

53.0%. Der unter Wasser verbliebene Rest hatte inzwischen seine Zusammensetzung nicht merklich geändert. Zur Darstellung der für Enzymadsorptionen viel verwendeten C_7 -Präparate ist es daher zweckmäßig, die Alterungszeit durch Ammoniakzusatz zu verkürzen. Die exakten Bedingungen, die für die Gewinnung von einheitlichem Orthohydroxyd oder Dialuminiumhydroxyd notwendig sind, brauchen nicht eingehalten zu werden. Man kann ohne Rücksicht auf die α - β -Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem mäßigen Ammoniaküberschuß (z. B. 10%) fällen und nach vollzogener Fällung die Umwandlung in Bayerit durch Ammoniakzusatz beschleunigen.

Neue Darstellungsvorschrift für Bayeritgel (C_7).

250 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, gelöst in 500 ccm Wasser, werden auf einmal in eine Lösung von 85 g Ammoniak in 3 l Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eingegossen. $\frac{1}{4}$ Stde. wird lebhaft mechanisch gerührt. Dann wird die Mutterlauge auf 2 großen Nutschen (etwa 24 cm Durchmesser) über gehärtetem Filtrierpapier entfernt, wobei man aber nie vollständig zur Trockne absaugt, und 6 Stdn. nachgewaschen. $\frac{1}{2}$ Stde. nach Beginn des Auswaschens gießen wir auf jede Nutsche 40 ccm 20-proz. Ammoniak. Nach Beendigung des Waschens wird das Gel in eine Flasche gebracht und mit demselben Volumen 20-proz. Ammoniaks gründlich durchgeschüttelt. Man läßt bis zum 4. Tag stehen und wäscht dann das Präparat auf 2 Nutschen bis zum Verschwinden von Sulfat und Ammoniak, wozu ungefähr 50 l Wasser erforderlich sind.

Nach 4 Tagen war die Zusammensetzung von $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ und die vollständige Ausbildung des Bayeritgitters in allen Fällen erreicht. Die Präparate unterscheiden sich weder im Aussehen noch in der Löslichkeit von den früher beschriebenen C_7 -Präparaten.

189. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, VII. Mittel.*): Über die Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf den Licansäure-methylester.

[Aus d. Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 16. September 1942.)

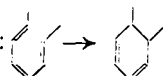
In früheren Mitteilungen wurde an Hand physikalischer und chemischer Untersuchungsmethoden der grundsätzliche Unterschied im autoxydativen Verhalten des Eläostearinsäure-methylesters und der Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure dargetan. Die 3-fach konjugierten Doppelbindungen der Eläostearinsäure schaffen durch intermolekular wirksame Nebenvalenzkräfte eine Orientierung der Moleküle, die die sofortige Ausbildung zwischenmolekularer Peroxydbrücken bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs ermöglicht. Dagegen muß diese notwendige Voraussetzung der Molekülverdopplung, die gegenseitige Ausrichtung der Moleküle, bei den Estern der übrigen vorerwähnten Säuren erst durch die Überführung in die monomere Monoperoxydstufe geschaffen werden*). Die bedeutungsvollste

*) VI. Mittel.: B. 75, 1164 [1942].

Autoxydationsstufe, die Molekülverdopplung, erfolgt bei beiden reaktionsfähigen Doppelbindungssystemen gleichartig und bewirkt bei den Glycerinestern Vernetzung und Filmbildung. Die bisherigen Untersuchungen gestatteten einen oxydativen Vergleich der sauerstoffaktiven Säuren mit sogenannten „isolierten Doppelbindungen“ in gegenseitiger 1.4- und 1.4.7-Stellung. Sie zeigten, daß die 3 charakteristischen Reaktionsstufen, nämlich 1) die Ausbildung monomerer Monoperoxyde, 2) die Molekülverdopplung und 3) die Wasserabspaltung beim Linol-, Linolen- und Hexaensäureester grundsätzlich gleichartig verlaufen. Zur entsprechenden vergleichenden Untersuchung verwandter Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, also in gegenseitiger 1.3- bzw. 1.3.5- und 1.3.5.7-Stellung, kommen an bereits bekannten Säuren außer der eingehend untersuchten Eläostearinsäure die Ricinen-, Parinar¹⁾- und Licansäure in Betracht.

