

Tabelle 14.  
 Viscositäts-Messungen an Acyl-alaninen in Pyridin.  
 $\eta = 1.0 \times 10^{-3}$ ; Inkr. Säureamidgruppe =  $14.0 \times 10^{-3}$ .

	n	c %	$\eta_r$	$\eta_{sp}$ (1.4 %) bei 20°		Differenz $\times 10^3$	$\eta_{sp}$ 60° $\eta_{sp}$ 20°
				gef.	ber.		
Palmityl-alanin .....	20	2.800	1.1050	0.0525	0.0553	-2.8	—
	20	2.800	1.1052	0.0526	0.0553	-2.7	—
	20	2.800	1.1034	0.0517	0.0553	-3.6	—
Stearyl-alanin .....	22	2.812	1.1083	0.0539	0.0573	-3.4	0.85
	22	2.804	1.1051	0.0525	0.0573	-4.8	0.85
	22	2.800	1.1094	0.0547	0.0573	-2.6	—

Mittlere Abweichung: -3.3

Die vorstehenden Versuche lassen erkennen, daß bei acylierten Aminosäuren und ihren Estern nicht dieselben Beziehungen zwischen spezif. Viscosität und Kettenlänge bestehen wie bei rein homöopolaren Verbindungen, sondern daß die gefundene Viscosität um ein Inkrement höher ist als die berechnete. Die Komplikationen lassen sich in solchen Fällen noch übersehen; es ist aber zu erwarten, daß bei fadenförmigen Eiweiß-Molekülen infolge der zahlreichen Säureamidbindungen sich keine so einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge wie bei homöopolaren Molekülkolloiden ergeben; es wird sich deshalb hier nicht, wie bei Kohlenwasserstoffen und Estern, die Kettenlänge in einfacher Weise durch Viscositäts-Messungen berechnen lassen.

Der Direktion des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. sei auch an dieser Stelle für die Überlassung einer Reihe von Polypeptid-Präparaten bestens gedankt.

### 159. H. P. Kaufmann: Dienometrie und Dien-Zahl der Fette. Bemerkungen zu der M.-A.-Zahl von B. A. Ellis und R. A. Jones.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
 (Eingegangen am 12. März 1937.)

Die organische Maßanalyse verdient eine stärkere Pflege als es bisher der Fall ist. Zahlreiche Reaktionen, die rein präparativ durchgeführt wurden, lassen sich bei geeigneter Versuchsanordnung quantitativ ausbauen und titrimetrisch verfolgen, wobei allerdings bisher ungewohnte Maßflüssigkeiten angewandt werden müssen. Ein Beispiel dafür, daß hier ein weites Arbeitsgebiet offen liegt, bieten die Dien-Synthesen von O. Diels und Mitarbeitern, die zu den größten Erfolgen der präparativen Chemie der jüngsten Zeit gehören. Ihre Übertragung auf fettchemische Probleme habe ich bereits 1929, gelegentlich der Beschäftigung mit Holzöl und der darin vorhandenen, dreifach konjugiert-ungesättigten Elaeostearinsäure begonnen, stellte aber die Versuche, einem Wunsche von O. Diels, der sich die präparative Bearbeitung

vorbehielt<sup>1)</sup>, entsprechend, damals ein. Erst nachdem holländische und englische Autoren Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet präparativ durchführten, verfolgte ich sie weiter. J. Böeseken und R. Hoevers<sup>2)</sup> und R. S. Morell und H. Samuels<sup>3)</sup> kondensierten die  $\Delta^{9,10,11,12}$ -Octadecadien-carbonsäure-(1) bzw. die Elaeostearinsäure erfolgreich mit Maleinsäureanhydrid.

Von analytischem Wert konnten Dien-Synthesen aber erst werden, wenn es gelang, sie aus der bisherigen präparativen Versuchsanordnung in maßanalytische Bestimmungen unter Verwendung von Normallösungen „dienophiler“ Stoffe überzuführen. Diese erstmals von mir vorgeschlagene Arbeitsweise nenne ich „Dienometrie“, d. h. Messung von Dien-Bindungen. Hierbei handelt es sich analog den „Dien“-Synthesen von Diels natürlich nur um konjugierte Systeme. Über die erfolgreiche Durchführung dieser Methode auf dem Fettgebiet berichtete ich mit J. Baltas<sup>4)</sup>; sie ist weiter auf dem Gebiet der ätherischen Öle<sup>5)</sup> und der Kohlenwasserstoffe (Mineralöle) durchführbar.

Um dieses neue Arbeitsgebiet ungestört erschließen zu können, bat ich darum, es mir für kurze Zeit zu überlassen. Nun brachten B. A. Ellis und R. A. Jones<sup>6)</sup> ein halbes Jahr nach der ersten Veröffentlichung über die Dien-Zahl der Fette eine Mitteilung, die prinzipiell die gleichen Gedankengänge verfolgt und bei der auch das gleiche Versuchsmaterial benutzt wird. Sie sprechen dabei von einer „neuen Fettkonstanten“. Auf Grund geringfügiger Abänderungen meiner Methode glauben sie sich berechtigt, eine Maleinsäureanhydrid-Zahl der Fette (M.-A.-Zahl) zu konstruieren. Dazu bemerke ich:

