

sinngemäße Zuzählung der Lösungswärmen der Umsetzungsprodukte sowie Subtraktion der Lösungswärmen der Ausgangsstoffe zur experimentell ermittelten Aktivierungsenergie die wahre Aktivierungsenergie der Umsetzung bestimmen, die sich für alle Konzentrationen usw. für eine bestimmte Umsetzung konstant erweist und gleich der Aktivierungsenergie im Gaszustand ist.

Für Umsetzungen in Lösung, bei denen das Lösungsmittel nicht direkt in die Umsetzung eingreift, sondern nur indirekt durch Veränderung der energetischen Zustände der Umsetzungsteilnehmer, werden durch in Angriff genommene Versuche die Verhältnisse erst klarzulegen sein.

## 296. Horst Böhme und Gerhard Steinke: Zur Persäure-Oxydation von Fetten.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Juli 1937.)

Die Bestimmung doppelter Bindungen in Fetten mittels Persäureoxydation ist bereits von zwei verschiedenen Seiten mit Erfolg versucht worden. Bodendorf<sup>1)</sup> verwandte Benzopersäure zur Ermittlung von Kakaobutterfälschungen. Er stellte fest, daß bei Kakaobutter der Persäureverbrauch der Jodzahl entsprach und fand weiter, daß durch verschiedene Zusätze dieser durch Blindversuch festgelegte Verbrauch zum Teil charakteristisch verändert wurde. Smit<sup>2)</sup> benutzte Peressigsäure zur Bestimmung der doppelten Bindungen in verschiedenen Fetten und Ölen und stellte fest, daß die aufgenommene Menge Sauerstoff in allen Fällen genau der nach der Methode von Wijs aufgenommenen Menge Jod äquivalent war.

Durch Untersuchungen verschiedener Autoren<sup>3)</sup> ist nun gezeigt worden, daß Doppelbindungen je nach ihrer Lage durch Persäure verschieden schnell oxydiert werden und daß u. a. konjugierte Doppelbindungen nicht quantitativ oxydiert werden. In neuerer Zeit hat weiter Kaufmann<sup>4)</sup> mit Hilfe seiner „Rhodan-Zahl“ und „Dien-Zahl“ den verschiedenen Wert einzelner Doppelbindungen auch in Fetten belegt. Man konnte so erwarten, daß bei der Persäureoxydation der Fette zum Teil geringere Werte gefunden werden, als theoretisch zu erwarten sind, und daß Diskrepanzen zwischen Jodzahl und Persäureverbrauch auftreten. Es erschien weiter interessant, den genauen zeitlichen Verlauf der Persäureoxydation festzustellen, um auch hieraus auf Unterschiede in der Reaktionsbereitschaft einzelner Doppelbindungen schließen zu können. Benzopersäure reagiert bei Zimmertemperatur ziemlich schnell, wodurch in vielen Fällen eine genaue zeitliche Verfolgung des Oxydationsverlaufes erschwert wird. Peressigsäure schieu ungeeignet, da hier als Lösungsmittel der nicht indifferente Eisessig benutzt wird. Am geeignetsten hielten wir Phthalmonopersäure, die nach der vor kurzem gegebenen Darstellungsweise<sup>5)</sup> leicht zugänglich ist. Außerdem hat diese Persäure noch den Vorteil,

<sup>1)</sup> Pharmaz. Ztg. **74**, 384 [1929].

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 691 [1930].

<sup>3)</sup> vergl. Bodendorf, Arch. Pharmaz. **1930**, 491.

<sup>4)</sup> Studien auf dem Fettgebiet, Berlin 1935; B. **70**, 903 [1937].

<sup>5)</sup> Böhme, B. **70**, 903 [1937].

daß sie unter den angegebenen Versuchsbedingungen im allgemeinen Doppelbindungen wesentlich langsamer oxydiert als Perbenzoesäure. Man konnte somit annehmen, daß die zu erwartenden Effekte deutlicher werden.

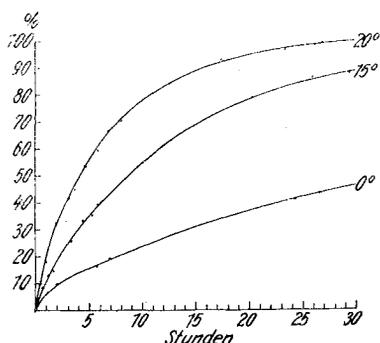


Fig. 1. Persäure-Oxydation von Ölsäure „Kahlbaum“ bei verschiedenen Temperaturen.