Zunächst soll das autoxydative Verhalten der Licansäure $C_4H_6 \cdot [CH:CH]_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$ beschrieben werden, die das Triensystem an der gleichen Stelle wie die Eläostearinsäure enthält und sich von dieser nur durch die Ketogruppe unterscheidet²⁾. Diese CO-Gruppe bewirkt nach den bisherigen Untersuchungen eine derart starke Mobilisierung des Moleküls, besonders gegenüber molekularem Sauerstoff, daß die technische Verwertung des Oiticicaöls, dessen aktiver Hauptbestandteil die Licansäure als Glycerinester bildet, fast in Frage gestellt ist. Das nachgewiesene Vorkommen der Eläostearinsäure in dem genannten Pflanzenöl legt einen biogenetischen Zusammenhang zwischen beiden verwandten Säuren nahe. Durch analytische Untersuchung der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf den Licansäure-methylester mittels der früher beschriebenen Verfahren muß feststellbar sein, ob die Ketogruppe in den Autoxydationsvorgang aktiv eingreift, oder ob sie lediglich durch ihre Gegenwart das Triensystem aktiviert. Im ersten Fall sind im Vergleich mit dem Eläostearinsäureester verschiedenartige, im letzteren gleichartige Kurvenbilder zu erwarten.

Für konjugierte Triensysteme sieht die Theorie 12 verschiedene stereoisomere Formen voraus, von denen im Fall der Eläostearinsäure bisher 4, im Fall der Licansäure nur 2 bekannt sind, ohne daß ihr räumlicher Bau bisher überzeugend bewiesen wäre. Durch Licht, Wärme und geeignete Katalysatoren (z. B. Jod) wird jeweils die niedriger schmelzende, natürlich vorkommende α -Form in das höher schmelzende β -Isomere umgelagert. Da sich das kettenförmige Triensystem der α -Eläostearinsäure und anscheinend auch das der verwandten α -Licansäure, thermisch über die β -Form cyclisieren läßt, ist in Erwägung zu ziehen, ob der β -Form nicht eine pseudocyclische Raumstruktur zukommt, die sie zur Cyclisierung besonders geeignet erscheinen

ließe:  Die Kennzahlen, insbesondere die Mol.-Refraktion und

Exaltation wurden von C. P. A. Kappelmeier²⁾ am Methylester der vergleichsweise beständigeren β -Licansäure bei 20° im unterkühlten Zustand ermittelt. Für Autoxydationsversuche ist dieser bei Zimmertemperatur feste Ester ungeeignet.

¹⁾ Vergl. z. B. H. P. Kaufmann, J. Baltens u. S. Funke, *Fette u. Seifen* **45** 302 [1938].

²⁾ C. P. A. Kappelmeier, *Fettchem. Umschau* **42**, 145 [1935].

Aus Oiticaöl, für dessen freundliche Beschaffung ich Hrn. Dr. Kappelmeier zu Dank verpflichtet bin, wurde die α -Licansäure wie üblich durch Verseifen und Umlösen der freien Säure aus heißem Petroläther gewonnen und mittels heißen schwefelsäurehaltigen Methanols in den flüssigen, leicht beweglichen, blaß gelblichen, fast geruchlosen Methylester übergeführt. Dieser siedet ohne jede Änderung seiner Konstanten unter 20 mm bei 240° bis 242°, also erheblich höher als der α -Eläostearinsäure-methylester. Erst bei längerem Erhitzen auf 280° konnte schnelle Abnahme der Mol.-Refraktion verursacht durch beginnende Cyclisierung und gleichzeitig erfolgende Dimerisation festgestellt werden. Alle erwähnten Operationen wurden im Stickstoffstrom ausgeführt. Der Methylester ist nicht ganz so empfindlich als es die bisherigen Untersuchungsberichte befürchten ließen. Unter Stickstoff eingeschmolzen, ließ er sich ohne die geringste Veränderung bei 20° 4 Monate aufbewahren. Ebensovienig unterlag das Oiticaöl in Acetonlösung in völlig gefüllter, verkorkter Flasche im gleichen Zeitraum bei Sommertemperaturen einer Veränderung durch Sauerstoff oder Isomerisierung. Bei ungenügendem Luftabschluß entstandene Autoxydationsprodukte des Methylesters konnten leicht durch Verdünnen mit viel Petroläther, in dem sie unlöslich sind, entfernt werden, worauf der Ester nach erneuter Vakuumdestillation stets wieder seine ursprünglichen Kennzahlen zeigte. Natürlich muß die Einwirkung starken Tageslichtes über längere Zeiträume vermieden werden.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Kennzahlen des α -Licansäure-methylesters, zusammen mit den durch C. P. Kappelmeier²⁾ ermittelten Werten des β -Licansäure-methylesters und denjenigen des Eläostearinsäure-methylesters wieder:

