

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

37. Maßanalytische Bestimmungen ungesättigter organischer Verbindungen mit Kaliumbromidbromatlösung.

Von G. Otto Gaebel.

(Eingegangen den 7. XII. 1911.)

Eine wässrige Lösung von Kaliumbromid und Kaliumbromat¹⁾ läßt sich bekanntlich für maßanalytische Zwecke an Stelle titrierter wässriger Bromlösung auf Grund der Tatsache verwenden, daß im Ueberschuß zugesetzte Schwefelsäure aus den gelösten Salzen eine bestimmte Menge Brom im Sinne der Gleichung $5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Br}$ in Freiheit setzt.

Bei der maßanalytischen Verwertung dieser Reaktion gelangt das freigewordene Brom je nach der Natur des zur Bestimmung herangezogenen Stoffes in verschiedener Weise zur Wirkung. Substitutionsvorgänge finden bei der jetzt auch im neuen Arzneibuch aufgenommenen Beckurts-Koppeschar'schen Phenolbestimmung statt. Oxydationsvorgänge liegen der Titration der Nitrite nach Rupp und Lehmann²⁾ und der Bestimmung von *Calcium hypophosphorosum* nach Rupp und Kroll³⁾ zugrunde. Additionsvorgänge endlich spielen sich bei den sogenannten Bromzahlbestimmungen verschiedener Verbindungen mit mehrfacher Bindung ab. Diese Bestimmungen mit Hilfe angesäuerter Bromidbromatlösung wurden zuerst von Knop⁴⁾ (1854) zur Beurteilung von Fetten und Oelen herangezogen. Aber gerade bei der Untersuchung der Fette und Oele wurden sowohl die Knop'sche Methode und ihre Modifikationen als auch diejenigen Bromabsorptionsmethoden, die unter peinlichem Ausschluß von Wasser arbeiten, bald von der

¹⁾ Eine solche Lösung soll in folgendem kurz Bromidbromatlösung genannt werden.

²⁾ Arch. d. Pharm. 249, 214 (1911).

³⁾ Arch. d. Pharm. 249, 493 (1911).

⁴⁾ Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse, 1910

v. H ü b l'schen Jodadditionsmethode verdrängt, da das Brom unter den gewählten Arbeitsbedingungen nicht nur addiert wird, sondern auch mehr oder weniger substituierend wirkt. Bei der Beurteilung der Fette und Oele aber ist in erster Linie das Additionsvermögen von Wert. Zur technischen Beurteilung einiger nicht zu dieser Gruppe gehöriger Stoffe ist die Bestimmung der Bromzahl mit Hilfe von Bromidbromatlösung jedoch bis in die neueste Zeit empfohlen worden¹⁾. Freilich wird auch hier damit gerechnet, daß neben der Addition von Brom noch Substitution durch Brom eintritt. M o ß l e r ermittelt daher neben der Gesamtbromzahl auch die Substitutionszahl durch Bestimmung des bei der Einwirkung von Brom entstehenden Bromwasserstoffs nach einer im wesentlichen schon früher von M a c I l h i n e y²⁾ angegebenen Methode. Nach den bisherigen Erfahrungen war die Ansicht begründet, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf ungesättigte Verbindungen neben der Addition stets auch eine mehr oder weniger weitgehende Substitution vor sich gehe, was in Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit und der bekannten Substitutionswirkungen des Broms auch einleuchtend erschien. Auch bei Anwesenheit von Wasser gelegentlich eintretende, mit Bromverbrauch verbundene Oxydationsreaktionen können mit dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Bromzahl meist höher ausfällt, als der durch Addition zu verbrauchenden Brommenge entspricht. Die erfolgreiche Anwendung titrierter Bromlösung in Form angesäuertes Bromidbromatlösung von bekanntem Bromwert zu exakten, auf reinen Additionsreaktionen beruhenden Messungen, die die gleiche Einfachheit haben, wie die oben angeführten, auf reinen Oxydations- und Substitutionsvorgängen basierenden Methoden, schien also wenig aussichtsvoll zu sein.

Neuerdings hat jedoch W. N e u m a n n³⁾ auf Veranlassung von K l i m o n t, der schon früher⁴⁾ zur Beurteilung ätherischer Oele, besonders des Terpentinöls, eine Methode zur Bestimmung der Bromzahl, allerdings unter Wasserausschluß, vorgeschlagen hatte, die Bromidbromatmethode zur exakten Bestimmung des ungesättigten Charakters hydroaromatischer Verbindungen mit Erfolg in einer Ausführung verwandt, die sich eng an die jetzt übliche Arbeitsweise mit Bromidbromatlösung anlehnt und daher an Ein-

¹⁾ A l l e n, Zeitschr. f. analyt. Chemie 21, 588 (1882); M o ß l e r, Zeitschr. d. allg. öst. Apoth.-Ver. 45, No. 15—20 (1907).

²⁾ B e c k u r t s - L ü n i n g S. 480.

³⁾ Pharm. Post 44, 587 (1911).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1894, 641 und 672.

fachheit nichts zu wünschen übrig läßt. Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Das abgewogene Terpen wird in etwas Chloroform gelöst und mit einem gemessenen Volumen einer wässerigen Bromidbromatlösung von bekanntem Bromwert versetzt. Die Mischung wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit wird der nicht gebundene Teil des in Freiheit gesetzten Broms nach Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Das Verfahren unterscheidet sich von der Beckurts-Koppeschar'schen Phenolbestimmung nur darin, daß das in Wasser unlösliche Terpen in Chloroform gelöst wird. Schon Knop hatte übrigens empfohlen, das zu untersuchende Fett in einem organischen Lösungsmittel, namentlich in Chloroform, zu lösen; er nahm jedoch Bromwasserstoffsäure und Kaliumbromatlösung von bekanntem Gehalt, ließ in der Wärme einwirken und titrierte das überschüssige Brom direkt mit Natriumthiosulfat¹⁾.

Die Brauchbarkeit dieser Methode zu exakten Bestimmungen hydroaromatischer ungesättigter Verbindungen ist in zweierlei Hinsicht von analytischem Interesse. Zunächst zeigt sie, daß unter Umständen die Einwirkung überschüssigen Broms auf ungesättigte organische Verbindungen rein additionell ohne nennenswerte Substitutionen oder Oxydationen verlaufen kann. Dann weist sie darauf hin, daß das Bromierungsverfahren in manchen Fällen quantitativ verlaufende Additionsreaktionen zuläßt, wo die v. Hübl'sche Jodadditionsmethode versagt. Dieses Versagen tritt z. B. bei den Terpenen, aber auch bei vielen anderen ungesättigten Verbindungen²⁾ ein.

