

## 160. H. P. Kaufmann, J. Baltés und H. Büter: Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet, IV.: Die Bestimmung der Dien-Zahl auf jodometrischem Wege. Dien-Zahlen verschiedener Fette und ihre Auswertung (Studien auf dem Fettgebiet, XXXV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 12. März 1937.)

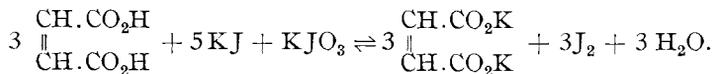
Die alkalimetrische Bestimmung der Dien-Zahl<sup>1)</sup> macht die Abtrennung der in Wasser unlöslichen Additionsprodukte der Fette mit Maleinsäure-anhydrid und der nicht in Reaktion getretenen Fett-Bestandteile notwendig. Beim Versetzen der Aceton-Lösung mit Wasser fallen diese Stoffe unter Emulsionsbildung aus, so daß die Filtration erst nach einigem Stehenlassen durchgeführt werden kann. Gleichzeitig ist die Möglichkeit einer Einwirkung des Luftsauerstoffs gegeben. Diese Nachteile ließen sich beseitigen, wenn es gelänge, das überschüssige Maleinsäure-anhydrid bzw. die daraus gebildete freie Säure in Gegenwart der Additionsprodukte und Begleitstoffe sofort nach Beendigung der Reaktion zu bestimmen.

Der eine von uns (K.) hat unter Mitwirkung von F. Grandel die zuerst von Kjeldahl<sup>2)</sup> und Kolthoff<sup>3)</sup> für schwache Säuren benutzte jodometrische Säuremessung in die Fettchemie eingeführt<sup>4)</sup>. Sie gestattete die Bestimmung der Verseifungs- und Säure-Zahlen. Es lag nahe, diese Methode auch im vorliegenden Fall heranzuziehen, indem man Maleinsäure-anhydrid auf jodometrischem Wege bestimmte. Die Additionsprodukte und Begleitstoffe stören in diesem Fall nicht. Darüber hinaus eröffnete sich die Möglichkeit, die Dien-Zahl-Bestimmung auch in solchen Lösungsmitteln vorzunehmen, die mit Wasser nicht mischbar sind, aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Dien-Synthese erhöhen können.

Die Bedingungen der jodometrischen Dien-Zahl-Bestimmung waren so zu wählen, daß bei der Titration nur die Maleinsäure, nicht aber ihre Addukte oder andere Fettsäuren in Reaktion traten. Bei Abwesenheit niedriger Fettsäuren läßt sich diese Forderung verwirklichen, wenn man in wäßrigem Medium arbeitet.

### Jodometrische Titrationsen von Maleinsäure-anhydrid-Lösungen.

Maleinsäure-anhydrid geht bei Berührung mit Wasser in die freie Säure über, die mit einem Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat im Sinne folgender Gleichung reagiert:



Setzt man von vornherein einen Überschuß von Thiosulfat hinzu, so läuft die Reaktion quantitativ zu Ende. Aus der Reaktionsgleichung geht hervor, daß 1 Mol. Jod 1 Mol. Maleinsäure bzw. Maleinsäure-anhydrid äquivalent ist.

a) Lösungen in Aceton: 10 ccm etwa  $n_{10}$ -Maleinsäure-anhydrid in Aceton wurden in einer Pulverflasche mit 50 ccm Wasser versetzt und darauf je 15 ccm einer 4-proz. Kaliumjodat- und einer 24-proz. Kaliumjodid-Lösung

<sup>1)</sup> H. P. Kaufmann u. J. Baltés, Fette u. Seifen **43**, 93 [1936].

<sup>2)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **38**, 449 [1909].

<sup>3)</sup> Chem. Weekbl. **23**, 260 [1926] (C. **1926** II, 469).

<sup>4)</sup> Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie, Berlin 1935, S. 203.

hinzugefügt. Dann gab man sofort 25 ccm  $n_{/10}$ -Thiosulfat hinzu und ließ 2 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit ist die gesamte Maleinsäure umgesetzt. Durch Zusatz von 25 ccm  $n_{/10}$ -Jod wurde das überschüssige Thiosulfat gebunden und nunmehr der Überschuß von Jod in üblicher Weise zurücktitriert. Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zwischen der alkalimetrischen und jodometrischen Titration gleicher Mengen von Maleinsäure-anhydrid-Lösungen verschiedenen Titrern in Aceton.

Verbr. ccm $n_{/10}$ -NaOH :	20.12, 19.92, 20.49, 24.33.
Verbr. ccm $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ :	20.15, 19.91, 20.52, 24.31.

