

Tafel 1.

Katalytische Wirkungen verschiedener sekundärer Aminosäuren bei der Aldolkondensation.

Katalysator	g	Puffer ccm	PH	Stdn.	Croton- aldehyd % d. Th.	Aldol % d. Th.	Rück- stand %	Be- merkungen
Ohne	---	30	4.7	4	---	---	---	
"	---	30	7.73	4	---	---	---	
Sarkosin	1.5	30	4.7	2	47.6	7.0	6.5	
"	1.5	30	4.7	4	55.0	10.6	7.3	
"	1.5	30	7.16	4	50.4	19.5	8.3	
"	1.5	30	7.73	4	45.6	18.7	8.3	
"	0.89	30	7.16	4	47.0	17.0	8.3	
"	0.45	100	7.16	12	21.3	---	---	
"	0.45	100	7.16	12	46.0	17.1	20.6	Vers. b. 75 ^o
Äthylglycin ...	1.0	30	7.16	4	32.8	17.4	---	
Methylalanin ...	1.0	30	7.16	4	48.3	23.2	9.9	
Phenylsarkosin	0.77	100	7.16	12	12.2	---	3.3	
" ..	0.77	100	7.16	12	30.4	19.6	15.7	Vers. b. 75 ^o

Tafel 2.

Wiederholte Benutzung des Katalysators.

PH	Erste Ausbeute in g			Zweite Ausbeute in g		
	Croton- aldehyd	Aldol	Par- aldehyd	Croton- aldehyd	Aldol	Par- aldehyd
7.73	13.4	3.8	3.2	45.9	7.0	6.3
7.16	20.6	3.2	- -	35.0	4.2	---

134. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, V. Mitteil.: Viscosimetrische und volumetrische Analyse der Anlagerung von Sauerstoff an die Triglyceride.

[Aus d. Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 27. Juni 1942.)

In 2 Mitteilungen konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf die Methyl ester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure in 3 aufeinanderfolgenden, deutlich gegliederten Stufen stattfindet: 1) Übergang in monomolekulare Monoperoxyde, 2) Molekülvervielfältigung¹⁾ und 3) Wasserabspaltung²⁾. Die Autoxydation dieser Ester wurde daher als Autoxykondensation angesprochen. In einer weiteren Mitteilung³⁾ konnte dann wahrscheinlich gemacht werden, daß das Filmbildungsvermögen der Triglyceride keine konstitutive Eigenschaft dieser Ester ist, sondern daß sich die Sauerstoffaufnahmefähigkeiten ihrer sauerstoffaktiven Säureketten lediglich addieren. Die dabei benutzten gravimetrischen

¹⁾ B. 75, 331 [1942].

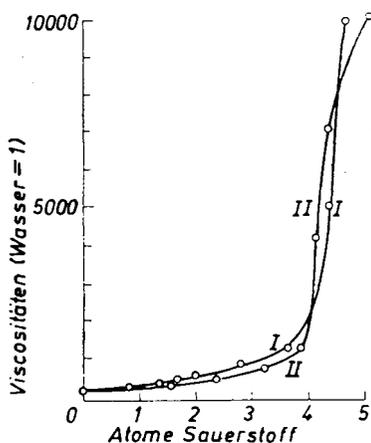
²⁾ B. 75, 203 [1942].

³⁾ B. 75, 632 [1942].

Kurven können nur ein angenähertes Bild der tatsächlichen chemischen Abwandlungen geben. Zur quantitativen Verfolgung dieser Autoxydationsvorgänge der Glycerinester erwies es sich nunmehr als notwendig, genau so wie bei den Methylestern durch viscosimetrische Analyse¹⁾ das mögliche Auftreten monomolekularer Monoperoxyde nachzuweisen, und durch volumetrische Analyse²⁾ den Gesamtverbrauch an Sauerstoff, den Zeitpunkt der Wasserabspaltung und die Menge des abgespaltenen Wassers zu ermitteln. Infolge wahrscheinlicher Überlagerung von gleichzeitig erfolgenden Abwandlungen an 2 bzw. 3 Seitenketten wurden hier weniger übersichtliche Kurven erwartet als bei den Methylestern.

