

Bay-Öl enthält Myrcen und Phellandren. Aus der Dien-Zahl ergibt sich für das untersuchte Präparat ein Gehalt von 24.6% der beiden Kohlenwasserstoffe.

3) Ätherisches Öl, das α -Terpinen enthält.
Sadebaum-Öl. Lösungsmittel: Xylol. Einwaage: 2.0035 g.

| Reaktionsdauer in Stdn. | Verbr. ccm n_{10} - Maleinsäure-anhydrid | D.-Z. |
|-------------------------------|---|-------|
| 2 | 5.68 | 35.9 |
| 5 ¹ / ₂ | 6.00 | 38.0 |
| 5 ¹ / ₂ | 6.05 | 38.3 |
| 6 ¹ / ₂ | 6.00 | 38.0 |
| 6 ¹ / ₂ | 6.02 | 38.1 |

Daraus errechnet sich für α -Terpinen ein Gehalt des Öles von 20.4%.

Die untersuchten Öle ergaben somit einen scharfen Endpunkt der Addition von Maleinsäure-anhydrid. Die Dien-Zahl gestattet einen Einblick in die Zusammensetzung in bezug auf Stoffe mit konjugierten Systemen; eine Berechnung ist natürlich nur unter der Voraussetzung möglich, daß nur einer der in Frage kommenden Stoffe (oder ein Gemisch mehrerer Isomerer) in dem betreffenden Öl enthalten ist. Die Versuche werden fortgesetzt, doch kann schon heute gesagt werden, daß die Anwendung der Dienometrie auf dem Gebiet der ätherischen Öle aussichtsreich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung vorstehender Untersuchungen, der Fa. Heine & Co., Leipzig, für die Überlassung ätherischer Öle zu Dank verpflichtet.

162. H. P. Kaufmann und H. Grosse-Oetringhaus: Die quantitative Bestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Gemischen. Jodrhodan in der Maßanalyse.

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

Die Bestimmung ungesättigter Bestandteile in Gemischen von Kohlenwasserstoffen ist eine wissenschaftlich und praktisch — Analyse von Treibstoffen und Schmierölen — wichtige Aufgabe. Sie auf halogenometrischem Wege zu lösen, ist wiederholt versucht worden. Die Anwendung der in der Fettanalyse üblichen Jod-Zahl-Methoden bereitet infolge leicht eintretender Substitutionsreaktionen Schwierigkeiten, die sich auch durch Messung des gebildeten Halogenwasserstoffs (Methode von McIlhiney) nicht restlos beseitigen lassen. Denn auch addiertes Halogen kann als Halogenwasserstoff wiedergefunden werden¹⁾. Andererseits beobachtet man bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen häufig eine nur teilweise Halogen-Anlagerung.

Nachdem durch die Arbeiten des einen von uns die Anlagerung von freiem Rhodan an mehrfache Bindungen und seine maßanalytische Bestimmung gefunden worden war, lag der Gedanke nahe, die insbesondere auf dem Fettgebiet erfolgreich durchgeführte Rhodanometrie und ihr Prinzip auch auf andere Stoffklassen zu übertragen, die ungesättigte Verbindungen enthalten. So beschrieben H. P. Kaufmann und H. Barich²⁾ die Rhodano-

¹⁾ vergl. hierzu H. P. Kaufmann u. Ch. Lutenberg, B. **62**, 396 [1929].

²⁾ Arch. Pharmaz. **267**, 1, 249 [1929].

metrie ätherischer Öle und prüften dabei auch einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Das Isobutylen z. B. gab den theoretischen Wert der Rhodanzahl. Weiter haben G. Hugel und Krassilschek³⁾ und E. Galle⁴⁾ Kohlenwasserstoffe und technische Öle rhodanometrisch geprüft und in einigen Fällen Erfolge erzielt. Die Nachteile aller Arbeiten mit Rhodan, vor allem seine Unbeständigkeit infolge der Neigung zur Polymerisation und die Zersetzung durch Spuren von Wasser, treten aber auch hier störend in Erscheinung.