Ich habe nun festzustellen versucht, ob das Verfahren in der Tat einer allgemeinen Anwendbarkeit zur maßanalytischen Bestimmung mehrfacher Bindungen fähig ist.

I. Untersuchung von Fetten aus Oelen.

Die große Einfachheit der Ausführung der Bromidbromatmethode, der meist schnelle Verlauf von Bromadditionen, endlich die Annehmlichkeiten, die das Arbeiten mit der durchaus titerbeständigen³⁾ und ein exaktes Abmessen bestimmter Brommengen leicht ermöglichenden Bromidbromatlösung bei quantitativen

¹⁾ Beckurts-Lüning l. c.

²⁾ J. Lewkowitsch, Chem. Technologie u. Analyse der Fette etc. 1905, S. 267, und besonders H. Ingle, Chem. Centralbl. 1904, II, 504—508.

³⁾ Rupp und Lehmann, und Rupp und Kroll l. c.

Bromierungen bietet, sind Umstände, die die Methode besonders den Anforderungen der Praxis angepaßt erscheinen lassen. Ich habe daher zunächst ihre Brauchbarkeit auf praktischem Gebiete und zwar zur Beurteilung der Fette und Oele im Sinne der v. H ü b l'schen Jodzählbestimmung zu erproben versucht. Die H ü b l'sche Methode leistet zwar dem geübten Chemiker bei der Untersuchung der Fette hervorragende Dienste. Aber es läßt sich nicht leugnen, daß auch sie gewisse Mängel in sich trägt, die sich in besonderen Fällen recht fühlbar machen können. Ich denke dabei besonders an ihre Verwendung in Apothekenlaboratorien, wo Zeit und Geld eine bedeutsame Rolle spielen. Die Ausführung der v. H ü b l'schen Bestimmung erfordert viel teure Reagentien. Die alkoholische Quecksilberchlorid-Jodlösung wird bei jeder Bestimmung je nach der Art des Fettes in Mengen von 60 oder 90 ccm verwendet. Das Arzneibuch sieht für jede einzelne Titration 1,5 g Kaliumjodid vor; diese Menge reicht jedoch meist bei weitem nicht aus. Es läßt zur Lösung des Fettes und bei jedem blinden Versuch 15 ccm Chloroform, erforderlichenfalls noch mehr, verwenden. Der Verbrauch an $\frac{1}{10}$ Na₂S₂O₃-Lösung ist, besonders wenn zwei blinde Versuche zu titrieren sind, erheblich; die Herstellung und Einstellung dieser an sich billigen Lösung aber kosten Zeit. Die jetzt wieder der Originalvorschrift folgende Forderung des neuen Arzneibuches, daß die getrennt aufzubewahrenden alkoholischen Lösungen von Sublimat und Jod mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauch gemischt werden müssen, kann im Einzelfalle leicht störend empfunden werden. Dasselbe gilt von der 18 stündigen Einwirkungsdauer bei trocknenden Oelen.

In allen diesen Punkten wären also vom Standpunkt der Zeit- und Kostenersparnis Verbesserungen wohl anzubringen und sind auch in der Tat mit mehr oder weniger Erfolg versucht worden (W i j s, H a n u s).

Auch von der Bromidbromatmethode durfte man sich, wenn sie bei Fetten und Oelen im Sinne reiner Additionsreaktionen überhaupt brauchbar wäre, aus ihrem ganzen Wesen heraus große praktische Vorzüge vor der v. H ü b l'schen Methode versprechen. Bei der experimentellen Prüfung ihrer Brauchbarkeit kam es mir nun zunächst darauf an festzustellen, ob die mit ihr erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen des v. H ü b l'schen Verfahrens übereinstimmten. Dies müßte der Fall sein, wenn die beiden Methoden zugrundeliegenden Reaktionen dem Additionsvermögen der Fette allein zuzuschreiben wären. Dagegen sollte die Frage, welche der beiden Methoden in vollkommenerer Weise das wahre

Additionsvermögen der Fette und Oele ausdrücke, wenn keine Uebereinstimmung der Resultate herrschte, vorläufig nicht untersucht werden. Es besteht zwar im großen und ganzen die Ansicht, daß die v. H ü b l'schen Werte bei Fetten und Oelen praktisch den durch die Theorie geforderten Jodzahlen entsprechen. L e w k o w i t s c h (l. c. S. 267) sagt geradezu, daß die Tatsache feststehe, daß alle Glyzeride und Fettsäuren, die in Oelen, Fetten und Wachsen vorkämen, mit der Theorie übereinstimmende Resultate lieferten. Als experimentelle Unterlage dieser Behauptung führt er jedoch nur Resultate an, die mit freien Säuren mit einer Doppelbindung erhalten wurden. Reine Glyzeride hat er offenbar hierzu nicht herangezogen; auch sonst in der Literatur habe ich die reinen Glyzeride in diesem Sinne nicht berücksichtigt gefunden. Aus dem Verhalten der freien Säuren gegenüber der v. H ü b l'schen Jodierung darf aber nicht ohne weiteres auf das der Glyzeride geschlossen werden.

Die Resultate meiner Untersuchungen, die ich zunächst auf die jetzt officinellen Fette und Oele beschränkte, seien in folgendem mitgeteilt:

Versuchsanordnung.

Als Lösungsmittel der Fette wählte ich zunächst in enger Anlehnung an das N e u m a n n'sche Verfahren Chloroform. Doch stellte es sich bald heraus, daß Chloroform ungeeignet ist, wenn man sich nicht des großen Vorteils begeben will, auf den die Titerbeständigkeit der Bromidbromatlösung hinweist, nämlich ohne blinden Versuch zu arbeiten. Brom wirkt auf das officinelle Chloroform ein, da dieses stets alkoholhaltig ist. 50 ccm Bromidbromatlösung, die ohne Anwendung von Chloroform 48,6 ccm $\frac{n}{10}$ Bromlösung entsprechen — die Ausführung der Bestimmung ist weiter unten beschrieben — verbrauchten bei Gegenwart von 10 ccm Chloroform nach 10 Minuten Einwirkungsdauer des durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Broms nur noch 48,3 ccm, nach 20 Minuten 48,1 ccm, nach einer Stunde 48,1 ccm, nach zwei Stunden 48 ccm, nach sieben Stunden 47,8 ccm und nach 18 Stunden 47,2 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Ich suchte daher ein für meine Zwecke geeigneteres Lösungsmittel und fand es in dem naheliegenden und auch für die Jodadditionsmethode mehrfach vorgeschlagenen Tetrachlorkohlenstoff. Dieses Lösungsmittel ist in den für meine Versuche in Betracht kommenden Zeiten völlig titerbeständig. Es hat vor Chloroform auch noch den Vorzug billiger zu sein. 50 ccm Bromidbromatlösung, die ohne Tetrachlormethan 49,3 ccm $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbrauchten, hatten bei Gegenwart des Lösungsmittels