	α -Eläostearinsäure- methylester $C_{19}H_{32}O_2$	α -Licansäure- methylester $C_{19}H_{30}O_2$	β -Licansäure- methylester $C_{19}H_{30}O_2$
Dichte	0.906 (15°)	0.952 (15°)	0.966 (20°)
Brechung	1.5080 (15°)	1.5127 (15°)	1.5139 (20°)
Mol.-Refraktion	Gef. 95.94	96.55	95.94
	Ber. 90.19	90.09	90.09
Exaltation	5.88	6.46	5.85

Durch wiederholte Bestimmungen ist zweifelsfrei festgestellt, daß die molare Exaltation des α -Licansäure-methylesters höher als die des α -Eläostearinsäureesters ist. Z. Tl. dürfte diese Abweichung durch die teilweise Enolisierung der Ketogruppe (s. u.) verursacht sein. Vielleicht ist sie auch z. Tl. der physikalische Ausdruck der größeren Reaktionsfähigkeit des Triensystems. Ob mit dem Übergang des α -Isomeren in die β -Form eine Absättigung verbunden ist, z. B. infolge Abnahme der Enolisierung der Ketogruppe oder einer energieärmeren sterischen Anordnung des Triensystems, oder ob mit der Bestimmung der Kennzahlen im unterkühlten Zustand eine Fehlerquelle verbunden ist, ist nicht feststellbar.

In der II. Mitteil.³⁾ wurde gezeigt, daß die Viscosität der Methylester sauerstoffaktiver Säuren bei gleicher Gesamtkettenlänge mit wachsender Zahl isolierter 1.4-Doppelbindungen fällt, mit wachsender Zahl konjugierter Doppelbindungen dagegen ansteigt. Die Viscosität des α -Lican-

³⁾ B. 75, 331 [1942].

säure-methylesters wurde bei 14⁰ zu 24.5 (Wasser = 1) ermittelt. Durch die Einführung der Ketogruppe ist also gegenüber der Viscosität 20.3 des α -Eläostearinsäure-methylesters nur eine geringe Steigerung festzustellen. Ebenso wie beim Eläostearinsäureester steigt auch beim Licansäureester die Viscosität bereits nach geringer Sauerstoffaufnahme sehr stark an als Zeichen

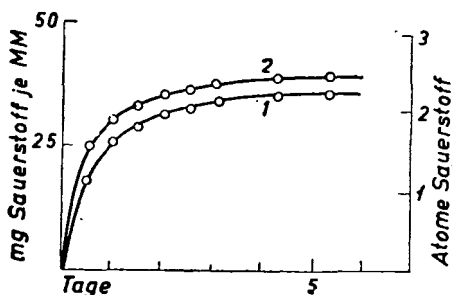


Abbildung 1. Gravimetr. Analyse d. Sauerstoffabsorption: Eläostearinsäure-methylester (Kurve 1) und Licansäure-methylester (Kurve 2).

den gleichen charakteristischen, völlig von den Estern mit isolierten Doppelbindungen abweichenden Verlauf der Autoxydationskurven und unterscheiden sich untereinander lediglich durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit und das etwas höhere Absorptionsmaximum des Licansäureesters. Nach Aufnahme von etwas weniger als 2.5 Atomen Sauerstoff kommt die gravimetrisch feststellbare Sauerstoffaufnahme völlig zum Stillstand. Der peroxydierte Ester ist eine äußerst viscose, mit einer geringen Menge von Nadelchen durchsetzte Masse.