Die Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen ist vorzüglich.

b) Andere Lösungsmittel: Die Bestimmung des Maleinsäure-anhydrids in Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, kann in analoger Weise vorgenommen werden. Es ist nur notwendig, das Reaktionsgemisch während des Stehens öfters kräftig umzuschütteln. Für die folgenden Titrationen wurden Lösungen benutzt, die  $1_{/10}$  Äquivalent Maleinsäure-anhydrid im Liter des betreffenden Lösungsmittels enthielten<sup>5)</sup>. Sämtliche Lösungsmittel und das Maleinsäure-anhydrid waren von größter Reinheit, das Wasser wurde vor den Versuchen einige Zeit ausgekocht, um es von Kohlensäure zu befreien.

Maleinsäure-anhydrid	in Benzol	in Toluol	in Xylol
Verbr. ccm $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . . . .	19.99, 19.95	20.04, 19.99	19.99, 19.99
Ber. ccm $n_{/10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . . . . .	20.00	20.00	20.00

Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, daß sich die jodometrische Titration des Maleinsäure-anhydrids bzw. der Maleinsäure sowohl im homogenen wie im inhomogenen System mit großer Genauigkeit durchführen läßt.

#### Bestimmung der Dien-Zahl auf jodometrischem Wege.

Erforderliche Reagenzien: Maleinsäure-anhydrid, 2-mal im Vak. destilliert, Benzol, Toluol oder Xylol puriss., Kaliumjodid, Kaliumjodat puriss., Stärkelösung 0.5-proz.

Herstellung der Maleinsäure-anhydrid-Lösung: 9.8016 g Maleinsäure-anhydrid werden zu 1 l des betr. Lösungsmittels gelöst. Die Kontrolle des Gehaltes erfolgt auf jodometrischem Wege. 10 ccm der Lösung gibt man in eine 250-ccm-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen und setzt dazu 15 ccm einer 4-proz. Kaliumjodat-Lösung, 15 ccm einer 24-proz. Kaliumjodid-Lösung und 25 ccm  $n_{/10}$ -Thiosulfat. Man schüttelt während 2 Stdn. öfters um, läßt dann 25 ccm  $n_{/10}$ -Jod zufließen und titriert den Überschuß mit  $n_{/10}$ -Thiosulfat zurück. Die Berechnung des Maleinsäure-anhydrids geschieht wie folgt:

Vorgelegte ccm  $n_{/10}$ -NaThiosulfat = x, vorgelegte ccm  $n_{/10}$ -Jod = y, zurücktitrierte ccm  $n_{/10}$ -Thiosulfat = z, nicht verbrauchte ccm  $n_{/10}$ -Jod =  $y - z = w$ , verbrauchte ccm  $n_{/10}$ -Thiosulfat =  $x - w = a$ .  $a = \text{ccm } n_{/10}\text{-Jod} = \text{ccm } n_{/10}\text{-Maleinsäure-anhydrid}$ .

#### Ausführung der Bestimmung:

a) In Ampullen: In einem einseitig zugeschmolzenen Röhrchen aus Jenaer Glas von etwa 12 mm Länge und 6.5 mm äußerem Durchmesser werden 0.1—0.15 g Fettsäure — bei Stoffen mit voraussichtlich niedrigerer Dien-Zahl eine entsprechend größere

<sup>5)</sup> Diese Versuche sind von Hrn. F. Josephs ausgeführt worden.

Menge — eingewogen. Darauf bringt man sie in Ampullen aus Jenaer Glas, die einen Inhalt von 20 ccm haben. Die Länge des Ampullenhalses beträgt etwa 10 cm, sein innerer Durchmesser 8 mm. In die Ampullen gibt man nun aus einer Vollpipette je 10 ccm Maleinsäure-anhydrid-Lösung und schmilzt zu. Die Gefäße werden dann in einen mit Glycerin gefüllten Thermostaten gebracht und 20 Stdn. auf 100° erwärmt.

Nach dem Abkühlen öffnet man und spült den Inhalt der Ampullen mit 20 ccm Benzol und 20—30 ccm Wasser in eine Flasche von 250 ccm Inhalt mit eingeschlifftem Stopfen. Die Bestimmung des nicht verbrauchten Maleinsäure-anhydrids geschieht in gleicher Weise wie beim Blindversuch.

b) Am Rückflußkühler: Die gleiche genau abgewogene Menge Fettsäure wie bei a) wird in einen Rundkolben von 250 ccm Inhalt mit aufgesetztem Schliff gebracht und mit 10 ccm einer  $m/_{10}$ -Maleinsäure-anhydrid-Lösung in Toluol versetzt. Als Rückflußkühler dient ein Liebig-Kühler von 40—50 cm Länge mit angesetztem Schliff, den man mit gegen Maleinsäure-anhydrid indifferentem Paraffinöl einfettet. Der Kühler wird aufgesetzt und die Lösung 15 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Um das Stoßen zu verhindern, setzt man einige Siedesteinchen zu. Darauf spült man den Kühler, ohne ihn vom Kolben abzunehmen, mit 20 ccm Toluol und 20 ccm Wasser aus, nimmt den Kolben ab und titriert, wie unter a) angegeben, das unverbrauchte Maleinsäure-anhydrid.