in Eis gekühlt und auf 50 ccm aufgefüllt. Zur Messung wurden 5 ccm der eisgekühlten Lösung in 30 ccm 20-proz. Jodkalilösung gegeben und das ausgeschiedene Jod nach 5 Min. mit  $n/20$ -Thiosulfat titriert. Die restliche Lösung wurde wieder in das Temperierbad gehängt und nach 1 Stde. zur nächsten Bestimmung 5 ccm in derselben Art entnommen. Hierdurch sollte vermieden werden, daß beträchtliche Mengen Äther verdunsteten, eine Tatsache, die man beim Pipettieren bei höheren Temperaturen hätte beachten müssen. Bei der graphischen Darstellung wurde aber dann berücksichtigt, daß vor jeder Entnahme die gesamte Reaktionsflüssigkeit jedesmal 5 Min. auf 0° abgekühlt war, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit selbstverständlich vermindert worden war.

Der Wirkungswert der Persäure wurde vor jedem Ansatz im Blindversuch bestimmt. Ging die Oxydation über mehrere Tage, so wurde täglich ein Blindversuch ausgeführt, und die durch die Unbeständigkeit der Persäure bedingte Gehaltsabnahme bei der graphischen Darstellung berücksichtigt.

Fig. 1 gibt den Verbrauch an Persäure in Prozenten der theoretisch zu erwartenden Werte an. Bei 20° ist die Oxydation nach etwa 1 Tag vollständig, während dies bei 0° erst nach 5 Tagen der Fall ist. Aus diesem Grunde führten wir alle folgenden Messungen bei 20° ( $\pm 1$ ) aus.

Außer Ölsäure untersuchten wir bei dieser Temperatur noch Elaidinsäure und Octadecadien-(9.10.11.12)-säure-(1). Erstere wurde durch Elaidinieren von Ölsäure dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert, während die zweite durch Vakuumdestillation von Ricinelaidinsäure nach Böeseken<sup>6)</sup> gewonnen wurde.

Die erhaltenen Kurven zeigen, wie erwartet, sehr charakteristische Unterschiede im Reaktionsverlauf. Elaidinsäure wird etwas langsamer als Ölsäure oxydiert, die Reaktion ist hier erst nach 40 Stdn. beendet<sup>7)</sup>. Im Gegensatz zu diesen beiden Säuren zeigt die Kurve der Octadecadiensäure einen deutlichen Knick nach einem Verbrauch von etwa 50% der berechneten Persäuremenge,

<sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1163 [1930].

<sup>7)</sup> Auch bei 0° wird Elaidinsäure entsprechend langsamer als Ölsäure oxydiert.

was durch die im Molekül enthaltene konjugierte Doppelbindung bedingt ist. Böeseken<sup>8)</sup> hat bereits die Oxydationsgeschwindigkeit dieser Säure mit Perbenzoesäure und Peressigsäure gemessen und das gleiche Verhalten festgestellt. Auch bei der Jodzahl-Bestimmung nach Wijs treten ähnliche Verhältnisse auf.

Dieses Ergebnis mit chemisch definierten Fettsäuren ließ uns ähnliche, wenn auch schwächere Effekte bei natürlichen Fetten erwarten. Fig. 3 gibt

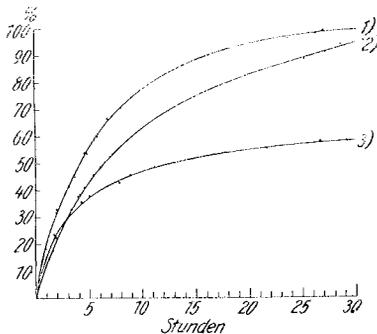


Fig. 2. Persäure-Oxydation freier Fettsäuren bei 20°. 1) Ölsäure „Kahlbaum“. 2) Blaidinsäure. 3)  $\Delta^{9,10,11-12}$ -Octadecadien-säure-(1).

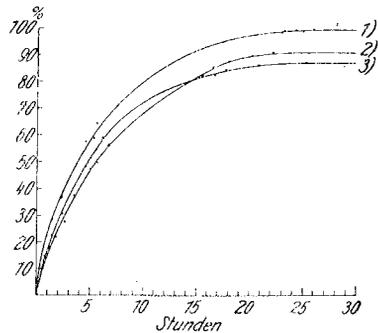


Fig. 3. Persäure-Oxydation von Fetten. 1) Triolein „Merck“. 2) Sesamöl. 3) Leinöl.

den Reaktionsverlauf bei einigen der untersuchten Öle. Diese Auswahl wurde der besseren Übersicht wegen getroffen.