Von den Glyceridfraktionen, die durch fraktionierte Fällung der Bromaddukte aus Mohn-, Soja- und Leinöl erhalten worden waren³⁾, wurden die beiden einheitlichsten für die genannten Untersuchungen herangezogen, das Dilinöl-ölsäure-glycerid aus Sojaöl und das Dilinolen-linolsäure-glycerid aus Leinöl. Die viscosimetrische Analyse der Anlagerung von Sauerstoff an diese Glycerinester wurde im März bei klarem indirekten Tageslicht und 15° Zimmertemp. nach dem Steigverfahren¹⁾ ausgeführt, wobei man sich allerdings im späteren Autoxydationsverlauf infolge der dann auftretenden hohen Zähigkeiten von 1000 bis 10000 (gegen Wasser = 1 als Bezugsküssigkeit) zur Vermeidung überlanger Beobachtungszeiten auf das Ansteigen des Ölmeniskus über 0.5 cm beschränken mußte. Der charakteristische Kurvenverlauf trat bei beiden Glyceriden viel deutlicher hervor als aus den oben erwähnten Gründen erwartet worden war. Um eine quantitative Erfassung des Reaktionsgeschehens zu ermöglichen, wurden die Gewichtszunahmen durch Sauerstoffaufnahme wiederum in Atome Sauerstoff je Mol. Glycerid umgerechnet: Wenn die angewandte Substanzmenge a, die aufgenommene Sauerstoffmenge b und das Mol.-Gew. des Glycerinesters M

ist, so sind je Mol. des letzteren $\frac{M \times b}{16 \times a}$ Atome Sauerstoff zur Anlagerung gelangt. Auf diesen Sauerstoffatomzahlen als Abscissen wurden die zugehörigen Zähigkeiten als Ordinaten aufgetragen. Die Abbild. 1 zeigt die so gewonnenen molaren Viscositätskurven der Autoxydationen des Dilinöl-ölsäure-glycerids (Mol.-Gew. 880; Kurve I) und des Dilinolen-linolsäure-glycerids (Mol.-Gew. 874; Kurve II). Genau so wie bei den Methylestern erfolgt zu Anfang nur geringe Zähigkeitszunahme. Nach Absorption von 4 Atomen Sauerstoff steigt in beiden Fällen die Viscosität steil an. Das Dilinolen-linolsäure-glycerid verhält sich also merkwürdigerweise mit seinen 3 aktiven Säureketten genau so wie das Dilinöl-ölsäure-glycerid mit nur 2 Säureketten. Die Erklärung für diese scheinbare Übereinstimmung ist folgende: Im Dilinolen-linolsäure-glycerid absorbieren die beiden stärker aktiven Linolensäureketten soviel schneller Sauerstoff als die viel



Abbild. 1. Viscositätskurven des Dilinöl-ölsäure-glycerids (I) und Dilinolen-linolsäure-glycerids (II) bei 15°.

reaktionsträgere Linolsäurekette, daß letztere erst wenig autoxydiert ist, wenn bei den beiden ersteren der Übergang in das monomolekulare Monoperoxyd bereits beendet ist, und der Viscositätsanstieg infolge Molekülvervielfachung einsetzt. Der Kurvenverlauf wird also völlig durch die Linolensäureketten bestimmt, die die Zähigkeitsabwandlung der Linolsäurekette überlagern und dadurch der Beobachtung entziehen. Zu ähnlich verlaufenden, allerdings nur qualitativen „Konsistenzkurven“ für die Oxydation des Mohn- und Leinöls bei 90° in strömendem Sauerstoff gelangte K. Täufel⁵⁾, der die anfängliche schwache Konsistenzzunahme ebenfalls durch die Entstehung von Autoxydationsprodukten von Peroxydcharakter, den dann einsetzenden steilen Anstieg durch deren Übergang in Autoxypolymerisate erklärte. Da seine Konsistenzkurven als Zeitkurven aufgezeichnet und an Ölen unbestimmter Zusammensetzung ermittelt wurden, lassen sie sich nicht in molare, auswertbare Verhältnisse umrechnen, stimmen aber im übrigen völlig mit den oben beschriebenen quantitativen Befunden überein.

