

# Jodanlagerung bei Cumarinderivaten

Von

W. RUZICZKA

(Eingegangen am 25. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 12. 6. 1936)

Im Laufe der Wechselrede, die sich an den am 18. März dieses Jahres von Professor Dr. ERNST SPÄTH, Wien, im Rahmen der Chemischen Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn gehaltenen Vortrag „Neuere Arbeiten über natürliche Cumarine und die Wirkung der Cumarine auf Fische“ anschloß, hatte ich Gelegenheit, eine Anfrage über die Jodzahlbestimmung bei Cumarinderivaten an den Herrn Vortragenden zu stellen. Es handelt sich um Osthol und Ostruthin, zwei Cumarine der *Imperatoria Ostruthium* (Meisterwurz), deren Formeln E. SPÄTH gemeinsam mit O. PESTA<sup>1</sup> beziehungsweise K. KLAGER<sup>2</sup> festgestellt hat. Für diese Bereitwilligkeit möchte ich Herrn Professor SPÄTH gleich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck bringen.

Die in erster Linie praktisch-analytischen Zwecken dienende Jodzahl kann in manchen Fällen doch auch von theoretischem Wert sein. So nähern sich nach G. PONZIO und C. GASTALDI<sup>3</sup> die Jodzahlen von Säuren umsomehr den theoretischen Werten, je weiter die Doppelbindung von der Carboxylgruppe entfernt ist. Säuren, welche die Doppelbindung in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe enthalten, lagern kaum 10% des berechneten Halogens an. Nach A. ECKERT und O. HALLA<sup>4</sup> wird bei  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren etwa  $\frac{1}{5}$ , bei  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigten Säuren etwa  $\frac{1}{4}$  der theoretischen Halogenmenge verbraucht. Auf Grund der von mir<sup>5</sup> übereinstimmend mit anderen Autoren<sup>6</sup> festgestellten Tatsache,

<sup>1</sup> E. SPÄTH und O. PESTA, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 754—760.

<sup>2</sup> E. SPÄTH und K. KLAGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 859—868.

<sup>3</sup> G. PONZIO und C. GASTALDI, Gazz. chim. Ital. **42** (II) 92—95; Chem. Zbl. 1912 (II) 1154.

<sup>4</sup> A. ECKERT und O. HALLA, Mh. Chem. **34** (1913) 1815.

<sup>5</sup> W. RUZICZKA, Dissert. Brünn (1927) 31. — B. M. MARGOSCHES, K. FUCHS und W. RUZICZKA, Chem. Umschau a. d. Gebiete d. Fette, Öle, Wachse u. Harze **34** (1927) 29—32.

<sup>6</sup> J. FREJKA und F. BALÁŠ, Public. Fac. des sciences de l'univ. Masaryk, Brno 1923. — D. HOLDE, Kohlenwasserstofföle u. Fette, Berlin (1924) 580.

daß die Abietinsäure mit der Theorie sehr gut übereinstimmende Jodzahlen liefert, gab ich mit B. M. MARGOSCHES und K. FUCHS<sup>7</sup> bei der Diskussion der Abietinsäureformeln von A. GRÜN<sup>8</sup> — Formel I — und einer der von L. RUZICKA und Mitarbeitern aufgestellten Formeln<sup>9</sup> — Formel II — der Formel II den Vorzug.

Die absättigungsfähige Doppelbindung des Cumarins verhält sich nicht vollkommen analog aliphatischen Doppelbindungen, die Carboxylgruppen unmittelbar benachbart sind. Nach J. READ und W. G. REID<sup>10</sup> ist 5-Bromcumarin verhältnismäßig leicht zu erhalten, während Fumarsäure außerordentlich langsam reagiert. T. R. SESHADRI<sup>11</sup> stellte fest, daß Natriumbisulfit und Cyanacetamid von Cumarin viel schneller aufgenommen wird als von Zimtsäure. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung im Cumarin sei nicht ausschließlich auf die Lage im Ring zurückzuführen und ein wichtiger Faktor die Einwirkung des aromatischen Kernes auf die Neutralisation der Ketoigenschaften des CO durch das Hetero-O-Atom.