Die Erhöhung der Maleinsäure-anhydrid-Konzentration erlaubt eine Abkürzung der Reaktionsdauer: Beim Arbeiten mit  $3/5$   $m$ -Lösung ist die Reaktion bereits nach 4 Stdn. beendet.

Diese Methode ist etwas ungenauer als die erstere. Die Dien-Zahlen werden hier durchweg etwas zu niedrig gefunden, eine Tatsache, die von der Einwirkung des Luft-sauerstoffs auf die besonders empfindlichen Dien-Fettsäuren herrühren dürfte.

Berechnung: Unter Zugrundelegung des Titors der Maleinsäure-anhydrid-Lösung stellt man die Anzahl der verbrauchten ccm Lösung fest und errechnet die Dien-Zahl, indem man den Verbrauch auf Jod bezieht.

e = Einwaage in Gramm.

a = verbrauchte ccm  $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung für den Blindversuch.

b = verbrauchte ccm  $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung für den Hauptversuch.

D.-Z. =  $1.269 \times (a-b)/e$ .

Während bei der Bestimmung reiner Glyceride Aceton als Lösungsmittel verwandt werden kann, ist dies bei freien Fettsäuren nicht immer der Fall. Hochmolekulare Säuren, z. B. Octadecadien-carbonsäure und Elaeostearinsäure, konnten in Aceton ohne Schwierigkeiten titriert werden. Bei den Gesamtfettsäuren, isoliert aus einigen Fetten, entstand aber auf Zusatz der Jodid-Jodat-Lösung eine geringfügige Jod-Ausscheidung. Anscheinend handelt es sich hier um geringe Mengen darin enthaltener niedrigmolekularer Fettsäuren.

Beispiele: Die nach dieser Vorschrift an reinen Dien-Fettsäuren ausgeführten Bestimmungen (Ampullen) hatten folgende Ergebnisse:

a)  $\Delta^{9,10, 11,12}$ -Octadecadien-carbonsäure-(1).

in Aceton	in Benzol <sup>3)</sup>	in Toluol <sup>3)</sup>	in Xylol <sup>3)</sup>
89.5	91.0	89.1	89.6
89.8	91.2	90.2	90.7
88.9	91.0	89.0	90.0
91.2	91.2	89.4	90.5

Die theor. D.-Z. beträgt 90.6. Der Endpunkt der Reaktion ist bei Verwendung von Benzol, Toluol und Xylol schon nach 6-stdg. Einwirkungsdauer erreicht.

Wurde die Bestimmung am Rückflußkühler statt in Ampullen ausgeführt, so waren die Werte um durchschnittlich zwei Einheiten niedriger, anscheinend infolge der Luftwirkung.

b)  $\alpha$ -Elaeostearinsäure.

In Aceton: 90.5, 90.0, 90.4. Ber. 91.3.

c) Die Bestimmung der Dien-Zahlen der freien Gesamtfettsäuren eines Holzöls in Aceton hatte nachstehendes Ergebnis: 70.4, 70.2, 70.0. Der Endpunkt der Reaktion ist aber hier erst in 17 Stdn. erreicht.

d) Vergleich der Bestimmung eines Holzöls in verschiedenen Lösungsmitteln:

Aceton	Benzol	Toluol	Xylol
D.-Z. 66.7; 66.5;	66.7; 66.7	66.75; 66.8	66.7; 66.9.