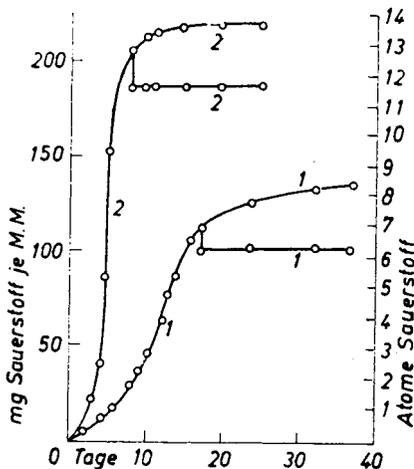
An dieser Stelle muß zunächst die Angabe der II. Mitteil.¹⁾ berichtigt werden, daß der Linolsäuremethylester, abweichend vom Linolen- und Hexaensäureester noch über die monomere Monoperoxydstufe hinaus Sauerstoff ohne Molekülvervielfachung anlagere. Wiederholungen der Bestimmung stellten den Knick in seiner Viscositätskurve genau an der gleichen Stelle fest wie bei den beiden anderen Estern. Die Autoxydationsversuche mit diesem Methylester waren anfangs wegen seines starken Ausbreitungsbestrebens und dadurch häufig verursachter Substanzverluste abweichend von den sonstigen Versuchen nicht auf Glasplatten sondern in Petri-Schalen ausgeführt worden. Hierbei wurde stets die gleiche Probe als Wägeprobe benutzt, während die Zähigkeiten an Parallel-Versuchen ermittelt wurden. Diese Anordnung ergab ungenaue Werte. Bei gleichzeitiger Vornahme der Wägungen und Viscositäts-Bestimmungen an den gleichen Proben auf Glasplatten verschwanden die Abweichungen, und der Linolsäure-methylester verhielt sich genau so wie die entsprechenden Ester der Linolen- und Hexaensäure.

Die Glyceride der Linol- und Linolensäure zeigen demnach in dieser ersten Stufe der Autoxydation viscosimetrisch genau das gleiche Verhalten wie ihre Methylester. Jede sauerstoffaktive Kette tritt gänzlich unabhängig von den anderen in Reaktion und geht dabei in ein monomeres Monoperoxyd über. Weitere Sauerstoffeinwirkung führt dann zur Molekülvervielfältigung.

Die volumetrische Sauerstoffaufnahme der beiden Glyceride wurde ebenfalls genau so gemessen wie die der Methylester²⁾, und zwar im März bei 15° und hellem, indirektem Tageslicht. Wie bereits früher erwähnt, katalysiert Filtrierpapier die Wasserabspaltung während des Autoxykondensationsprozesses. Will man das abgespaltene Wasser nicht nur indirekt durch Abpumpen mit folgender Wägung, sondern direkt durch die Gewichtszunahme eines Chlorcalciumrohrs ermitteln, so erhält man ohne Trägerstoff besser reproduzierbare Werte als mit dem sehr hygroskopischen Filtrierpapier. Führt man die Autoxydation aus diesem Grunde in Sauerstoffatmosphäre ohne Trägerstoff aus (Abbild. 2), so muß das Glycerid (1–2 M.M.) durch

⁴⁾ Fette u. Seifen 47, 201 [1940].

