukt von Jodrhodan an Elaidinsäure mit einer alkohol. Lösung von Natriumbicarbonat am Rückflußkühler, so findet eine restlose Abspaltung des Jods in Form von Jodwasserstoff statt, während der Rhodanrest nicht wesentlich angegriffen wird. Es entsteht ein Monorhodanid der Elaidinsäure, das als hellgelbes Öl anfiel und, wenn es auch nicht völlig rein darzustellen war, Schwefel und Stickstoff in atomarem Verhältnis enthielt. Bei Behandlung mit alkohol. Kalilauge jedoch fand auch Eliminierung des Schwefels statt. Es hinterblieb eine aus Alkohol gut krystallisierende Säure vom Schmp. 74—75°, deren Analyse und Überführung in den Äthylester einwandfrei das Vorliegen einer 10-Oxo-stearinsäure (Octadecanon-(10)-säure-(1)) bewies. Das gleiche Produkt wurde bei Verwendung des Monorhodanids erhalten. Ob sich in der alkalischen Lösung intermediär ein Thio-Enol bildet, das in die Ketosäure umgewandelt wird, oder ob zunächst eine Thio-ketosäure auftritt, möge dahingestellt bleiben. Die leichte Entschwefelung von Thio-ketosäuren in alkalischer Lösung ist bekannt⁵⁾. Die sich abspielenden Reaktionen können wie folgt formuliert werden:



⁵⁾ L. Gattermann, B. 28, 2869 [1895]; A. Schönberg, B. 58, 1793 [1925].

Dieser Reaktionsverlauf beweist zunächst, daß in der Benzol-Lösung von Jod und Rhodan ein Jodrhodanid vorlag. Das ölige Jodrhodanid der Elaidinsäure kann kein Gemisch von Dirhodanid und Dijodid sein, denn beide liefern bei alkalischer Zersetzung keine Ketosäure. Über die Umwandlung des Dirhodanids bei Behandlung mit Alkali wird später berichtet werden. Weiterhin erlaubt die Isolierung der 10-Oxo-stearinsäure den Rückschluß, daß Rhodan in 10-, Jod in 9-Stellung addiert wurde und als Monorhodanid die 10-Rhodan-stearinsäure vorlag.

Auch die Ölsäure liefert mit Jodrhodan ein Anlagerungsprodukt, das bei Verseifung mit alkohol. Lauge, wenn auch mit schlechter Ausbeute, die genannte Oxo-stearinsäure liefert.

Erucasäure.

Die Verhältnisse bei Erucasäure erwiesen sich als weitgehend analog. Auch hier stellt das Jodrhodanid, die 14-Rhodan-13-jod-behensäure, ein viscoses Öl dar. Die Umwandlung in das Monorhodanid gestaltete sich deshalb schwierig, weil bereits bei Entfernung des Jods mit alkohol. Natriumbicarbonat eine weitgehende Verseifung des Monorhodanids eintrat. Das erhaltene hellgelbe Öl, dessen Stickstoff- und Schwefelgehalt schon 50% unterhalb der Theorie eines Erucasäure-monorhodanids (14-Rhodan-erucasäure) lag, enthielt die Oxo-behensäure (Dokosanon-(14)-säure-(1)) gelöst, die sich beim Abkühlen nur teilweise ausschied. Das ölige Produkt enthält Schwefel und Stickstoff in atomarem Verhältnis, es kann also das ursprüngliche Jodrhodanid nicht etwa ein Gemisch von Dijodid und Dirhodanid sein, da die Behandlung des letzteren mit alkalischen Mitteln zur vollständigen Eliminierung des Stickstoffs führt. Die Verseifung des Jodrhodanids mit alkohol. Alkali aber ergab die obengenannte Oxo-behensäure vom Schmp. 82–83°, die zur Identifizierung in den bereits bekannten Methylester vom Schmp. 57–58° übergeführt wurde. Der Reaktionsverlauf entspricht dem bei der Elaidinsäure gebrachten Schema.

Die vorliegenden Versuche erbringen also den Nachweis, daß sich Jod und Rhodan in organischen Lösungsmitteln zu einer lockeren Verbindung, dem Jodrhodan, vereinigen können. Dieses addiert sich an Doppelbindungen, und zwar etwas energischer als das freie Rhodan. Die so erhaltenen Produkte sind deshalb von Interesse, weil sie die Überführung ungesättigter Säuren in die meist gut krystallisierten entsprechenden Oxo-säuren gestatten. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

9-Jod-10-rhodan-stearinsäure (Elaidinsäure-jod-rhodanid).