nach sechs Stunden noch denselben Bromwert; nach 18 Stunden konnte einmal ein Rückgang um 0,12 ccm $\frac{n}{10}$ Bromlösung konstatiert werden. Auch die vielen zur Prüfung des Tetrachlorkohlenstoffs auf Indifferenz gegenüber Brom neben den eigentlichen Bestimmungen ausgeführten blinden Versuche ergaben die völlige Brauchbarkeit dieses Lösungsmittels.

Die von mir verwendete Bromidbromatlösung entsprach einer ca. $\frac{n}{10}$ Bromlösung und wurde, gemäß der Gleichung $\text{KBrO}_3 + 5 \text{KBr} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Br}$ durch Auflösen von etwa $\frac{1}{60}$ Mol Kaliumbromat und etwas mehr als $\frac{5}{60}$ Mol Kaliumbromid in Wasser und Auffüllen zu einem Liter bereitet. Sie paßt sich also dem in der Maßanalyse üblichen und für schätzende Berechnungen zweckmäßigen Äquivalenzsystem an und kann im Apothekenlaboratorium ebenso wie die officinelle verdünntere Lösung zur Phenoltitration verwendet werden. Die Gefahr eines Bromverlustes durch zu reichliche Bromentwicklung liegt bei sorgfältigem Arbeiten nicht vor; bei Gegenwart von Tetrachlormethan wird ihr überdies dadurch vorgebeugt, daß ein großer Teil des in Freiheit gesetzten Broms in dem organischen Lösungsmittel gelöst wird. Der Wirkungswert der ca. $\frac{n}{10}$ Bromidbromatlösung wird ein für allemal durch einen blinden Versuch festgestellt.

Die Ausführung der Bestimmungen gestaltete ich durchweg folgendermaßen:

Das abgewogene Fett oder Oel — die Menge richtet sich nach der Natur der Substanz und wurde stets der Vorschrift des Arzneibuches angepaßt — wurde in einen Glaskolben von etwa 400 ccm Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen gegeben und in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung wurde mit 50 ccm Bromidbromatlösung versetzt, umgeschwenkt und mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) stark angesäuert. Dann wurde das Gefäß mit dem etwas paraffinierten Glasstopfen wohl verschlossen, ein bis zwei Minuten kräftig gerüttelt, und bei Zimmertemperatur unter Lichtabschluß zur Seite gestellt. Um zu verhindern, daß sich das Gefäß infolge des vereinten Dampfdrucks des Tetrachlormethans und des Broms lüftet, wurde der Glasstopfen unter Vermittelung eines zweckmäßig ausgeschnittenen Korkes mit einem 200 g-Gewichtsstück beschwert¹⁾. Zur Bestimmung des nach der beabsichtigten Reaktionsdauer absorbierten Broms wird unter vorsichtigem Lüften des Stopfens etwa 1 g Kaliumjodid, in

¹⁾ Man kann sich natürlich auch der von Frerichs und Mannheim, Apoth.-Ztg. 1911, 613, vorgeschlagenen Drahtklammern bedienen.

wenig Wasser gelöst, hinzugefügt¹⁾. Nach tüchtigem Durchschütteln werden nach einigen Minuten noch 50 ccm Wasser, womit zugleich Stopfen und oberer Halsteil abgespült werden, zugesetzt. Schließlich wird das durch das nicht absorbierte Brom aus dem Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Jod mit $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in üblicher Weise (zum Schluß Stärkelösung als Indikator) titriert. In ganz gleicher Weise wird in dem blinden Versuch der Wirkungswert von 50 ccm Bromidbromatlösung bestimmt. Zum Abmessen der 50 ccm-Lösung für den blinden Versuch wird dieselbe 50 ccm-Pipette benutzt und auf dieselbe Weise entleert, wie bei den eigentlichen Bestimmungen. Zur Erzielung guter Resultate ist das gleiche peinlich genaue Arbeiten nötig, wie bei der v. H ü b l'schen Methode.

Die Berechnung ist die übliche. Die Differenz zwischen dem Thiosulfatverbrauch im blinden Versuch und bei der eigentlichen Bestimmung kann natürlich unmittelbar in die Jodzahl umgerechnet werden, wenn auch in Wirklichkeit Brom addiert worden ist, denn $1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Br} = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J} = 0,012692 \text{ g Jod}$.

Ergebnis der Versuche.

Bei der folgenden Wiedergabe der Resultate meiner Versuche sind die officinellen Fette und Oele nach steigender Jodzahl geordnet. Zum Vergleich der Bromidbromatjodzahl mit der v. H ü b l'schen Jodzahl wurde diese nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuchs bestimmt. Gewöhnlich wurden für beide Arten der Bestimmungen je 10 ccm ein und derselben auf 100 ccm aufgefüllten Lösung einer abgewogenen Fettmenge in Tetrachlormethan in Arbeit genommen. Von den einzelnen Fetten wurde dabei immer so viel abgewogen, daß 10 ccm der Lösung die vom Arzneibuch für jedes Fett festgesetzte Menge enthielt.

1. *Oleum Cacao*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 34—38. Experimentell bestimmte v. H ü b l'sche Jodzahl: 36,3.

Bromidbromatmethode:

Substanzmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Jodzahl
1 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	28,53 ccm	36,2
1 g	1 Stunde	28,53 ccm	36,2

2. *Sebum ovile*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 33—42. Untersucht wurden zwei verschiedene Muster. Die von mir bestimmte v. H ü b l'sche Jodzahl des Musters I betrug 35,4, des Musters II 34,1.

¹⁾ Sehr zweckmäßig dürften sich besonders hier die im Handel erhältlichen Glasstopfengefäße mit trichterförmiger Randerhebung erweisen, worin die Kaliumjodidlösung Aufnahme finden kann.