häufiges Drehen des in horizontaler Lage befindlichen Glasrohrs auf der Innenseite als gleichmäßiger Film verteilt werden. In der Schliffkappe der Absorptionsröhre befand sich ein kleines gewogenes Chlorcalciumrohr. Durch zusammengehörige Bestimmungen des volumetrischen Sauerstoffverbrauchs und der Gewichtszunahmen der Absorptionsröhre und des Chlorcalciumröhrchen wurden die notwendigen Unterlagen erhalten und in Kurven auf-



Abbild. 2. Sauerstoff-Absorption von Dilinol-ölsäure-glycerid (1) und Dilinolen-linol-äure-glycerid (2).

getragen. In der Abbild. 2 ist die Sauerstoffaufnahme auf der linken Ordinate in mg Sauerstoff je M.M. Glycerinester, auf der rechten in Atomen je Mol. aufgezeichnet. Vom Gabelpunkt der Kurven 1 und 2 der Abbild. 2 aus zeigt der obere Ast jeweils die Gesamtsauerstoff-Absorption, der untere die tatsächliche Gewichtszunahme des Glycerids an.

Für das Dilinol-ölsäure-glycerid aus Sojaöl war bei der gravimetrisch verfolgten Autoxydation³⁾ eine maximale Gewichtszunahme von 11.2%, entsprechend 6.2 Atomen Sauerstoff je Mol., ermittelt worden. Bei der volumetrischen Analyse ohne Trägerstoff (Abbild. 2, Kurve 1) absorbierte dieser Ester zunächst 11.2 Gew.-% Sauerstoff ohne jede Nebenreaktion, dann trat unter weiterer

Absorption allmähliche Wasserabspaltung ein. Die Gesamtaufnahme betrug schließlich 15.1 Gew.-%, oder 8.3 Sauerstoffatome je Mol. Dann war praktisch kein Sauerstoffverbrauch mehr festzustellen. Eine merkbare Synärese fand also nicht statt. Das Glycerid bildete zum Schluß an der Innenwandung der Röhre einen festen trocknen Film. Die Gewichtszunahme von 15.1% verteilte sich auf diesen Film im Absorptionsrohr mit 11.2%, oder 6.2 Sauerstoffatomen je Mol. und auf das Chlorcalciumröhrchen mit 3.9%, entsprechend einer Abspaltung von 1.9 Mol. Wasser je Mol. Auf Filterpapier zeigte das Glycerid unter den gleichen Versuchsbedingungen das gleiche Verhalten, nur trat hier genau so wie auf Glasplatten in Zimmerluft schließlich Synärese unter dauerndem Sauerstoffverbrauch ein. Letztere findet demnach in merkbarem Maße nur in Gegenwart von Katalysatoren statt. Das Dilinol-ölsäure-glycerid verhält sich also im Gesamtverlauf der volumetrisch verfolgten Autoxydationsanalyse genau so wie 2 getrennte Methylstermoleküle der Linolsäure.

Das Dilinolen-linolsäure-glycerid, das noch geringe Mengen von Dilinol-linolsäure-glycerid enthält, hatte gravimetrisch 19.3 Gew.-%, oder 10.6 Atome Sauerstoff je Mol. angelagert³⁾. Bei der volumetrischen Analyse bei 15° (Abbild. 2, Kurve 2) wurden insgesamt 25 Gew.-%, oder 13.7 Atome Sauerstoff aufgenommen, die sich auf den entstandenen Trockenfilm mit 21.2 Gew.-%, entsprechend 11.6 Atomen und auf das Chlorcalciumröhrchen mit 3.8 Gew.-%, entsprechend einer Abspaltung von 1.85 Mol. Wasser, ver-