Bei diesen Fetten kann man selbstverständlich nicht auf Prozente des theoretisch zu erwartenden Persäureverbrauchs umrechnen. Wenn man aber hier auf die Jodzahlen bezieht, so kann man aus u. U. auftretenden Discrepanzen zwischen Jodverbrauch und Persäureverbrauch auf verschiedene Reaktionsbereitschaft einzelner Doppelbindungen schließen. Wir haben so den der Jodzahl nach Kaufmann<sup>9)</sup> entsprechenden Wert gleich 100% gesetzt. Diese Methode gab uns nämlich die am besten übereinstimmenden Werte<sup>10)</sup>; sie dürfte auch deshalb besonders geeignet sein, weil bei ihr die Wahrscheinlichkeit einer Halogensubstitution sehr gering ist<sup>11)</sup>.

Fig. 3 zeigt deutlich, daß bei Triolein „Merck“ der Persäureverbrauch quantitativ der Jodzahl entspricht. Genau so ist dies der Fall bei den nicht aufgenommenen Werten von Olivenöl und Kakaobutter. Im Gegensatz hierzu verbrauchen Sesamöl nur 91% der aus der Jodzahl berechneten Menge Perphthalsäure und das in die Figur nicht aufgenommene Mohnöl 92%. Besonders charakteristisch ist der Verlauf bei Leinöl. Hier werden nur 87% der berechneten Menge verbraucht.

<sup>8)</sup> Rcc. Trav. chim. Pays-Bas 46, 624 [1927].

<sup>9)</sup> Studien auf dem Fettgebiet, Berlin 1935, S. 23.

<sup>10)</sup> Bei den Methoden nach Hanus und dem Deutschen Arzneibuch VI (Winkler) war die Übereinstimmung der einzelnen Werte wenig befriedigend.

<sup>11)</sup> Kaufmann, I. c.

Die bei den einzelnen Versuchen verwandten Mengen Persäure und Fett bzw. Fettsäure gehen aus der beiliegenden Tabelle hervor. Der Überschuß an Persäure war im allgemeinen das 2- bis 3-fache der zu erwartenden Menge. Durch diesen Überschuß wird die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion

Persäure-Oxydation von Fetten und Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen.

|                              | Jodzahl<br>nach<br>Kauf-<br>mann | °<br>Cels. | mg<br>Einwaage | zugefügt | ver-<br>braucht | be-<br>rechnet | Zeit<br>in Stdn. |
|------------------------------|----------------------------------|------------|----------------|----------|-----------------|----------------|------------------|
|                              |                                  |            |                |          |                 |                |                  |
| Ölsäure<br>„Kahlbaum“        |                                  | 0          | 718.7          | 1271     | 443             | 464*)          | 122.0            |
|                              |                                  | 15         | 680.4          | 1242     | 380             | 439*)          | 25.9             |
|                              |                                  | 20         | 627.0          | 1326     | 390             | 404*)          | 23.4             |
|                              |                                  | 20         | 725.0          | 1345     | 464             | 468            | 26.9             |
| Elaidinsäure ..              |                                  | 0          | 528.4          | 1271     | 252             | 341*)          | 97.7             |
|                              |                                  | 20         | 624.0          | 1234     | 357             | 402*)          | 25.1             |
|                              |                                  | 20         | 647.0          | 1230     | 400             | 417            | 45.6             |
| Octadecadien-<br>säure ..... |                                  | 20         | 238.1          | 1346     | 179             | 309*)          | 29.1             |
|                              |                                  | 20         | 264.5          | 1322     | 165             | 340*)          | 11.1             |
| Triolein<br>„Merck“ ....     | 85.8                             | 20         | 589.8          | 1600     | 361             | 362            | 24.3             |
|                              |                                  | 20         | 467.8          | 1582     | 289             | 289            | 26.0             |
| Olivenöl .....               | 84.5                             | 20         | 555.0          | 1293     | 335             | 336            | 24.0             |
|                              |                                  | 20         | 531.4          | 1582     | 318             | 322            | 28.3             |
| Kakaobutter ..               | 36.0                             | 20         | 953.5          | 755      | 238             | 246            | 28.6             |
|                              |                                  | 20         | 412.6          | 897      | 115             | 116            | 30.3             |
| Sesamöl .....                | 112.1                            | 20         | 571.4          | 1264     | 418             | 459            | 25.5             |
|                              |                                  | 20         | 324.6          | 1260     | 239             | 261            | 22.2             |
| Mohnöl .....                 | 129.5                            | 20         | 750.6          | 1410     | 640             | 697            | 25.2             |
|                              |                                  | 20         | 723.2          | 1609     | 620             | 672            | 22.9             |
| Leinöl .....                 | 178.1                            | 20         | 425.8          | 1642     | 483             | 558            | 20.8             |
|                              |                                  | 20         | 472.6          | 1600     | 529             | 605            | 24.4             |

Die mit einem \*) bezeichneten Werte bedeuten, daß hier der Endpunkt der Oxydation nicht abgewartet wurde.

zum Teil mitbestimmt. Würde man größere Überschüsse von Persäure nehmen, so würde dadurch selbstverständlich die Form der Kurven verändert werden. Ohne Einfluß ist die Persäurekonzentration auf den für unsere Betrachtungen allein wichtigen Endwert.