Bromidbromatmethode:

Muster	Substanzmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $n/_{10}$ Br	Jodzahl
I	1 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	28,15 ccm	35,7
I	1 g	1 Stunde	28,26 ccm	35,9
II	0,8 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	21,55 ccm	34,2

3. Adepssuillus. Jodzahl nach dem Arzneibuch 46—66. Untersucht wurden zwei verschiedene Muster.

Experimentell bestimmte v. Hüb l'sche Jodzahl von Muster I 61, von Muster II 63,1.

Bromidbromatmethode:

Muster	Fettmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $n/_{10}$ Br	Jodzahl
I	0,74052	$\frac{1}{2}$ Stunde	35,73	61,2
I	0,74052	1 Stunde	35,76	61,3
II	0,64012	$\frac{1}{2}$ Stunde	31,95	63,3

4. Oleum Oliv arum. Jodzahl nach dem Arzneibuch 80—88. Untersucht wurden zwei Sorten Oel. An Muster I wurde der Einfluß der Reaktionsdauer auf das Resultat studiert.

Die experimentell bestimmte v. Hüb l'sche Jodzahl betrug bei Muster II 84,7.

Bromidbromatmethode:

Muster	Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $n/_{10}$ Br	Jodzahl
I	0,3925 g	5 Minuten	25,24 ccm	81,6
I	0,3925 g	10 Minuten	25,45 ccm	82,3
I	0,3925 g	15 Minuten	25,83 ccm	83,5
I	0,3925 g	30 Minuten	25,99 ccm	84,0
I	0,3925 g	1 Stunde	26,11 ccm	84,4
II	0,3618 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	24,16 ccm	84,8

5. Oleum Arachidis. Jodzahl nach dem Arzneibuch 83—100. Die experimentell bestimmte v. Hüb l'sche Jodzahl betrug 107,8.

Bromidbromatmethode:

Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $n/_{10}$ Br	Jodzahl
0,3793 g	20 Minuten	29,12 ccm	97,4
0,3793 g	1 Stunde	29,71 ccm	99,4
0,3793 g	2 Stunden	30,19 ccm	101,0
0,3793 g	4 Stunden	30,13 ccm	100,8

6. *Oleum Amygdalarum*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 95—100.

Die experimentell bestimmte v. Hüb'sche Jodzahl betrug 92,2.

Bromidbromatmethode:

Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Jodzahl
0,4755 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	32,93 ccm	87,9
0,4755 g	$2\frac{1}{2}$ Stunden	34,05 ccm	90,9
0,4427 g	4 Stunden	31,50 ccm	90,3
0,4427 g	6 Stunden	32,06 ccm	91,9

7. *Oleum Sesami*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 103—112. Experimentell bestimmte v. Hüb'sche Jodzahl 106,7.

Bromidbromatmethode:

Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Jodzahl
0,3259 g	3 Stunden	25,67 ccm	100,0

8. *Oleum Jecoris Aselli*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 155—175.

Experimentell bestimmte v. Hüb'sche Jodzahl 157,2.

Bromidbromatmethode:

Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Jodzahl
0,1716 g	6 Stunden	20,1 ccm	148,7
0,1716 g	18 Stunden	20,3 ccm	149,9

9. *Oleum Lini*. Jodzahl nach dem Arzneibuch 168—176.

Experimentell bestimmte v. Hüb'sche Jodzahl 179,2.

Bromidbromatmethode:

Oelmenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Jodzahl
0,16654 g	2 Stunden	20,90 ccm	159,3
0,16654 g	3 Stunden	21,33 ccm	162,6
0,16654 g	$7\frac{1}{2}$ Stunden	21,66 ccm	165,1
0,16654 g	18 Stunden	21,44 ccm	163,4

(Schluß folgt.)

Die Ergebnisse der mit den neuen officinellen Fetten und Oelen angestellten Versuche können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Zunächst lassen sich die officinellen Fette nach ihrem Verhalten der Bromidbromatmethode gegenüber in zwei Gruppen einteilen. Bei den Fetten der ersten Gruppe stimmen die Resultate der Bromidbromatmethode bei gewisser Reaktionsdauer mit denen der v. H ü b l'schen Methode praktisch vollständig überein. Dies ist bei *Oleum Cacao*, *Sebum ovile*, *Adeps suillus* und *Oleum Olivarum*, also bei den Fetten mit relativ niedriger Jodzahl der Fall. Bei den Fetten der zweiten Gruppe, *Oleum Arachidis*, *Oleum Amygdalarum*, *Oleum Sesami*, *Oleum Jecoris Aselli* und *Oleum Lini* läßt sich Uebereinstimmung unter den gewählten Bedingungen in keiner der versuchten Reaktionszeiten erzielen. Stets sind die Zahlen der Bromidbromatmethode kleiner als die der v. H ü b l'schen Methode, und zwar ist der Unterschied anscheinend um so größer, je höher die Jodzahl des Oeles liegt.

Das Beispiel des Olivenöles, das ich zu orientierenden Versuchen zuerst heranzog, zeigt ferner den Einfluß der Reaktionsdauer auf den Ausfall der Bestimmung. Schon nach kurzer Zeit (5 Minuten) ist die Bromabsorption fast völlig beendet. Nach einer halben Stunde kann sie praktisch als wirklich beendet angesehen werden, insofern als dann beinahe vollkommene Uebereinstimmung des Resultates mit dem der v. H ü b l'schen Methode herrscht und auch eine einstündige Dauer der Einwirkung das Ergebnis nur noch unwesentlich erhöht. Auch bei den anderen Fetten der ersten Gruppe trifft dies zu, wie die obigen Versuche zeigen.

Andererseits geht aus der Gesamtheit der Versuche hervor, daß die Bromidbromatmethode überhaupt nur bei denjenigen Fetten erfolgreich angewendet werden kann, bei denen schon eine halbstündige Einwirkung ausreicht; wo dies nicht der Fall ist, führt auch längere Reaktionsdauer nicht zum Ziel.

Ob bei weiterer Dauer der Einwirkung auf die Fette der ersten Gruppe noch mehr Brom absorbiert wird, wobei dann Substitutions- oder Oxydationsvorgänge mitspielen könnten, habe ich ununtersucht gelassen, da diese Frage mit dem eigentlichen Zweck meiner Versuche wenig zu tun hat. Es genügte mir festzustellen, ob mit Hilfe der Bromatmethode in kurzer Zeit, unter Zulassung eines kleinen Zeitspielraums, dasselbe Ziel zu erreichen sei wie mit der v. H ü b l'schen Methode. Daß dies nur in beschränktem Umfange der Fall ist, habe ich schon oben ausgesprochen. Aus demselben Grunde habe ich auch die Ursache der analytischen Unter-

werte bei den Oelen der zweiten Gruppe nicht weiter aufzuklären versucht.