10 g Elaidinsäure werden in 100 ccm Benzol (reinst, über Na getrocknet) gelöst und unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Durch den Kühler läßt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von Jod und Rhodan in Benzol innerhalb einer Stde. zutropfen (50% Überschuß), die durch Umsetzung von 20 g Bleirhodanid, 2 ccm Brom und nachträgliches Hinzufügen von 7 g Jod in 200 ccm Benzol hergestellt ist. Nach dieser Zeit kocht man noch 1 Stde., läßt erkalten, filtriert und schüttelt solange mit konz. Natriumthiosulfat-Lösung, bis das überschüss. Jod verbraucht ist. Das Benzol nimmt dann zumeist eine hellgelbe Farbe an. Die Benzol-Lösung wird

mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol im Vak. unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade abdestilliert. Ist das zurückbleibende Öl rot, so nimmt man in 200 ccm Methylalkohol auf, schüttelt mit wenig aktiver Tierkohle und filtriert. Der Methylalkohol darf nur schwach gelblich sein, andernfalls muß die Operation wiederholt werden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleiben 14 g Elaidinsäure-jod-rhodanid in unreiner Form als hellgelbes, viscoses Öl zurück.

0.016049 g Sbst.: 0.006855 g AgJ. — 0.2878 g Sbst.: 0.1547 g BaSO₄.

C₁₉H₃₄O₂NJS. Ber. J 27.16, S 6.86. Gef. J 23.1, S 7.38.

Gibt man in den Reaktionskolben noch 7 g Jod, bevor Jodrhodan-Lösung eingetropft wird, so erhält man ein etwas reineres Produkt.

0.026209 g Sbst.: 0.012185 g AgJ.

C₁₉H₃₄O₂NJS. Ber. J 27.16. Gef. J 25.14.

10-Rhodan-elaidinsäure (Elaidinsäure-monorhodanid).

5 g Elaidinsäure-jod-rhodanid werden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g Natriumbicarbonat 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Danach wird die noch heiße Lösung in verd. Schwefelsäure eingetragen und solange unter Umrühren erwärmt, bis die seifenähnliche Masse vollkommen ölig geworden ist. Das Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, mit etwas Tierkohle geschüttelt und filtriert. Der Äther wird im Vak. abdestilliert; zurück bleibt ein hellgelbes, viscoses Öl. Ausbeute gut 3 g.

0.003411 g Sbst.: 0.102 ccm N (24.5°, 753 mm). — 0.018649 g Sbst.: 0.010700 g BaSO₄.

C₁₉H₃₃O₂NS. Ber. N 4.13, S 9.44. Gef. N 3.41, S 7.88.

Octadecanon-(10)-säure-(1) (10-Oxo-stearinsäure).

12 g Elaidinsäure-jod-rhodanid werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit 15 g Kalilauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, wieder in Alkohol gelöst und nochmals mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man etwa 7 g 10-Oxo-stearinsäure vom Schmp. 74—75°.

0.004822 g Sbst.: 0.012775 g CO₂, 0.004830 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₃. Ber. C 72.4, H 11.5. Gef. C 72.3, H 11.5.

Reduktion der 9-Jod-10-rhodan-stearinsäure.

5 g Elaidinsäure-jod-rhodanid werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Zinkstaub 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Mit viel Wasser zersetzt, fällt in quantitativer Ausbeute fast reine Elaidinsäure aus. Rh.-Z. 89.5.

Ölsäure-jod-rhodanid (9-Jod-10-rhodan-stearinsäure).

36 g Ölsäure werden in 100 ccm Benzol gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 24 g Jod werden 300 ccm einer Benzol-Lösung von Jod und Rhodan innerhalb von 1 Stde. zugetropft, die durch Umsetzung von 60 g Bleirhodanid und 6 ccm Brom und nachträgliches Zugeben von 25 g Jod bereitet wird. Nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat bleibt die Lösung noch dunkel. Man schüttelt solange mit kleinen Anteilen aktiver Kohle, bis das Filtrat hellgelb ist. Nach dem Abdestillieren des Benzols bleiben

45 g eines viscosen Öls zurück, das nicht in reinem Zustand erhalten werden kann. Auf die Reindarstellung des Ölsäure-jod-rhodanids wurde verzichtet.

Octadecanon-(10)-säure-(1) (10-Oxo-stearinsäure).

5 g Ölsäure-jod-rhodanid werden in 60 ccm Äthylalkohol gelöst und mit 5 g Kalilauge 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fallen etwa 4 g eines noch unreinen Produktes aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 74—75° hat. Ausbeute 2 g.

Reduktion des Ölsäure-jod-rhodanids.

5 g Ölsäure-jod-rhodanid werden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Zinkstaub 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Versetzen mit Wasser scheiden sich etwa 2 g eines festen Stoffes neben einem öligen Anteil aus. Der Niederschlag wird mit Methylalkohol gewaschen und daraus unkrystallisiert. Schmp. 65—66°, J.-Z. 0 (Stearinsäure).

13-Jod-14-rhodan-behensäure (Erucasäure-jod-rhodanid).