Die Heranziehung der Jodzahl Schnellmethode von B. M. MARGOSCHES, W. HINNER und L. FRIEDMANN<sup>12</sup> erschien in diesem Falle besonders empfehlenswert, weil sie von den gebräuchlichen Methoden die einzige ist, wo von Halogenen ausschließlich Jod angelagert wird, und das angewandte Lösungsmittel leicht entsprechend der Löslichkeit variiert werden kann. Sie stimmt sehr gut mit der Standardmethode von HANUŠ überein<sup>13</sup> und hat außerdem den Vorteil, daß aus der Jodwasserstoffsäure manchmal wertvolle Schlüsse gezogen werden können<sup>14</sup>. So bewährte sich ihre Anwendung auch bei der Harnsäure<sup>15</sup>, in welchem theoretisch in-

<sup>7</sup> B. M. MARGOSCHES, K. FUCHS und W. RUZICKA, Chem. Umsch. **36** (1929) 115—118.

<sup>8</sup> A. GRÜN und J. JANKO, Chem. Umsch. **26** (1919) 20—22, 35—38.

<sup>9</sup> L. RUZICKA und J. MEYER, Helv. chim. Acta **5** (1922) 581—593. — L. RUZICKA, H. SCHINZ und J. MEYER, Helv. chim. Acta **6** (1924) 1077—1096. — L. RUZICKA, J. MEYER und M. PFEIFFER, Helv. chim. Acta **8** (1926) 637—650.

<sup>10</sup> J. READ und W. G. REID, J. chem. Soc. London (1928) 745—749; Chem. Zbl. **1** (1928) 2611.

<sup>11</sup> T. R. SESHADRI, J. chem. Soc. London (1928) 166—172; Chem. Zbl. **1** (1928) 1659.

<sup>12</sup> B. M. MARGOSCHES, W. HINNER und L. FRIEDMANN, Z. angew. Ch. **37** (1924) 334. — B. M. MARGOSCHES, Chem. Analyse, Stuttgart **25** (1927).

<sup>13</sup> W. RUZICKA, Der Farbenchemiker **5** (1934) 86.

<sup>14</sup> W. RUZICKA, Fettechem. Umsch. **42** (1935) 161—164.

<sup>15</sup> W. RUZICKA, Klin. Wochenschr. **14** (1935) 776.

interessanten Falle ich zeigen konnte, daß der Jodzahlwert sogar um fast 50%, höher ist, als der Anlagerung eines Moleküls unterjodiger Säure an die Doppelbindung entspricht. Es tritt also hier infolge der Schwächung des elektropositiven Charakters der Carbonylgruppe durch die Imidgruppe keine sterische Hinderung der Jodanlagerung ein.

Auf Grund dieser Erfahrungen war bei Cumarin mit einer höheren Jodzahl zu rechnen, als ungesättigte Säuren ergeben, welche die Doppelbindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung enthalten. Tatsächlich konnte ich feststellen, daß die nichtaromatische Doppelbindung des Cumarins bei der Jodzahlreaktion zu 19'85% — Durchschnittswert von 2 Parallelversuchen — abgesättigt wird, da die theoretische Jodzahl bei vollständiger Absättigung dieser Bindung 173'8 betragen würde. Bei Cumarinderivaten mit aliphatischer Seitenkette ist der Grad dieser Absättigung wesentlich kleiner. Er beträgt im Durchschnitt bei Osthol 6'01%, und bei Ostruthin 8'98%, da die theoretische Jodzahl dieser beiden Verbindungen unter Nichtberücksichtigung der Doppelbindung des Cumarinringes 104'0 beziehungsweise 170'3 beträgt. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der unterjodigen Säure wäre es wohl möglich, durch Einleitung einer „Überjodzahlreaktion“<sup>16</sup> die vollständige Absät-