Ein gewisses Interesse hatte hier nur noch die Frage, wie weit die Bromidbromatmethode zwei Forderungen erfülle, denen eine auf Bromaddition beruhende Methode genügen muß, wenn sie exakte Werte liefern soll: Verbindungen ohne mehrfache Bindung dürfen kein Brom absorbieren, ungesättigte Verbindungen müssen die von der Theorie geforderte Brommenge addieren. Die Antwort auf diese Frage wird am sichersten durch Versuche an reinen chemischen Individuen gegeben. Im Anschluß an meine Versuche an Fetten und Oelen wählte ich von den in den Bereich dieser Substanzen gehörenden Verbindungen die Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure zu Stichproben aus, da diese mir in reinem Zustande zur Verfügung standen¹⁾. Auch die Linolsäure zog ich heran; doch lag diese offenbar nur in einem mäßigen Reinheitsgrade vor. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

Palmitinsäure, Stearinsäure. Beide Säuren absorbieren, bei Anwendung der Bromidbromatmethode, entsprechend ihrem gesättigten Charakter, innerhalb einer Stunde keine Spur von Brom.

Oelsäure (*Acid. oleic. puriss.* Merck), $C_{17}H_{33}COOH$, Molekelgewicht 282,3. Theoretische Jodzahl 89,96. Experimentell gefundene v. H ü b l'sche Jodzahl 89,7.

Bromidbromatmethode:

Säuremenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{v}{10}$ Br	Jodzahl
0,2360 g	45 Minuten	16,70 cem	89,8
0,2578 g	2 Stunden	18,56 cem	90,3

Linolsäure, $C_{17}H_{31}COOH$, Molekelgewicht 280,3. Theoretische Jodzahl 181,2. Experimentell gefundene v. H ü b l'sche Jodzahl 199,4. Die Säure war ein altes Präparat der Sammlung des pharmazeutischen Institutes.

Bromidbromatmethode:

Säuremenge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{v}{10}$ Br	Jodzahl
0,2180 g	20 Minuten	30,13 cem	175,5
0,1966 g	30 Minuten	28,04 cem	181,0
0,2023 g	2 Stunden	30,24 cem	189,7
0,1578 g	5 Stunden	26,30 cem	211,3

¹⁾ Das Verhalten der Benzoësäure siehe unter Zimmtsäure im Teil II.

Soweit man berechtigt ist, die Resultate dieser wenigen Stichproben zu verallgemeinern, entspricht die Bromidbromatmethode einerseits bei den gesättigten Fettsäuren, andererseits bei den als Glyzeride in den Fetten enthaltenen Säuren mit nur einer Doppelbindung den beiden oben ausgesprochenen Voraussetzungen. Bei der Linolsäure stimmte zwar gleichfalls die bei einer Reaktionsdauer von 30 Minuten erhaltene Jodzahl mit der Theorie überein. Doch muß hier die Methode als unzuverlässig bezeichnet werden, da schon ein geringer Unterschied in der Dauer der Einwirkung die Resultate zu erheblich beeinflußt. Unerwarteterweise war die mit dieser Säure nach fünfstündiger Einwirkung erhaltene Jodzahl der Bromidbromatmethode bedeutend größer als die v. H ü b l 'sche Jodzahl, während die Bromidbromatjodzahl der Oele mit hohem Additionsvermögen selbst nach achtzehnstündiger Einwirkung stets hinter der experimentell gefundenen v. H ü b l 'schen Jodzahl stark zurückblieb. Vielleicht unterliegen die freien Säuren mit mehreren Doppelbindungen bei der Bromierung nach der Bromidbromatmethode neben Additionsreaktionen auch Substitutions- oder Oxydationsvorgängen.

Als praktisches Ergebnis meiner Versuche, die Bromidbromatmethode der auf Additionsvermögen gegründeten Beurteilung der officinellen Fette und Oele dienstbar zu machen, geht also hervor, daß die Methode bei *Oleum Cacao*, *Sebum ovile*, *Adeps suillus* und *Oleum Olivarum* die v. H ü b l 'sche Methode zu ersetzen vermag, daß sie aber bei den Oelen mit hoher Jodzahl, wo ein Ersatz der v. H ü b l 'schen Methode aus Gründen der Kosten- und Zeitersparnis besonders wünschenswert erschien, leider nicht anwendbar ist. Ob sie auch bei anderen Fetten mit niedriger Jodzahl, z. B. dem Kokosfett und dem Butterfett, brauchbare Resultate liefert, muß noch der Versuch entscheiden.

II. Untersuchung von Säuren mit mehrfacher Bindung.

Der rein additionelle Verlauf der Bromierung ungesättigter Terpene mit Hilfe der Bromidbromatmethode einerseits, hatte mir die innere Veranlassung gegeben, die Methode auf dem Gebiete der Fette und Oele zu erproben. Die glatte quantitative Addition des Broms durch Terpene, bei denen die v. H ü b l 'sche Jodadditionsmethode im Stich läßt, andererseits legte es nahe, auch einige andere ungesättigte Verbindungen, die erfahrungsgemäß bei Anwendung der v. H ü b l 'schen Jodadditionsmethode die von der Theorie geforderte Jodmenge nicht absorbieren, auf quantitative Bromierbarkeit nach der Bromidbromatmethode zu prüfen.

Ich beabsichtigte zunächst nur die von Lewkowitzsch¹⁾ in diesem Sinne erwähnten Stoffe Crotonsäure, Maleinsäure, Zimtsäure und Styrol zu untersuchen; im Laufe der Untersuchungen zog ich jedoch noch einige andere, diesen Stoffen nahestehende, mir leicht zugängliche ungesättigte Verbindungen heran.

Die Ausführung der Bestimmungen war im wesentlichen die gleiche wie bei den Fetten. Nur konnte teilweise der Tetrachlorkohlenstoff in Wegfall kommen, wo wasser- oder auch alkalilösliche Säuren vorlagen. Die zur Bestimmung verwendete Menge wurde immer so gewählt, daß von dem bei Anwendung von 50 ccm Bromidbromatlösung zur Wirkung gelangenden Brom etwa die Hälfte bis drei Viertel absorbiert wurden.

Die Ergebnisse der Bestimmungen waren folgende:

Crotonsäure, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$, Molekelgewicht 86,05. Bei Annahme der Addition von 2 Atomen Brom ist 1 ccm $n_{10}^{\text{Br}} = 0,0043025$ g Crotonsäure.