Man löst 34 g Erucasäure mit 5 g Jod in 100 ccm Benzol und läßt eine Lösung von Jod und Rhodan in 300 ccm Benzol (hergestellt durch Umsetzung von 40 g Bleirhodanid und 4 ccm Brom und Hinzufügen von 20 g Jod) in die siedende Lösung innerhalb 1 Stde. zutropfen. Nach der Behandlung mit Natriumthiosulfat und Abdestillieren des Benzols im Vak. hinterbleiben 51 g eines dunkelroten Öles. Zur weiteren Reinigung nimmt man in niedrigsiedendem Petroläther auf und schüttelt mit aktiver Kohle solange, bis das Filtrat nur noch schwach gelb ist. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterbleibt unreines Erucasäure-jod-rhodanid als gelbes, viscoses Öl.

7.080 mg Sbst.: 3.130 mg AgJ. — 12.950 mg Sbst.: 5.530 mg BaSO₄.

C₂₃H₄₂O₂NJS. Ber. J 24.26, S 6.12. Gef. J 23.90, S 5.87.

14-Rhodan-erucasäure (Erucasäure-monorhodanid).

10 g Erucasäure-jod-rhodanid werden in 150 ccm Äthylalkohol gelöst und 3 Stdn. unter Rückfluß mit 16 g Natriumbicarbonat gekocht. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure scheidet sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wird. Der Äther wird nach Trocknung nach Calciumchlorid im Vak. abdestilliert, wobei 6.5 g eines dunklen, viscosen Öls zurückbleiben. Es wird nach der Entfernung der sich ausscheidenden Oxo-behensäure in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther gelöst und mehrere Male mit kleinen Anteilen aktiver Kohle geschüttelt, bis das Filtrat hellgelb ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein hellgelbes, viscoses Öl zurück, das als 14-Rhodan-erucasäure angesprochen wird, in reiner Form aber nicht darzustellen war.

Dokosanon-(14)-säure-(1) (14-Oxo-behensäure).

1) 4 g Erucasäure-monorhodanid werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 6 g KOH 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure scheiden sich etwa 3 g einer schmierigen Masse ab, aus

der durch Umkrystallisieren aus Alkohol 1.5 g der Oxo-behensäure vom Schmp. 82—83° gewonnen werden können.

2. 6 g Erucasäure-jod-rhodanid werden in Methylalkohol in gleicher Weise behandelt. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wird der hellbraune Niederschlag abgesaugt (etwa 4 g) und in Methylalkohol gelöst. Man versetzt mit 5 ccm konz. Salzsäure, erhitzt etwa 15 Min. auf dem Wasserbade und gibt danach soviel verd. Salzsäure zu, bis sich der entstandene Ester vollkommen abgeschieden hat. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatte der 14-Oxo-behensäure-methylester einen Schmp. von 57—58°. Ausbeute etwa 3 g.

3.120 mg Sbst.: 8.590 mg CO₂, 3.320 mg H₂O.

C₂₃H₄₄O₃. Ber. C 74.94, H 12.04. Gef. C 75.09, H 11.90.

471. H. P. Kaufmann und J. Baltes: Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet, II.: Die Zusammensetzung des chinesischen Holzöls (Studien auf dem Fettgebiet, XXX. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

In der XXVIII. Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die quantitative Bestimmung von Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen, insbesondere Fettsäuren, durch maÑanalytische Dien-Synthesen mit Maleinsäure-anhydrid. Die auf Grund dieser Reaktion abgeleitete neue Kennzahl der Fette — die Dien-Zahl — bietet im Verein mit Jod- und Rhodan-Zahl die Möglichkeit, die Zusammensetzung von solchen Ölen festzustellen, die neben gesättigten und ungesättigten auch noch Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen enthalten. Die Analyse dieser Öle bot bisher Schwierigkeiten, da konjugierte Systeme mit den bei der Bestimmung von Jod- und Rhodan-Zahl gebräuchlichen Reagenzien anomal reagieren. Die im chinesischen Holzöl vorkommende Eläostearinsäure enthält 3 Doppelbindungen, die konjugiert sind und infolgedessen eine verringerte Reaktionsfähigkeit zeigen. Das Additionsvermögen gegenüber Brom nimmt mit steigender Absättigung ab; in der Regel reagieren nur 2 Doppelbindungen. Erst durch Energiezufuhr — Bestrahlung mit ultraviolettem Licht²⁾ — gelingt es, auch die dritte Doppelbindung zur Reaktion zu bringen. Andererseits läßt es sich unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ermöglichen, nur eine Doppelbindung durch Halogen abzusättigen³⁾. Das anomale Verhalten der Eläostearinsäure erschwert naturgemäß die exakte Bestimmung der Jodzahl, die nur unter Benutzung besonderer Methoden durchführbar ist. Gegenüber freiem Rhodan reagiert nur eine Doppelbindung⁴⁾. Jod- und Rhodan-Zahlen der Eläostearinsäure haben also eine Größenordnung, die der einer 2-fach ungesättigten Säure der C₁₈-Reihe entspricht. Bei Gegenwart anderer, mehrfach

1) Fette u. Seifen **43**, 93 ff. [1936].

2) H. P. Kaufmann, B. **59**, 1395 [1926]; **62**, 392 [1929].

3) H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet (Verlag Chemie 1935), S. 32.

4) H. P. Kaufmann, B. **59**, 1393 [1926].