Überaus deutlich tritt die autoxydative Übereinstimmung der beiden Ester in den Brechungs- und Dichtekurven der Abbild. 2 hervor, die, genau so wie in der IV. Mitteil.^{b)} beschrieben, im Mai bei 15⁰ aufgenommen wurden. Die Sauerstoffanlagerungen wurden wiederum in Atome Sauerstoff je Mol. Ester umgerechnet; auf diesen Zahlen wurden die zugehörigen Dichten und Brechungen als Ordinaten aufgetragen. Beide Kurvenpaare stimmen so völlig in ihrem Verlauf überein, daß es fast nur einer Parallelverschiebung bedarf, um beide zur Deckung zu bringen. Es kann also schon jetzt kaum noch ein Zweifel darüber bestehen, daß die Keto-

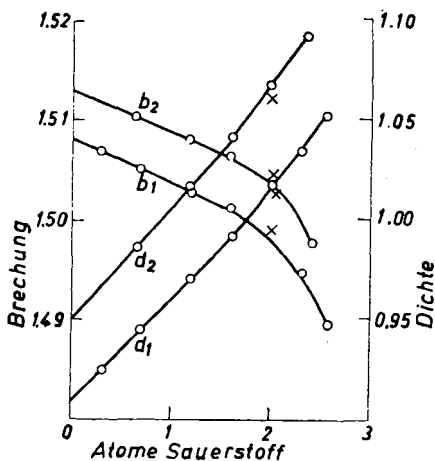


Abbildung 2. Refraktometr. Analyse der Autoxydation: Licansäure-methylester (b_2 = Brechung; d_2 = Dichte.), Eläostearinsäure-methylester (b_1 = Brechung; d_1 = Dichte.)

^{a)} B. 75, 203 [1942].

^{b)} B. 75, 925 [1942].

säure lediglich auflockert, ohne selbst in die Autoxydation aktiv einzugreifen. Aus den geradlinig verlaufenden Anfangsstücken der Refraktions- und Dichtekurven b_2 und d_2 lassen sich für das dimere Peroxyd $(C_{19}H_{30}O_5)_2$ (Mol.-Gew. 2×338) zeichnerisch folgende Werte extrapolieren, die in den Kurven der Abbild. 2 durch Kreuze bezeichnet sind: $d_{20} 1.060$; $n_D^{20} 1.5045$. Die gefundene Mol.-Refraktion beträgt also 2×94.42 . Unter der Voraussetzung, daß bei der Peroxydbildung jedes Mol. Sauerstoff eine Doppelbindung absättigt, und wenn man das Refraktionsäquivalent der Peroxydgruppe wie in der IV. Mitteil.⁶⁾ mit 4.0 ansetzt, so errechnet sich demgegenüber für $(C_{19}H_{30}O_5)_2$: $MR_D 2 \times 92.46$. Die molare Exaltation beträgt also 2×1.96 , während sie für das dimere Peroxyd des Eläostearinsäure-methylesters zu 2×1.76 gefunden wurde. Beide Werte stimmen genügend mit den molaren Exaltationen acyclischer Kohlenwasserstoffe mit 2 konjugierten Doppelbindungen überein (z. B. Hexadien-(2.4): Mol.- $EM_D + 1.76$; Heptadien-(2.4): Mol.- $EM_D + 1.98^6)$. Die Anlagerung des Sauerstoffs dürfte also in beiden Fällen überwiegend oder ganz in 1.2-Stellung stattgefunden haben und nicht in 1.4-Stellung, die jede Konjugation und damit auch Exaltation aufheben würde. Wie die starke Krümmung des späteren Kurventeils der Brechkungskurve b_2 zeigt, setzt auch beim Licansäureester bereits vor Vollendung der dimeren Monoperoxydstufe eine zweite umlagernd und absättigend wirkende Reaktion ein.

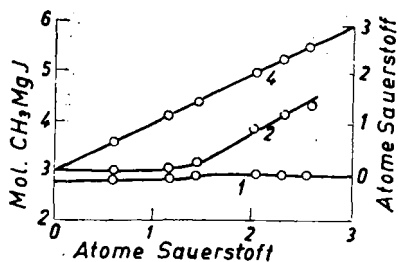
Sehr aufschlußreich ist wiederum die quantitative Verfolgung des Autoxydationsverlaufs des α -Licansäureesters mittels Grignard-Reagens, die genau wie bei den übrigen sauerstoffaktiven Methylestern vorgenommen wurde.

α -Licansäure-methylester $C_{19}H_{30}O_3$ (Mol.-Gew. 306).

Gesamttit: 2 ccm der Grignard-Lösung	76.5 ccm Methan
Aktiver Wasserstoff: 0.205 g Sbst.	2.4 ccm Methan
Restlösung	30.0 ccm Methan
Gef. OH = 0.16 Äquiv. CO = 2.93 Äquiv.	

Die Ketogruppe des frisch destillierten Esters ist also zu etwa 16% enolisiert. Keto- und Estergruppe werden durch das Reagens analytisch völlig erfaßt.