## Versuchsreihe.

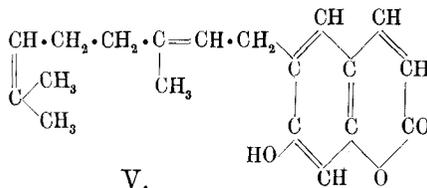
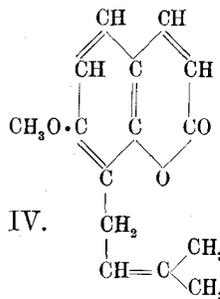
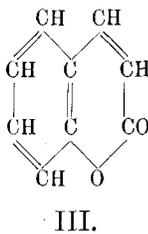
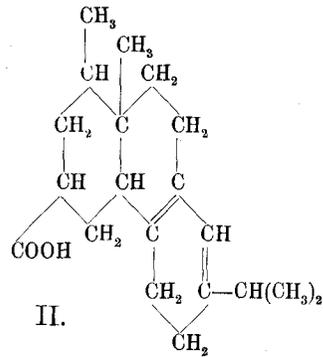
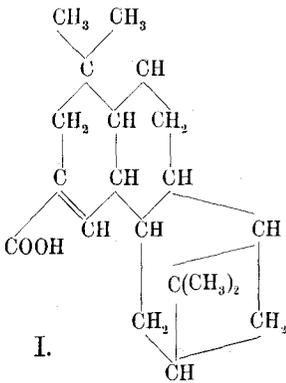
Jodzahlbestimmung von	Cumarin (Formel III)		Osthol (Formel IV)		Ostruthin (Formel V)	
	Lösungsmittel . . . . .	10 cm <sup>3</sup> 96% iger Äthylalkohol		2 cm <sup>3</sup> Äthyläther		2 cm <sup>3</sup> Äthyläth. + 5 cm <sup>3</sup> Äthylalkoh.
Versuch . . . . .	I	II	I	II	I	II
Einwaage . . . . .	0'0997	0'0974	0'0978	0'1043	0'0929	0'1012
Jodverbrauch in cm <sup>3</sup> n/10-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2'58	2'78	8'86	9'36	13'54	14'89
Jodzahl . . . . .	32'84	36'16	115'0	113'9	185'0	186'8
Säure in % des Jodverbrauches . . . . .	76'9	79'2	62'6	62'4	68'3	67'9
Jodüberschuß in % der zugesetzten Jodmenge .	94'6	94'2	81'5	80'4	71'7	68'9

<sup>16</sup> B. M. MARGOSCHES, L. FRIEDMANN und W. TSCHÖRNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 794—797. — B. M. MARGOSCHES, L. FRIEDMANN, E. SCHEINOST und W. TSCHÖRNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58 (1925) 1064—1067.

tigung der sterisch gehemmen Doppelbindung herbeizuführen, doch hätte dies in erster Linie nur dann einen Zweck, wenn man die jodierten Reaktionsprodukte isolieren wollte.

Die weniger gute Übereinstimmung von Paralleljodzahlbestimmungen bei Cumarinderivaten ist durch diese unvollkommene Absättigung leicht zu erklären. Eine geringere Rolle spielt diese bei den Säurewerten und sind sie, wie aus der Versuchsreihe hervorgeht, proportional dem Absättigungsgrad der sterisch gehinderten Doppelbindung. Der angewandte Jodüberschuß beträgt in allen Fällen mehr als 65 %, was bei der Jodzahl Schnellmethode in der Regel notwendig ist<sup>17</sup>.

## Formelbilder.



<sup>17</sup> R. KLATT und K. G. MARGOSCHES, Fettchem. Umsch. 42 (1935) 183—190.