teilten. Die Differenz zwischen dieser volumetrisch in geschlossener Sauerstoffatmosphäre gefundenen Zunahme von 11.6 Atomen und der gravimetrisch an der Zimmerluft ermittelten von 10.6 Atomen erklärt sich aus dem früher beschriebenen besonderen Autoxydationsverhalten der Linolensäureketten. In der I.²⁾ und IV.⁵⁾ Mitteilung konnte gezeigt werden, daß aus dem Linolensäure-methylester je nach den Autoxydationsbedingungen das ziemlich beständige primäre Sauerstoffanlagerungsprodukt $(C_{19}H_{32}O_7)_x$, oder seine 1. Dehydratationsstufe $(2 C_{19}H_{32}O_7 - H_2O)_x$, oder schließlich seine 2. Dehydratationsstufe $(2 C_{19}H_{32}O_7 - 2 H_2O)_x$ entsteht. Dagegen war beim Linolensäure-methylester das primäre Sauerstoffaddukt bisher nicht darstellbar, es muß also unbeständiger sein als das des Linolensäureesters; auch konnte bei ihm keine 1. Dehydratationsstufe festgestellt werden, vielmehr fand stets spontane Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. der primären Anlagerungsverbindung statt. Dieses Verhalten der beiden Methylester findet ihr getreues Abbild in der oben beschriebenen volumetrischen Autoxydationsanalyse des gemischten Dilinolen-linolsäure-glycerids: Die beiden Linolensäureketten nehmen je 5 Atome Sauerstoff auf und spalten dann zusammen 1 Mol. Wasser ab, während die Linolsäurekette 4 Mol. Sauerstoff aufnimmt und 1 Mol. Wasser erzeugt. Der hieraus errechneten Anlagerung von 14 Atomen Sauerstoff an das Glycerid und der Abspaltung von 2 Mol. Wasser, falls die beiden Linolensäureketten in die 1. Dehydratationsstufe übergehen, stehen die volumetrisch gefundenen Werte von 13.7 Atomen angelagerten Sauerstoffs und von 1.85 Mol. abgespaltenen Wassers gegenüber. Nahm man dagegen die gleiche volumetrische Analyse an dem Dilinolen-linolsäure-glycerid vor, während es auf Filtrierpapier verteilt war, so wurden zwar wiederum 13.7 Atome Sauerstoff aufgenommen, aber nunmehr 2.75 Mol. Wasser abgespalten, während im Glyceridfilm genau so wie bei der gravimetrischen Verfolgung des Autoxydationsverlaufs nur 10.6 Sauerstoffatome verblieben. Unter dem Einfluß des Filtrierpapiers findet also nunmehr in den 2 Linolensäureketten Wasserabspaltung bis zur 2. Dehydratationsstufe statt. Unter geeigneten Temperaturbedingungen wird man zweifellos bei allen linolensäurehaltigen Glyceriden genau so das primäre Sauerstoffaddukt und die beiden Dehydratationsstufen festhalten können wie beim Linolensäuremethylester^{2, 5)}.

Durch die viscosimetrische und volumetrische Analyse der Sauerstoffanlagerung an das Dilinolen-linolsäure-glycerid und an das Dilinolen-linolsäure-glycerid konnte also die Vermutung quantitativ bestätigt werden, daß sich das autoxydative Verhalten der Glycerinester additiv aus den entsprechenden Abwandlungen der einzelnen aktiven Ketten ergibt. Gerade so wie aus den entsprechenden Methylestern entstehen aus den Glyceriden monomere Peroxyde, die dann in genau gleicher Weise der Kondensation und Dehydratation unterliegen. Demnach sind die tatsächlichen Träger des Filmbildungsvermögens und die Verknüpfungspunkte des makromolekularen Filmnetzes bei der Trocknung der betreffenden Pflanzenöle die Glycerinreste.

In weiteren Mitteilungen wird über einige charakteristische Reaktionen der monomeren Monoperoxyde aus den Methylestern sauerstoffaktiver Säuren sowie über die chemische Natur der Molekülvervielfachung und der Wasserabspaltung berichtet werden.

⁵⁾ B. 75, 925 [1942].