Die Crotonsäure der Sammlung war gelblich gefärbt und roch stark und widerwärtig ranzig. Sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, wonach sie rein weiße Krystalle bildete und nur noch schwach buttersäureartig roch, und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt scharf 71° . Zur Bestimmung wurde sie in Wasser und einigen Tropfen Natronlauge gelöst.

Menge	Reaktionsdauer	Verbrauch an n_{10}^{Br}	Crotonsäure
0,12 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	27,85 ccm	99,85%
0,10 g	1 $\frac{1}{2}$ Minuten	23,18 ccm	99,70%
0,10 g	3 Stunden	23,29 ccm	100,20%

Die Addition des Broms verläuft demnach hier quantitativ und ist nach kurzer Zeit beendet.

Eine praktische Nutzenanwendung könnte diese jodometrische Bestimmung der Crotonsäure bei dem quantitativen Nachweis der β -Oxybuttersäure im Harn nach dem Verfahren von Darmstæder²⁾ erfahren. Die β -Oxybuttersäure wird hier unter bestimmten Versuchsbedingungen durch Destillation des vorbereiteten Harns mit Schwefelsäure in Form von Crotonsäure isoliert und alkalimetrisch bestimmt. G. Embden und E. Schmitz erklären zwar in Abderhalden's Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, III, 924—939 die

¹⁾ l. c.

²⁾ Zeitschr. f. physiolog. Chemie 1902/1903 (37), 355—362; siehe auch Spaeth, Untersuchung des Harns 1908, 152.

Darmstaedter'sche Methode für völlig unbrauchbar. Es ist jedoch aus ihren Angaben nicht ersichtlich, in welcher Phase der Bestimmung die Fehlerquelle liegt.

Nach Darmstaedter wird die durch Destillation von der Masse der übrigen Harnbestandteile getrennte Crotonsäure in Aether aufgenommen. Der Rückstand der ätherischen Ausschüttelung enthält stets neben Crotonsäure noch einige andere flüchtige Stoffe in mehr oder weniger erheblicher Menge, vor allem p-Kresol, Benzoesäure und Fettsäuren. Zur Entfernung der flüchtigen Fettsäuren läßt Darmstaedter den Rückstand einige Minuten im Sandbad auf 160° erhitzen, dann läßt er ihn zur Beseitigung wasserunlöslicher Stoffe mit Wasser aufnehmen und filtrieren. Im Filtrat wird die Crotonsäure mit $\frac{n}{10}$ NaOH titriert.

Bei schon früher im hiesigen Institut von anderer Seite ausgeführten Versuchen verflüchtigt sich jedoch beim Erhitzen auf 160° die Crotonsäure größtenteils, was in Anbetracht der Flüchtigkeit der Säure (Siedepunkt 180°) auch gut zu verstehen ist. Diese Maßnahme hat also sicher einen bedeutenden Fehler zur Folge. Sie läßt sich aber völlig umgehen, wenn die Crotonsäure nicht alkalimetrisch, sondern nach der Bromidbromatmethode bestimmt wird, da die vorhandenen Fettsäuren dabei nicht mittitriert werden. Auch Benzoesäure absorbiert kein Brom (siehe weiter unten). Phenole können leicht beseitigt werden, wenn das die Crotonsäure enthaltende Destillat zunächst bei natriumkarbonatalkalischer Reaktion, dann erst bei saurer Reaktion mit Aether ausgeschüttelt wird. Wie Versuche mit mehreren in dieser Weise behandelten normalen Harnen gezeigt haben, wird Brom an der Stelle, wo schließlich die Crotonsäure zur Bestimmung käme, in der Tat nicht nachweisbar absorbiert. Spezielle Versuche mit β -oxybuttersäurehaltigem Harn sollen noch ausgeführt werden.

Maleinsäure, Fumarsäure. Maleinsäure gibt nach Lewkowitsch nach der v. Hübl'schen Methode keine mit der Theorie übereinstimmenden Resultate. Ich unterwarf sowohl diese Säure, als auch die stereoisomere Fumarsäure der Bromierung nach der Bromidbromatmethode. Die Maleinsäure wurde in Wasser gelöst, die Fumarsäure in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge.

Säure	Menge	Reaktionsdauer	Bromwert der Brom.-Br.-Lös.	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Na ₂ S ₂ O ₃ beim Zurücktitrieren
Maleinsäure	0,116 g	$\frac{3}{4}$ Stunde	48,02 ccm $\frac{n}{10}$ Br	47,81 ccm $\frac{n}{10}$
Fumarsäure	0,116 g	$\frac{1}{4}$ Stunde	47,78 ccm $\frac{n}{10}$ Br	47,78 ccm $\frac{n}{10}$
Fumarsäure	0,116 g	1 Stunde	47,78 ccm $\frac{n}{10}$ Br	47,78 ccm $\frac{n}{10}$

Beide Säuren addierten also nach der Bromidbromatmethode kein Brom.

Zimmtsäure, $C_6H_5CH=CHCOOH$, Molekelgewicht 148,1. Bei Annahme der Addition von 2 Atomen Brom ist 1 ccm $n/_{10}$ Br = 0,007405 g Zimmtsäure.

Die Zimmtsäure wurde zur Bestimmung in Wasser unter Zufügen einiger Tropfen Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern der vorher wie gewöhnlich mit 50 ccm Bromidbromatlösung versetzten Zimmtsäurelösung mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure, schied sich die Zimmtsäure teilweise in feinsten Verteilung wieder aus, ging aber nach kurzem Umschwenken offenbar in Form des bromierten Produktes wieder in Lösung.

Menge	Reaktionsdauer	Verbrauch an $n/_{10}$ Br	Zimmtsäure
0,1480 g	15 Minuten	19,89 ccm	99,5%
0,1480 g	25 Minuten	19,89 ccm	99,5%

Die glatte quantitative Addition des Broms durch Zimmtsäure könnte eine praktische Anwendung zur Bestimmung von Zimmtsäure und Benzoesäure in einem Gemisch beider Säuren finden.

A. W. K. de Jong¹⁾ löst zu diesem Zweck das Gemisch in Schwefelkohlenstoff und versetzt mit überschüssiger Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff. Nach 24 Stunden wird das nicht absorbierte Brom mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, ein Gemisch von Benzoesäure und Dibromzimmtsäure, wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Aus der Gewichtszunahme läßt sich die Menge der Zimmtsäure berechnen.