Nun haben wir vor kurzem das bereits von Linnemann⁵⁾ vermutete Jodrhodan durch Zusammengeben von Rhodan-Lösungen in Benzol mit Jod hergestellt, d. h. eine Lösung, in der sich ein Gleichgewicht der Komponenten einstellt⁶⁾. Wie auf Grund der Erfahrungen des einen von uns mit freiem Rhodan zu erwarten war, lagert sich auch Jodrhodan an bestimmte Stoffe mit mehrfachen Bindungen an und kann unter gleichen Vorsichtsmaßregeln maßanalytisch erfaßt werden. Ein großer Vorteil der genannten Lösung ist ihre Titerbeständigkeit, zumal bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und Eisessig. Die infolgedessen für die Fettanalyse gehegten Hoffnungen erfüllten sich aber bisher — die Versuche werden fortgesetzt — nicht. Die Jodrhodan-Lösung läßt, wie freies Rhodan, Substitutionsreaktionen weitgehend vermeiden, es fehlt ihr aber die ausgesprochene Selektivität der Addition. Umfangreiche Versuche mit mehrfach ungesättigten Säuren und mit Fetten, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll, bewiesen, daß wohl Haltepunkte der Absättigung mehrfach ungesättigter Bindungen vorhanden sind, daß sie aber schneller überschritten werden, als es bei Rhodan der Fall ist. War so eine Verbesserung der Rhodanometrie nicht zu erzielen, so ließ sich doch die maßanalytisch verfolgte Addition von Jodrhodan auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoff-Analyse mit besserem Erfolg durchführen.

Zur Verwendung kamen Lösungen von freiem Rhodan in Benzol, das etwas Eisessig und Essigsäure-anhydrid enthielt, die mit der äquivalenten Menge Jod versetzt wurden. Die etwa $n/_{10}$ -Lösungen stellte man nach der in der Rhodanometrie üblichen Weise mit Hilfe von Kaliumjodid ein. Die zu untersuchenden Kohlenwasserstoffe wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat gut getrocknet; Öle müssen zu diesem Zweck erst in Äther oder Pentan gelöst werden. Das Abwägen leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe geschah in Ampullen. Man löste die für mehrere Titrationen ausreichende Menge in einer trockenen Schliff-Flasche in einem Überschuß der JSCN-Lösung, pipettierte nach bestimmter Zeit aliquote Mengen heraus und bestimmte den Verbrauch.

³⁾ Chim. et Ind. **23**, Sonderheft Nr. 3, 267—270 [1930].

⁴⁾ Chem.-Ztg. **44**, 423 [1921].

⁵⁾ A. **120**, 36 [1861].

⁶⁾ Zu dem Prioritätsanspruch von L. Birckenbach und J. Goubeau, B. **70**, 171 [1937] sei bemerkt: Die ersten Versuche zur Herstellung von Halogeniden des Rhodans, die z. B. zu dem gut definierten Rhodantrichlorid führten, sind von H. P. Kaufmann und J. Liepe (B. **57**, 923 [1924] durchgeführt worden. Von diesen stammt auch der Nachweis der Anlagerung von Rhodan an ungesättigte Stoffe. Diese Untersuchungen, daneben diejenigen von Linnemann, der bereits Silberrhodanid mit Jod in ätherischer Lösung umsetzte und in dieser Lösung das Jodrhodan vermutete (A. **120**, 36 [1861]), sind die Grundlagen für die späteren Versuche über Jodrhodan. Birckenbach und Goubeau haben unsere Arbeiten nicht zitiert. Nachdem ersterer bereits bei früherer Gelegenheit (vergl. meine Fußnote B. **58**, 1556 [1925]) unsere Arbeiten übergang, verzichteten wir auf die Erwähnung der Versuche von Birckenbach und Goubeau über Jodrhodan. Im übrigen unterscheidet sich ihre Arbeitsweise wesentlich von der unsrigen. Sie setzen wie Linnemann Silberrhodanid in ätherischer Lösung mit Jod um, jedoch bei Gegenwart von Cyclohexen, um das als intermediäres Zwischenprodukt vermutete Jodrhodan in statu nascendi zu addieren. Sie betonen (B. **69**, 476 [1936]), daß die Verbindungen von Jod mit Pseudohalogenen in Lösungen nicht beständig sind. Im übrigen ist das von Birckenbach und Goubeau beschriebene Additionsprodukt nicht einwandfrei identifiziert. Abgesehen von einem Analysenfehler von 2% bei der Jodbestimmung (andere Elemente sind nicht analysiert worden) ist Cyclohexen gegenüber Jod nicht indifferent, so daß das untersuchte Produkt ein Gemenge von Jodid und Rhodanid, gegebenenfalls mit dem Jodrhodanid, sein könnte. Wir haben dagegen den Beweis erbracht, daß bei Hinzufügung von Jod zu fertigen Rhodanlösungen Jodrhodan entsteht, das durch Anlagerung an ungesättigte Fettsäuren und deren Identifizierung durch Überführung in bekannte Verbindungen einwandfrei erkannt wurde.

