

102. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, VIII. Mitteil.*): Einfluß der Verdünnung. Monomere 1.2- und 1.4-Addition von Sauerstoff an die konjugierten Doppelbindungssysteme der Eläostearin- und Ricinensäureester. Autoxydative Spaltung der Säureketten.

[Aus d. wissenschaftl. Privat-Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br. und Miltitz.]
(Eingegangen am 28. April 1943.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß sich der Eläostearinsäure-methylester im Gegensatz zu den Estern der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs sofort unter Ausbildung eines Perdioxydsystems dimerisiert. Zweifellos beruht die Verfilmung des Holzöls, das zu 75—85% aus dem Triglycerid der Eläostearinsäure besteht, auf dem gleichen Vorgang, wobei die Glycerinreste die einzelnen Perdioxydsysteme netzartig miteinander verknüpfen. Vorbedingung der geschilderten Reaktionsweise ist im Ausgangsester das Vorhandensein von Richtungskräften zwischen Eläostearinsäureketten, ein physikalischer Zustand, der als „örtliche Krystallisation“, „Schwarmingbildung“ oder „Cybotaxis“ bezeichnet wird²⁾. Während ohne Verdünnungsmittel jeweils aus 2 Sauerstoffmolekülen und 2 Eläostearinsäureketten ein dimeres Peroxyd entsteht, wobei in jeder dieser Ketten ein Diensystem intakt bleibt (vergl. S. 674 Gleichung 1), sollte steigende Verdünnung des Esters bzw. Glycerids durch Verringerung der Schwarmingbildung die Ausbildung monomerer Peroxyde aus jeweils einem Sauerstoffmolekül und einer Esterkette ermöglichen.

Für die Richtigkeit dieser Überlegung liefert die Autoxydation von Holzöl in Aceton ein anschauliches Beispiel. Die hochmolekulare stark vernetzte, filmbildende, unlösliche Perdioxydstufe scheidet sich aus der Acetonlösung aus, die unvernetzten, niedermolekularen Peroxyde bleiben in Lösung. Zur Beschleunigung der Sauerstoffabsorption, die mit zunehmender Verdünnung bei Zimmertemperatur immer träger verläuft, wurden Autoxydationskatalysatoren zugefügt. Wie unkatalysierte Parallelversuche zeigten, sind diese Beschleuniger ohne grundsätzlichen Einfluß auf die Versuchsergebnisse. Z. B. begann in einer 23-proz. Lösung von Holzöl in Aceton unter Sauerstoff bereits nach Aufnahme von 0.13 Sauerstoffatomen je Säurekette an der Oberfläche Ausbildung der festen gelartigen Perdioxydstufe des Triglycerids, die beim Schütteln stückig absank und sich dann schnell neu bildete. Diese Ausscheidung war nach Aufnahme von 8.4 Gewichtsprozent des Öls an Sauerstoff beendet, was bei einem 75-proz. Gehalt an Eläostearinsäure in Form von Triglycerid der Anlagerung von einem Sauerstoffmolekül an jede sauerstoffaktive Säurekette entspricht. Die Ausscheidung ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und bildet nach erschöpfender Extraktion löslicher Anteile mit Aceton im Soxhlet-Apparat trocken eine zusammendrückbare schwammartige Masse. Mit abnehmendem Holzölgehalt der Autoxydationslösung nimmt die prozentuale Menge der Ausscheidung, bezogen auf angewendetes Holzöl, ab. Die Tafel 1 gibt die Versuchsergebnisse umgerechnet auf jeweils 100 g Gesamtlösung wieder:

*) VII. Mitteil.: B. **75**, 1373 [1942].

¹⁾ B. **75**, 1172 [1942].

²⁾ H. A. Stuart, Physik. Ztschr. **38**, 1027 [1937]; G. W. Stewart, Trans. Faraday Soc. **33**, 238 [1937].

Tafel 1.

Konzentrationsabhängigkeit der unlöslichen Phase der Holzölautoxydation.

	Holzöl in g	Aceton in g	Hochpolymeres Peroxyd	
			a) Menge in g	b) Ausbeute in % des angew. Holzöls
a)	9	91	0,9	10
b)	13	87	3,5	27
c)	23	77	14,0	60
d)	30	70	21,0	70

Die Entstehung der hochpolymeren Peroxydphase ist also, wie die letzte Spalte der Tafel zeigt, außerordentlich konzentrationsabhängig. Die Ausscheidung des unlöslichen festen Körpers hoher Dichte (d_{20} 1.106 nach dem Schwebeverfahren) dürfte die Ursache der lästigen „Eisblumenbildung“ bei der Holzöltrocknung sein. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Autoxydation des Holzöls beweist, daß in unverdünntem Zustand durch intermolekulare Peroxydbrücken dimere Peroxyde entstehen, daß aber mit fortschreitender Verdünnung die Peroxydbildung zunehmend monomer ohne Molekülvergrößerung erfolgt.

Die chemische und physikalische Aufklärung der Konzentrationsbedingtheit des Autoxydationsverlaufs konnte durch Untersuchung der Sauerstoffeinwirkung auf den Eläostearinsäure-methylester in Acetonlösung erbracht werden. Auch hier wurden, da die Absorptiongeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung stark abnahm, Autoxydationsbeschleuniger zugesetzt, und zwar Sikkative und reversible Persäurekatalysatoren.