Wesentlich einfacher und schneller ließe sich die Zimmtsäure mit Hilfe der Bromidbromatmethode in dem Gemisch bestimmen. Durch Kombination der Resultate einer acidimetrischen Bestimmung des Gemenges — Benzoesäure und Zimmtsäure können unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator gut titriert werden²⁾ — und der Bromidbromatmethode, ließe sich dann auch die Menge der Benzoesäure berechnen, auch wenn das Gemisch nicht in absolut trockenem Zustande vorläge. Voraussetzung ist natürlich, daß Benzoesäure, der Einwirkung von Brom nach der Bromidbromatmethode ausgesetzt, kein Brom absorbiert. Dies ist aber, wie der Versuch zeigte, in der Tat der Fall:

¹⁾ Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 28, 342—348 (1909); durch Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 22, 375 (1911).

²⁾ Beckurts-Lüning, Die Methoden der Maßanalyse 1911, S. 200.

Menge	Reaktionsdauer	Bromwert der Brom.-Br.-Lös.	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ beim Zurücktitrieren
0,5 g	45 Minuten	49,76 ccm $\frac{n}{10}$ Br	49,71 ccm $\frac{n}{10}$
0,5 g	45 Minuten	49,76 ccm $\frac{n}{10}$ Br	49,71 ccm $\frac{n}{10}$

Beim ersten Versuch wurde die Benzoesäure in 10 ccm Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge, beim zweiten Versuch in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

Styracin, Cinnamein. Der quantitative und schnelle Verlauf der Bromaddition bei der Zimmtsäure veranlaßten mich, die Bromidbromatmethode auch bei den Estern der Zimmtsäure, Styracin und Cinnamein, zu erproben, um sie günstigenfalls bei der Beurteilung des Perubalsams heranzuziehen.

Der Ausfall der Resultate war ganz unerwartet. Die Bromierung verlief auch nicht annähernd quantitativ. Die Werte waren überdies von der Reaktionsdauer und anderen unerkannten Einflüssen abhängig.

Styracin, Zimmtsäurestyrylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Molekelgewicht 264,1. Bei Annahme einer Addition von 4 Atomen Brom entsprechen 1 ccm $\frac{n}{10}$ Br 0,0066025 g Styracin.

Das Styracin der Sammlung wurde, da es unscharfen Schmelzpunkt zeigte, aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert, und 24 Stunden im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 42—43°.

Bei jedem Versuch wurden 0,2 g Styracin verwendet und in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung ging momentan vor sich. 0,2 g Styracin hätten, wenn 4 Atome Brom addiert würden, theoretisch 30,3 ccm $\frac{n}{10}$ Br verbrauchen müssen.

Reaktionsdauer	Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Br	Theorie
$\frac{1}{2}$ Stunde	17,60 ccm	58%
3 Stunden	19,62 ccm	65%
4 Stunden	25,40 ccm	84%
7 Stunden	23,50 ccm	77%

Cinnamein, Zimmtsäurebenzylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}.\text{COOCH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Molekelgewicht 238,1. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Br = 0,011905 g Cinnamein. Zur Bestimmung wurde das Cinnamein in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

Menge	Reaktionsdauer	Verbrauch an Br	Theoret. Verbrauch an Br	Theorie
0,4478 g	$\frac{1}{2}$ Stunde	9,47 ccm	37,62 ccm $\frac{n}{10}$ Br	25%
0,2304 g	$\frac{5}{5}$ Stunden	7,45 ccm	19,35 ccm $\frac{n}{10}$ Br	38,5%

Sorbinsäure, $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$, Molekulargewicht 112,1. Die Sorbinsäure der Sammlung wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und resultierte in Form feiner weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131°. Die Bestimmung geschah jedesmal mit 0,1 g Sorbinsäure, in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Theoretisch erfordern 0,1 g Sorbinsäure 35,695 ccm $\frac{n}{10}$ Br (Addition von 4 Atomen Brom) oder 17,85 ccm $\frac{n}{10}$ Br (Addition von 2 Atomen Brom).

Reaktionsdauer	Br-Verbrauch	Theorie
1 Stunde	29,30 ccm	82%
6 Stunden	31,74 ccm	89%
1—2 Minuten	28,60 ccm	—

Wie die beiden ersten Versuche zeigen, wird das Brom bei weitem nicht in der von der Theorie geforderten Menge addiert. Zwei Doppelbindungen scheinen also dem quantitativen Verlauf der Reaktion hinderlich zu sein. Auffallend war die bei der Ausführung der Bestimmung gemachte Beobachtung, daß das aus der Bromidbromatlösung durch die verdünnte Schwefelsäure wie üblich in Freiheit gesetzte Brom erst nach 1 bis 2 Minuten sich durch seine typische braungelbe Farbe bemerkbar machte. Diese Erscheinung wurde nur bei der Sorbinsäure beobachtet. Bei allen anderen untersuchten Substanzen entstand die typische Färbung des freien Broms fast momentan nach dem Ansäuern, um zuerst immer stärker zu werden und dann in dem Maße, wie das Brom absorbiert wurde, wieder abzulassen. Das späte Auftreten der Bromfärbung beruht offenbar auf einer überaus schnellen Addition am Anfang der Reaktion. Wie der dritte Versuch zeigt, geht die Addition in der Tat überaus rasch vor sich, schon nach 1—2 Minuten werden etwa 90% der Brommenge absorbiert, die nach 6 Stunden überhaupt aufgenommen wird. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß in der Sorbinsäure ein System konjugierter Doppelbindungen enthalten ist, und daher die ersten zwei Atome mit besonderer Leichtigkeit addiert werden.

Ich versuchte auch, die Sorbinsäure auf ihr Jodadditionsvermögen nach der v. H ü b l'schen Methode zu prüfen. Ich verfuhr dabei wie mit einem trocknenden Oel, ließ also 18 Stunden stehen. Die Substanzmenge betrug wieder 0,1 g. Die beiden blinden Versuche gaben einen mittleren Thiosulfatwert von 59,41 ccm $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃.

Die Bestimmung ließ sich jedoch nicht in der üblichen Weise zu Ende führen, da beim Titrieren des nicht absorbierten Jods, nachdem etwa 38,6 ccm $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ verbraucht worden waren, die verschwundene Blaufärbung der Jodstärke zuerst fast augenblicklich, dann etwas langsamer immer wieder auftrat. Es spaltete sich offenbar ursprünglich angelagertes Jod bzw. Chlorjod beim Titrieren wieder ab. Nach Verbrauch von etwa 40 ccm $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ trat die Blaufärbung erst nach mehreren Minuten wieder auf. Da einer Addition von 2 Atomen Jod durch Sorbinsäure für 0,1 g dieser Säure 17,85 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung entsprechen, beim Verbrauch von etwa 40 ccm $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ aber ungefähr so viel Jod gebunden worden war, als etwa 19,4 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung entspricht, so ist die Sorbinsäure augenscheinlich nur befähigt zwei Atome Jod unter den Versuchsbedingungen der v. H ü b l'schen Methode stabil zu binden. Der ganze Vorgang steht mit der Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen in gutem Einklang.