Blindversuche sind zum Vergleich anzusetzen. Den Verbrauch an Jodrhodan geben wir durch äquivalente Mengen Jod an und nennen die erhaltene Konstante die „Jodrhodan-Zahl“ (abgekürzt J.-Rh.-Z.). Ihre Brauchbarkeit ist in erster Linie an einem ausgesprochenen Haltepunkt der Addition zu erkennen. Die untersuchten Proben stammten von der Firma Rhenania-Ossag, Mineralölwerke A.-G., Werk Monheim, der wir auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen. Das Leuna-Benzin wurde einer hiesigen Tankstelle entnommen.

Nachstehende Tabellen geben einen Vergleich von Rh.-Z. und J.-Rh.-Z. einiger Treibstoffe und Schmieröle. Die Bestimmung der Rh.-Z. geschah in der früher beschriebenen Weise⁷⁾.

| Shell-Benzin | Rh.-Z. | J.-Rh.-Z. | Autoöl, dickflüssig | Rh.-Z. | J.-Rh.-Z. |
|--------------------------|--------|-----------|------------------------|--------|-----------|
| 12 Stdn. | 31.3 | 30.4 | 15 Stdn. | 16.0 | 8.3 |
| 18 „ | 34.0 | 32.7 | 24 „ | 21.5 | 10.3 |
| 24 „ | 34.5 | 32.1 | 30 „ | 25.0 | 10.3 |
| Leuna-Benzin | | | Zylinderöl-Destillat | | |
| 12 Stdn. | 5.9 | 5.4 | 15 Stdn. | 21.7 | 17.9 |
| 18 „ | 7.2 | 5.1 | 24 „ | 28.7 | 21.3 |
| 24 „ | 7.7 | 5.2 | 30 „ | — | 21.7 |
| | | | 39 „ | 34.3 | — |
| Dynamin | | | Krystallöl | | |
| 15 Stdn. | 20.1 | 20.1 | 15 Stdn. | 2.0 | 1.5 |
| 20 „ | 20.9 | 20.7 | 24 „ | 2.6 | 1.4 |
| 24 „ | 21.7 | — | 30 „ | — | 1.5 |
| 30 „ | — | 20.7 | 38 „ | 3.2 | — |
| 38 „ | 22.9 | — | | | |
| Deutsches Crackbenzin | | | Separatorenöl | | |
| 12 Stdn. | 77.1 | 72.5 | 15 Stdn. | 3.1 | 0.4 |
| 18 „ | 79.3 | 78.6 | 20 „ | 3.4 | — |
| 24 „ | 82.7 | 77.8 | 24 „ | 4.3 | 0.9 |
| 37 „ | 87.7 | — | 30 „ | — | 1.1 |
| | | | 37 „ | 5.1 | — |
| Deutsches Rohöl | | | Transformatorenöl | | |
| 15 Stdn. | 16.1 | 10.4 | 15 Stdn. | 4.2 | 1.0 |
| 24 „ | 20.7 | 12.0 | 24 „ | 7.4 | 1.7 |
| 30 „ | — | 12.2 | 30 „ | — | 1.5 |
| 39 „ | 25.0 | — | 39 „ | 9.9 | — |
| Leichtes Maschinenöl | | | Staufferfett | | |
| 15 Stdn. | 18.1 | 11.8 | 15 Stdn. | 31.3 | 20.0 |
| 24 „ | 24.5 | 14.8 | 24 „ | 29.2 | 24.1 |
| 39 „ | 29.5 | 14.5 | 30 „ | — | 24.8 |
| | | | 39 „ | 46.7 | — |

Nur in einigen Fällen zeigen Rhodan-Zahlen und Jodrhodan-Zahlen befriedigende Übereinstimmung. Meist sind erstere höher und zeigen keinen aus-

⁷⁾ H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1935, Seite 73.

gesprochenen Haltepunkt, sei es infolge fortschreitender Addition des Rhodans, sei es — was wichtiger sein dürfte — infolge leichteren Angriffs anderer Bestandteile der untersuchten technischen Produkte. Die Ergebnisse der Jodrhodan-Versuche aber befriedigen. Eine J.-Rh.-Z. von wenigen Einheiten, z. B. 1—2, weist auf das Fehlen einer Addition, also auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe hin.