1) Die Dien-Zahl-Bestimmung wurde von mir und meinen Mitarbeitern derart durchgeführt, daß das Untersuchungsmaterial mit überschüssiger Maleinsäureanhydrid-Lösung bekannten Titors in Ampullen erwärmt wurde. Auf diese Weise ließ sich die störende Flüchtigkeit des Maleinsäureanhydrids und der Einfluß des Luftsaauerstoffs auf die teilweise sehr empfindlichen Dien-Verbindungen beseitigen. Die Abänderung der englischen Autoren besteht nun darin, daß sie am Rückflußkühler arbeiten. Diese naheliegende Versuchsanordnung haben wir gleichfalls benutzt<sup>7)</sup>. Die von Ellis und Jones verwandten Vorsichtsmaßregeln — Verschmieren der Schiffe mit Graphitpulver, Nachfüllen des Kühlers mit Äther und Wasser, Überführung der Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, Ausspülen des Kolbens wiederum mit Äther und Wasser und Ausschütteln der organischen Lösungsmittel mit Wasser — bedeuten aber keine Vereinfachung, sondern eine Komplizierung. Dies gilt nicht nur für die früher beschriebene Arbeitsweise, sondern vor allem, wenn man die in der nachstehenden Veröffentlichung beschriebene jodometrische Dien-Zahl-Bestimmung verwendet. Die Handhabung der Ampullen ist bei einiger Übung sehr bequem und hat außerdem die oben genannten Vorzüge (Vermeidung von Verlusten an Maleinsäureanhydrid, Ausschluß der Luft). Daß die englischen Autoren eine etwa 10-fach starke

<sup>1)</sup> Brief vom 26. 10. 1929.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1165 [1930].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 2251—54.

<sup>4)</sup> Fette u. Seifen **43**, 93 [1936]; B. **69**, 2676 u. 2679 [1936].

<sup>5)</sup> S. die Abhandlung in diesem Heft S. 908.

<sup>6)</sup> Analyst **61**, 812—816 [Dez. 1936]; London, The Government Laborat.

<sup>7)</sup> S. die nachfolgende Veröffentlichung.

Anhydrid-Lösung in Toluol verwenden, bedeutet keine prinzipielle Abänderung (3 g Holzöl werden mit 25 ccm einer 6-proz. Maleinsäure-anhydrid-Lösung in Toluol 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt). Im übrigen folgen die englischen Autoren der von mir bereits angegebenen Arbeitsweise und beziehen auch den Verbrauch von Maleinsäure-anhydrid auf Jod. Daß dies bei der Bestimmung ungesättigter Fettsäuren durchaus nicht üblich ist, beweist die Hydrier-Zahl.

2) Die Bezeichnung „Dien-Zahl“ halten Ellis und Jones deshalb für nicht geeignet, weil sie die verwandte Methode nicht kennzeichnet. Die M.-A.-Zahl soll als Kennzahl außerdem deshalb besser sein, weil keinerlei Annahmen in bezug auf den Reaktionsmechanismus gemacht werden. Beide Gründe sind nicht stichhaltig. In der Fettanalyse besagt häufig der Name einer Kennzahl nichts über die verwandten Reagenzien, wie z. B. bei Säure-Zahl, Verseifungs-Zahl, Hydroxyl-Zahl. Darin ist sogar ein Vorteil zu erblicken, denn es bleibt die Verwendung verschiedener Stoffe zur Erreichung des gleichen Zieles offen; bei der Jod-Zahl verwendet man nicht nur Jod (Margosches), sondern Chlorjod, Bromjod, Brom usw. zur Erreichung des gleichen Analysenwertes. An Stelle von Maleinsäure-anhydrid läßt sich die Dien-Zahl auch mit anderen Addenden durchführen; darüber soll später berichtet werden. Nachdem die Methode zunächst an reinen Dien-Verbindungen, und zwar nicht nur an Fettsäuren, erprobt, der Reaktionsmechanismus der Titration also einwandfrei geklärt war, lag die Berechtigung vor, dies auch in der Benennung der Kennzahl zum Ausdruck zu bringen.

3) Die sachlichen Ergebnisse der englischen Autoren bestätigen die von mir und J. Baltas bereits vorher mitgeteilten Analysen, wenn es auch den englischen Autoren nicht gelang, eine exakte Bestimmung des Oiticicaöls durchzuführen, über die wir kürzlich berichteten<sup>8)</sup>. Sie fanden außerdem wie wir, daß einige Öle, z. B. Leinöl, die nach unserer bisherigen Kenntnis keine konjugiert-ungesättigten Stoffe enthalten, eine Dien-Zahl geben. Darauf wiesen wir bereits ausdrücklich hin, mit der Bemerkung, daß auf die Erklärung dieses Befundes später zurückgekommen werden soll. Veranlaßt durch die Veröffentlichung der englischen Autoren wird in der nachstehend gebrachten Abhandlung das erste Ergebnis in dieser Richtung mitgeteilt. Die englischen Forscher haben nicht erkannt, daß die Dien-Zahl bei den freien Fettsäuren verschwindet und daß sie mit der Raffination im Zusammenhang steht. Es handelt sich entweder um die Mitwirkung des Unverseifbaren oder um andere, bisher unbekannte labile Bestandteile (Fettsäuren?). Auf die sich damit eröffnenden bedeutsamen Ausblicke ist in nachstehender Veröffentlichung hingewiesen.

Die Veröffentlichung von Ellis und Jones bringt somit nichts prinzipiell Neues. Der Versuch, die von mir eingeführte Kennzahl anders zu benennen, kann nur Verwirrung stiften.

<sup>8)</sup> B. 69, 2679 [1936].