Ebenso wie die refraktometrische Analyse (Abbild. 2) beweist auch die Analyse des Autoxydationsverlaufs mittels $CH_3 \cdot MgJ$ bei dem Licansäureester völlige Übereinstimmung mit den entsprechenden Untersuchungen am α -Eläostearinsäureester*). Der 1. Kurventeil der Abbild. 3 zeigt, daß sich das dimere Monoperoxyd genau so wenig mit $CH_3 \cdot MgJ$ umsetzt, so daß die Analyse nur die Ester- und Ketogruppe samt dem geringen aktiven Wasserstoff durch Enolisierung erfaßt. Ein mono-



Abbild. 3. Licansäure-methylester: Analyse der Autoxydation mittels $CH_3 \cdot MgJ$.

* ⁶⁾ R. Kremann, Physikal. Eigenschaften u. chem. Konstitution, Verlag Th. Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1937, S. 74.

meres Äthylenperoxyd entsteht also nicht, vielmehr lagern sich 2 Sauerstoffmoleküle sofort zwischen 2 Estermoleküle unter Bildung eines Perdioxyan-Derivates. Bereits vor Vollendung dieser Reaktionsstufe setzt eine umlagernde Reaktion ein, die zum schnellen Anstieg der Kurve 2 des aktiven Wasserstoffs führt, so daß bereits nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff durch 1 Mol. der Anlagerungsverbindung $C_{19}H_{30}O_5$ 1 Mol. Methan entbunden wird, wogegen das aufgenommene 2. Sauerstoffatom analytisch nicht in Erscheinung tritt, also nur ein nichtreaktionsfähiger Oxydsauerstoff sein kann: Der Perdioxyanring muß sich in einen Dioxy-dioxyanring umgelagert haben. Der weitere Reaktionsverlauf ist von Sekundärreaktionen, verbunden mit Wasserabspaltung, überlagert, und daher nicht übersehbar, doch ist er zunächst durch weiteres Ansteigen des aktiven Wasserstoffs gekennzeichnet, ohne daß sich neugebildeter Ketosauerstoff durch das Grignard-Reagens mit Sicherheit nachweisen ließe. Die Analyse des Autoxydationsgeschehens mittels $CH_3 \cdot MgJ$ vermittelt also beim α -Licansäureester genau das gleiche Bild wie beim α -Eläostearinsäureester. Wenn man den Reaktionsbetrag der Ketogruppe in Abzug bringt, so stimmen die Kurvenbilder beider Ester in ihrem Verlauf fast völlig überein. Die beschriebenen Abwandlungen des Licansäureesters werden schematisch ebenfalls durch die Formelbilder Ib und VII der VI. Mitteil.*) wiedergegeben.

Als γ -Ketosäure $R \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2H$ müßte sich die Licansäure mittels Essigsäureanhydrids in ein krystallisierendes Acetyl-Derivat von Oxyllactonstruktur überführen lassen⁷⁾. Nach mehrstündigem Kochen der α -Licansäure mit Essigsäureanhydrid unter Stickstoff wurde ein nicht krystallisierendes, sodaunlösliches leicht bewegliches Reaktionsprodukt erhalten, das sich in heißen Laugen unter Rückbildung der festen Licansäure löste, sich im Vak. unzersetzt destillieren ließ und folgende Kennzahlen zeigte: $d_{20} 0.986$; $n_D^{20} 1.5352$. Bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf Glasplatten nahm es etwa 2.5 Sauerstoffatome je Mol. auf und ging in einen wasserklaren, völlig trocknen und sehr festen Film über. Durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids ist also statt des erwarteten Acetyl-Derivats, vielleicht durch Anhydridbildung, ein mehrfunktioneller Stoff entstanden.

Die gravimetrische, viscosimetrische und refraktometrische Analyse sowie die Einwirkung von Grignard-Reagens vermitteln übereinstimmend das gleiche Bild von der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf den Licansäuremethylester: Träger der Reaktion ist das konjugierte Triensystem, während die Ketogruppe ohne direkte Beteiligung lediglich sehr stark auflockernd und damit autoxydationsbeschleunigend wirkt. Der Reaktionsablauf entspricht in allen Teilen dem des Eläostearinsäureesters.

7) H. Meyer, Lehrbuch der organ.-chem. Methodik, 4. Aufl., Bd. I, S. 869.