Wir geben zunächst eine genaue Arbeitsvorschrift:

1) Herstellung der Meßflüssigkeit: Zur Darstellung von 1 l n_{10} -Jodrhodan werden 900 ccm Benzol („purissimum“ oder „pro analysi“) mit 50 ccm Essigsäureanhydrid (reinst) und 50 ccm Eisessig (99—100-proz. „Kahlbaum“) mindestens 8 Tage verschlossen stehen gelassen. Zweckmäßig hält man stets einen Vorrat bereit. Dann gibt man 15 g Bleirhodan⁸⁾ und 15 ccm Brom hinzu und schüttelt bei diffussem Licht bis zur Entfärbung. Nach Auflösung von 6—4 g Jod filtrierte man möglichst schnell durch ein grobes, trocknes Faltenfilter. Die im Dunkeln aufzubewahrende Lösung ist bei sachgemäßer Herstellung monatelang titerkonstant.

2) Ausführung der Titration: Zur Bestimmung des Titors der Lösung werden 20 ccm in eine völlig trockne Flasche mit gutem Schliff gegeben. Nun fügt man 20 ccm einer 10-proz. Kaliumjodid-Lösung in einem Guß hinzu und schüttelt schnell durch; andernfalls entstehen Hydrolysenfehler. Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumthiosulfat in üblicher Weise bestimmt.

Zur Analyse der Benzine wägt man diese nach vorheriger Trocknung mit Natriumsulfat in kleinen, dünnwandigen Ampullen, bei Ölen in Miniaturbechergläsern ab, und zwar bei stark ungesättigten Stoffen etwa 0.1 g, sonst 0.2—0.5 g. Wenn man keine Anhaltspunkte für den Grad der Ungesättigtheit hat, ist ein Vorversuch ratsam.

Die Ampullen bzw. Bechergläschen werden in einer 200 ccm Schliff-Flasche mit 20 ccm der Jodrhodan-Lösung zusammengebracht. Darauf zertrümmert man die Ampullen durch kräftiges Umschütteln und läßt 24 Stdn. im Dunkeln stehen. Dann fügt man in der beschriebenen Weise 20 ccm 10-proz. Kaliumjodid-Lösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit n_{10} -Natriumthiosulfat zurück. Berechnung: Unter Zugrundelegung des Titors der Jodrhodan-Lösung stellt man die Anzahl der verbrauchten ccm-Lösung fest und errechnet die Jodrhodan-Zahl, indem man den Verbrauch auf Jod pro 100 g Kohlenwasserstoff bezieht. Gegeben: e = Einwaage in g; a = verbrauchte ccm n_{10} -Thiosulfat für die Blindprobe; b = verbrauchte ccm n_{10} -Thiosulfat für den Hauptversuch. Berechnet: J.-Rh.-Z. = $\frac{1.269 \times (a-b)}{e}$

Mit dieser Arbeitsvorschrift wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Jodrhodan-Zahlen verschiedener Mineralöl-Produkte.