Phenylpropioisäure, C₆H₅C≡C—COOH, Molekulargewicht 146,05. Im Anschluß an die zwei Doppelbindungen enthaltende Sorbinsäure untersuchte ich noch die Phenylpropioisäure, die eine dreifache Bindung besitzt. Nach Ingle¹⁾ addiert bei Anwendung der v. H ü b l'schen Methode o-Nitrophenylpropioisäure glatt 2 Atome Jod. Die Bromierung von Phenylpropioisäure nach der Bromidbromatmethode verläuft in völlig anderem Sinne.

Das Präparat der Sammlung schmolz unscharf zwischen 110—120°. Zuerst aus alkoholhaltigem, dann aus reinem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet, schmolz es ziemlich scharf bei 134°.

Die Bestimmungen wurden mit je 0,12 g der Säure ausgeführt. Zu den ersten drei Versuchen löste ich die Säure in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Lösung trat erst bei gelindem Erwärmen ein. Beim vierten Versuch wurde sie in 10 ccm Wasser mit Hilfe einiger Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht. Unter der Annahme, daß Phenylpropioisäure 4 Atome Brom addiert, entsprechen 0,12 g der Säure 32,9 ccm $\frac{n}{10}$ Br.

¹⁾ Chem. Centralbl. 1904, II, 508.

Reaktionsdauer	Br-Verbrauch
$\frac{1}{2}$ Stunde	34,2 ccm $\frac{n}{10}$ Br
$\frac{3}{4}$ Stunden	37,8 ccm $\frac{n}{10}$ Br
$\frac{7}{7}$ Stunden	39,3 ccm $\frac{n}{10}$ Br
5 Minuten	39,6 ccm $\frac{n}{10}$ Br

Der Bromverbrauch der Phenylpropionsäure ist also bedeutend größer als die Theorie selbst bei Annahme der Addition von vier Atomen Brom voraussehen läßt. Er hängt sehr von der Reaktionsdauer und anscheinend auch von der Art des Lösungsmittels ab. Neben der Addition spielen sich dabei offenbar auch Substitutionsvorgänge und noch andere Reaktionen ab, die ich vorläufig nur teilweise verfolgt habe.

Ich wurde darauf dadurch aufmerksam gemacht, daß sich nach dem Austitrieren des vierten Versuches, wo kein organisches Lösungsmittel Verwendung fand, aus der farblosen wässerigen Flüssigkeit ein farbloses Oel abschied, das einen starken und eigentümlichen Geruch, etwa nach Pelargoniensaft, hatte und sich nicht in Natronlauge löste.

Zur Herstellung einer etwas größeren Menge dieses Produktes bromierte ich 1,5 g Phenylpropionsäure mit Bromidbromatlösung in der üblichen Weise eine halbe Stunde lang und entfernte das überschüssige Brom durch tropfenweise zugesetzte konzentrierte Natriumthiosulfatlösung. Die wasserhelle Flüssigkeit machte ich dann mit Natronlauge alkalisch, wobei sich das zunächst braun gefärbte Oel aufhellte und sichtlich teilweise in Lösung ging. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ einen ölartigen Rückstand, der bräunlich gefärbt war, in der Wärme einen stechenden Geruch hatte und in der Kälte das oben beschriebene Aroma besaß. — Nach Beilstein auf Bromgehalt geprüft, färbte es die Flamme intensiv grün. Beim kurzen Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge spaltete es relativ große Mengen von Brom ab. Der Körper ist offenbar unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bromabsorption aus der Phenylpropionsäure hervorgegangen.

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit trübte sich nach dem Ansäuern stark, die Trübung verschwand beim Ausschütteln mit Aether vollständig, die ätherische Lösung hinterließ diesmal einen schnell krystallinisch werdenden Rückstand. Er löste sich in Soda-lösung und schied sich beim Ansäuern wieder aus. Er trägt also

Säurecharakter. Diese Säure ähnelt in ihren äußeren und Löslichkeitseigenschaften sehr ihrem Ausgangsprodukt. Sie bildet aus Wasser umkrystallisiert feine weiße Nadelchen und schmilzt bei etwa 128°. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, spaltet sie gleichfalls reichliche Mengen Brom ab. Brom scheint also teilweise wenigstens in der Seitenkette enthalten zu sein.

Die weitere Untersuchung der beiden aus Phenylpropionsäure entstandenen Produkte soll noch erfolgen.

Der zweite Teil der vorliegenden Studie beabsichtigte in erster Linie einen Beitrag zur Kenntnis derjenigen Fälle zu liefern, wo die Bromidbromatmethode zur quantitativen Bestimmung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen verwendbar ist, die v. Hüb'sche Jodadditionsmethode dagegen versagt, wie dies bei gewissen Terpenen der Fall ist. In dieser Hinsicht zeigten also Crotonsäure und Zimmtsäure ein positives Ergebnis. Der glatte und quantitative Verlauf der Bromaddition durch diese Säuren berechtigt zu der Annahme, daß auch noch andere ungesättigte Verbindungen quantitativen Bestimmungen durch Bromierung zugänglich sein werden, bei denen die Jodierung nicht anwendbar ist. Allerdings zeigt sich schon in den wenigen Versuchen, daß, ebenso wie bei dem v. Hüb'schen Verfahren und den verwandten Methoden (W i j s, H a n u s, W a l l e r)¹⁾, auch bei der Bromidbromatmethode für die Ausführbarkeit der Bestimmung im Einzelfalle der Gesamtcharakter der zu bestimmenden Substanz maßgebend ist, wenn auch häufig für beide Methoden nicht im gleichen Sinne. Auch hier spielen offenbar strukturelle Eigentümlichkeiten, wie Vorhandensein und Lage stark negativer Radikale (Fumarsäure, Maleinsäure mit zwei der Aethylenbindung benachbarten Karboxylgruppen addieren nicht), Zahl der Doppelbindungen (Styracin addiert unvollkommen), sterische Verhältnisse (Cinnamein addiert nur sehr wenig) eine bedeutende Rolle.

¹⁾ I n g l e l. c.