Interessant ist ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den von Kaufmann<sup>12)</sup> bestimmten Dien-Zahlen. Keine Dien-Zahl zeigen Triolein, Kakaobutter und Olivenöl; diese Fette enthalten somit keine Fettsäuren mit konjugierter Doppelbindung. Eine Dien-Zahl haben aber Leinöl und Mohnöl, während Sesamöl bisher noch nicht untersucht wurde. Die Ergebnisse der Persäureoxydation scheinen also eine gewisse Parallelität mit den Dien-Zahlen aufzuweisen, soweit man das bisher bei dem wenig umfangreichen Vergleichs-

<sup>12)</sup> B. 70, 903 [1937].

material sagen kann. Unsere Untersuchungen zeigen jedenfalls bei manchen Fetten eine deutliche Diskrepanz zwischen „Persäure-Zahl“ und Jod-Zahl, während wieder bei anderen Fetten diese Werte sehr gut übereinstimmen<sup>13)</sup>. Hieraus ist zu schließen, daß, wenn man von der Möglichkeit einer Substitution durch das Halogen absieht<sup>14)</sup>, Leinöl, Mohnöl und Sesamöl Doppelbindungen enthalten, die wohl auf Halogenaddition, nicht aber auf Persäureoxydation ansprechen.

### 297. J. Löbering und A. Fleischmann: Die Kinetik polymerer Aldehyde, VII. Mitteil.: Die Verseifungsgeschwindigkeit der Formaldehydacetale.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 14. Juli 1937.)

In der IV. Mitteil.<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß der Gesamtablauf des Auflösungsmechanismus der festen Polyoxymethylen-dimethyläther als Folgereaktion zweier monomolekularer Prozesse aufgefaßt werden kann. Die vornehmlichste Aufgabe, die dieser Erkenntnis entspringt, ist ein umfangreiches Studium des zweiten Prozesses, durch den die gelösten Ketten abgebaut werden. Erst wenn man sich eine möglichst lückenlose Kenntnis aller in Lösung stattfindenden Vorgänge verschafft hat, wird man den Mechanismus des Gesamtablaufs bei der Lösung fester Polymerer befriedigend beschreiben können. Die Depolymerisationsreaktion ist in letzter Zeit zweimal untersucht worden<sup>2)</sup>. Es wurde die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsverschiebung bei der Verdünnung konzentrierter Formaldehyd-Lösungen gemessen. Bei der Sammlung des in der vorliegenden Arbeit zusammengestellten Versuchsmaterials, das diesmal ausschließlich Äther des polymeren Formaldehyds erfaßt, wurden besonders drei Gesichtspunkte berücksichtigt:

1) Temperatur-Abhängigkeit der Depolymerisationsreaktion. In der Arbeit von M. Wadano, C. Trogus und K. Hess<sup>3)</sup> sind Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen angegeben. Daraus konnte ein Temperatur-Koeffizient von  $2.7 \text{ je } 10^0$  extrapoliert werden. Am Lösungsvorgang fester Polyoxymethylene, welcher von dem einen von uns<sup>4)</sup> bei vier verschiedenen Temperaturen und über einen Bereich von  $16^0$  untersucht worden war, mußte festgestellt werden, daß die Temperatur-Abhängigkeit nicht durch die Arrheniussche Formel beschrieben werden kann. Der Koeffizient wurde mit steigender Temperatur größer. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, ob diese Anomalie durch den Übergang

<sup>13)</sup> Im Gegensatz hierzu fand Smit (l. c.), daß auch bei Leinöl, Sojaöl u. a. die verbrauchten Presssäuremengen den Jodzahlen nach Wijs entsprachen. Bei diesen Versuchen waren aber die Reaktionsbedingungen ganz andere als bei uns, z. B. wird der durchaus nicht indifferente Eisessig als Lösungsmittel benutzt. Weiter ist ein Vergleich mit unseren Werten schon deshalb nicht möglich, weil die Jodzahl nach der Methode von Wijs bestimmt wurde, während wir das Kaufmannsche Verfahren benutzten.

<sup>14)</sup> s. Anm. 9.

<sup>1)</sup> B. **70**, 967 [1937].

<sup>2)</sup> M. Wadano, C. Trogus u. K. Hess, B. **67**, 174 [1934]; A. Skrabal u. R. Leutner, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 235 [1937].

<sup>3)</sup> s. a. a. O.

<sup>4)</sup> J. Löbering, B. **69**, 1844 [1936].