| | | | |
|---------------------------------------|------|----------------------------------|------|
| Deutsches Rohöl (Nienhagen) | 12.0 | Diesel-Shell-Gasöl | 12.2 |
| Amerikanisches Rohöl | 24.2 | Raff. Druck-Destillat | 82.7 |
| Abgestopptes Rohöl | 23.2 | Spindel-Raffinat (Extraktions- | |
| Leichtbenzin (30—70%) | 1.9 | Verfahren) | 4.7 |
| Benzin (65—95%) | 1.7 | Spindel-Raffinat (Schwefelsäure- | |
| Benzin (100—125%) | 1.3 | Verfahren) | 13.7 |
| Leuna-Benzin | 5.1 | Spindelöl (Destillat) | 20.4 |
| Schwerbenzin | 1.5 | Zylinderöl (Destillat) | 21.3 |
| Shell-Benzin | 32.1 | Zylinderöl-Raffinat | 13.7 |
| Crack-Benzin | 85.0 | Sattdampf-Zylinderöl | 22.6 |
| Deutsches Crack-Benzin | 77.8 | Heißdampf-Zylinderöl | 14.6 |
| Petroleum | 2.2 | Autogetriebeöl | 17.9 |
| Gasöl | 16.2 | Autoöl (dünnflüssig) | 7.8 |
| Dynamin | 20.7 | Autoöl (dickflüssig) | 10.3 |
| Shell-Traktoren-Kraftstoff | 2.1 | Maschinenöl-Destillat | 18.3 |

⁸⁾ Wie bei der Rhodanometrie spielt die Qualität des Bleirhodanids eine große Rolle.

| | | | |
|------------------------------------|------|-------------------------------|------|
| Leichtes Maschinenöl (Raffinat) .. | 14.8 | Härteöl | 10.8 |
| Schweres Maschinenöl (Raffinat) . | 13.7 | Blankhärteöl | 3.2 |
| Dieselmotorenöl | 9.7 | Weißöl | 1.9 |
| Separatorenöl | 0.9 | Kühl- und Schneideöl | 17.2 |
| Transformatorenöl | 1.7 | Marineöl, gefettet | 20.9 |
| Turbinenöl | 2.8 | Staufferfett | 24.1 |
| Ächsenöl | 20.3 | Schmieröl-Naphthensäure | 5.1 |
| Krystallöl | 1.4 | | |

Die angegebene Methode ist noch ausbaufähig. Die bisherigen Ergebnisse lassen in Anbetracht der Haltbarkeit der Titerflüssigkeit sowie der Billigkeit und des guten Lösungsvermögens von Benzol eine Nachprüfung an umfangreicherem Material ratsam erscheinen. In bezug auf die Erfassung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen soll die von dem einen von uns (K.) verfolgte Idee der maßanalytischen Bestimmung von Dien-Synthesen auch auf das Gebiet der Analyse von Kohlenwasserstoffen übertragen werden.

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

163. H. P. Kaufmann und K. KÜchler: Darstellung von Angelicasäure.

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

Zu synthetischen Versuchen benötigten wir größere Mengen von Angelicasäure. Diese, aus römischem Kamillenöl und der Angelicawurzel gewonnen, gehört zu den teuersten organischen Präparaten (Preis für 1 g 50.— RM.). Wir versuchten daher, sie aus der in neuerer Zeit leichter zugänglichen Tiglinsäure (aus Holzteer gewonnen) herzustellen. Bisher konnte man wohl aus Angelicasäure durch Umlagerung die Tiglinsäure erhalten, der umgekehrte Vorgang war jedoch nicht möglich.

Tiglinsäure wird durch Bromierung in Tiglinsäure-dibromid¹⁾ verwandelt, die durch geeignete Bromwasserstoff-Abspaltung β -Brom-angelicasäure²⁾ liefert. Als wir nun diese, in saurer (Zink und Eisessig) oder neutraler (Zink und Alkohol) Lösung entbromierten, entstand Tiglinsäure. Jedoch führte die alkalische Reduktion, insbesondere mit Natriumamalgam, zum Erfolg. Hier bildete sich in guter Ausbeute die gesuchte Angelicasäure³⁾.

Natriumamalgam, aus 50 Tln. Natrium und 800 Tln. Quecksilber bereitet, wird unter Kühlung langsam in ein Gemisch von 300 Tln. Wasser und 40 Tln. β -Brom-angelicasäure eingetragen. Man wartet, bis unter langsamem Umrühren das Natriumamalgam aufgebraucht ist. Beim Ansäuern scheidet sich die Angelicasäure vom Schmp. 45° aus. Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch eine beträchtliche Menge gewonnen werden. Ausb. 70% d. Th.

¹⁾ Fittig u. Pagenstecher, A. **195**, 122 [1879]; Wislicenus u. Pückert, A. **250**, 244 [1888]. ²⁾ Wislicenus u. Henze, A. **313**, 245 [1900].

³⁾ vgl. auch Bornemann, Dissertat. Münster 1933.