c) Verschiedene Fette: Wir berichteten schon früher<sup>1)</sup> über die auffallende Tatsache, daß auch Leinöl eine D.-Z. besitzt. Inzwischen gelang es nun, festzustellen, daß noch viele andere Fette ein ähnliches Bild ergeben. Daneben gibt es aber Öle, deren Dien-Zahl praktisch Null ist. Die untersuchten Stoffe sind mit ihrer D.-Z. in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Fett	D.-Z.		
Triolein „Merek“ .....	0		
Palmkernöl .....	0		
Kakaobutter .....	0		
Erdnußöl .....	4.8;	5.0;	5.3.
Rüböl, roh .....	11.8;	12.3.	
Rüböl, Handelsware .....	6.5;	6.6.	
Mohnöl .....	13.0;	13.3.	
Mandelöl .....	8.1;	8.0;	8.4.
Pfirsichkernöl .....	6.3;	5.9.	
Cottonöl, roh .....	4.7;	5.0;	4.8.
Sojaöl, frisch extrahiert .....	10.3;	9.9.	
„ , roh .....	8.8;	8.9;	8.5.
Leinöl, frisch extrahiert .....	8.2;	8.1.	
„ , roh .....	7.4;	7.7.	
„ , DAB VI. ....	7.9;	8.04;	7.7.
Holzöl I .....	67.7;	67.3;	67.8.
„ II .....	69.1;	69.8;	69.2.

Auswertung der Dien-Zahlen.

Wie bereits früher an den Beispielen von Holzöl und Oiticicaöl gezeigt wurde, ist die Dien-Zahl-Bestimmung ein vortreffliches Mittel, den Prozentgehalt dieser Öle an Säuren mit konjugierten Doppelbindungen und damit ihre Eignung als Anstrichmittel festzulegen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen aber auch solche Fette Dien-Zahlen, die, soviel bisher bekannt, konjugierungs-sättigte Säuren nicht enthalten. Andere Reaktionen des Maleinsäureanhydrids, etwa Umesterungen, scheiden aus, zumal bei Abwesenheit von Wasser gearbeitet wird. Es muß daher vermutet werden, daß alle Fette, die eine Dien-Zahl zeigen — Kakaobutter, Palmkernöl und Olivenöl haben keine — Verbindungen enthalten, die mit Maleinsäure-anhydrid reagieren können.

Damit weist die von uns eingeführte neue Konstante der Strukturforschung neue Wege.

Zunächst läßt sich feststellen, daß die freien Fettsäuren von Fetten, die eine Dien-Zahl zeigten, aber nach bisherigen Erfahrungen keine Säuren mit konjugierten Systemen enthalten, nach der Abscheidung aus den betreffenden Fetten keine Dien-Zahl mehr geben. Bei nachstehenden Versuchen wurde die Verseifung auf kaltem Wege durchgeführt, worauf die Abtrennung des Unverseifbaren mit Äther und das Aufnehmen der beim Ansäuern abgeschiedenen Fettsäuren in Petroläther erfolgte. Nach dem Trocknen der Lösung wurde das Lösungsmittel zuerst bei normalem Druck, dann im Vakuum entfernt.

Dien-Zahlen der freien Gesamtfettsäuren.

Fettsäuren	alkalimetrisch	jodometrisch (Benzol als Lösungsmittel)
Rüböl-Fettsäuren .....	0.74	—
(Rüböl D.-Z. 11.8)	1.06	—
	0.89	—
Leinöl-Fettsäuren .....	1.37	—
(Leinöl D.-Z. 7.4)	1.27	—
	1.09	—
	—	0.59
	—	0.67
	—	0.34
Sojaöl-Fettsäuren .....	—	0.63
(Sojaöl D.-Z. 10.3)	—	1.19
	—	0.89

Die Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode, die freien Säuren haben also praktisch keine Dien-Zahl. Die ursprünglich bei den Fetten vorhandene Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid ist nach Isolierung der freien Fettsäuren verschwunden. Dafür können zwei Möglichkeiten vorliegen: Entweder ist das Unverseifbare in seiner ursprünglichen Form schuld, oder es werden bei dem Verseifungsprozeß, selbst in der Kälte, im Rohöl vorhandene Dien-Fettsäuren verändert.

Diese Frage soll noch näher untersucht werden. Zunächst wurde nur festgestellt, daß das unter mildesten Bedingungen isolierte Unverseifbare Dien-Zahlen in einer Größenordnung gab, welche die Werte der Fette selbst nicht erklären können. Bei der teilweisen Verseifung eines Leinöls der D.-Z. 7.9 auf kaltem Wege mit alkohol. Kalilauge zeigte sich aber, daß dabei die Dien-Zahl nahezu auf Null absank. Das halbverseifte Produkt ergab die Werte: 1.3, 1.7, 1.5. Es steht daher zu erwarten, daß manche Fette noch Stoffe ungesättigter, sehr labiler Natur enthalten, die bisher unbekannt sind. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand sind im Gange. Schon jetzt aber ist zu erkennen, daß die Dien-Zahl nicht nur für die Analyse bestimmter Fette (Holzöl, Oiticica-Öl) von Wert ist, sondern auch neue Einblicke in die Feinstruktur der Fette zu geben berufen ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen zu Dank verpflichtet.