Im Verlauf der zahlreichen Versuchsreihen, deren Beginn bereits mehrere Jahre zurückliegt, wurde auch die unverdünnte und verdünnte, die unkatalysierte und katalytisch beschleunigte Autoxydation von Dienketonen eingehend untersucht, und zwar die des Heptadienons oder Crotylidenacetons, des Methylheptadienons und des Citrylidenacetons oder Pseudojonons. Vor kurzem benutzten H. Albers und W. Schmidt³⁾ das erste der genannten Ketone als Modellsubstanz zum Studium der Primärvorgänge der Autoxydation. Wir halten diese Wahl nach unsern eigenen Erfahrungen für nicht sehr glücklich, da sich bereits bei Zimmertemperatur, ohne Verdünnungsmittel und Katalysatoren im ersten Reaktionsstadium 3 Vorgänge überlagern und dadurch eine quantitative Auswertung, insbesondere von Molekulargewichtsbestimmungen, erschweren, wenn nicht unmöglich machen: 1) polymerisierende Peroxydbildung, 2) Oxydation des Ausgangsketons durch neuentstandenen peroxydischen Sauerstoff zu einer monomeren Ketoxydo-Verbindung und 3) Aufspaltung zu aldehydischen Bruchstücken. Das Ketoxyd (2) entstand in so erheblichem Maße, daß es nicht vernachlässigt werden kann. Die noch nicht völlig abgeschlossenen Untersuchungen sollen aufklären, ob das Ketoxyd eine 1,2-, oder eine 1,4-Oxydbrücke trägt.

Als $\frac{1}{10}$ Mol Eläostearinsäure-methylester in der 10-fachen Acetonmenge in Gegenwart der obengenannten Katalysatoren und so viel Wasser, daß die Lösung homogen blieb, geschüttelt wurden, betrug die

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 162, 91 [1943].

endgültige Absorption nach 4 Tagen etwa 2.5 Atome Sauerstoff je Mol. Ester. In absolut wasserfreier Lösung fand keine nennenswerte Autoxydation statt. Nach Aufnahme verschiedengroßer Sauerstoffmengen wurden die Reaktionslösungen ohne weitere Behandlung erschöpfend in Gegenwart von Palladiumkohle hydriert. Alle Werte des Sauerstoff- und Wasserstoffverbrauchs der Tafel 2 sind reduzierte, auf ein Mol Ester umgerechnete Zahlen:

Tafel 2.

	Sauerstoff in ccm	Wasserstoff in ccm	Gesamtverbrauch ($O_2 + H_2$)	
			a) Liter	b) Äquivalente
1)	18 500	49 000	67 500	3.02
2)	23 000	46 000	69 000	3.09
3)	30 000	36 000	66 000	2.94
4)	34 000	32 000	66 000	2.94

Die Gesamtaufnahme von Sauerstoff + Wasserstoff entsprach also stets scheinbar der völligen Absättigung des Triensystems der Eläostearinsäure. Unveränderter Ausgangsester wurde nach der Hydrierung als Stearinsäureester ausgeschieden, so daß aus dessen Gewicht die Menge des tatsächlich autoxydierten Esters errechnet werden konnte. So ergab sich, daß in der ersten Autoxydationsphase 2 Atome Sauerstoff je Estermolekül verbraucht wurden (siehe Beispiel im Versuchssteil). Im Autoxydationsprodukt war je Mol. aufgenommenen Sauerstoffs mehr als 1 aktiver Wasserstoff nachweisbar.

Der nicht hydrierte autoxydierte Eläostearinsäure-methylester zersetzte und polymerisierte sich bei der Vakuumdestillation größtenteils unter Wasserabspaltung. Im Destillat waren Aldehyde und in größerer Menge der Methylester der Azelinaldehydsäure nachweisbar.

Aus dem hydrierten autoxydierten Ester konnten durch Vakuumdestillation bzw. fraktionierte Krystallisation folgende Verbindungen herausgearbeitet werden: 1) niedere Aldehyde, 2) der Methylester der Azelinaldehydsäure, 3) ein Glykol $C_{19}H_{38}O_4$ vom Schmp. 65° , das nach seinem Verhalten gegen Bleitetraacetat kein α -Glykol war, 4) in geringerer Menge ein bisher noch nicht näher untersuchter Ester $C_{19}H_{36}O_4$ vom Schmp. 30° , 5) eine sodalösliche gesättigte Verbindung $C_{19}H_{32}O_8$ mit 2 aktiven Wasserstoffatomen, die titrimetrisch 2, bei heißer Verseifung 3 Äquivalente Lauge verbrauchte und zweifellos ein recht beständiges Peroxyd ist. Eine analoge Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung wurde bei der Autoxydation des Linolensäure-methylesters unter den gleichen Bedingungen erhalten. Die wichtigsten und mengenmäßig überwiegenden Produkte sind der Methylester des Halb-aldehydes (2) und das Glykol $C_{19}H_{38}O_4$ (3).

Der Methylester der Azelinaldehydsäure $C_{10}H_{18}O_3$ kann nur aus einem monomeren 1.2-Peroxyd bzw. aus einem entsprechenden peroxydischen Anlagerungsprodukt des Katalysators an den Eläostearinsäureester durch Sprengung der Kohlenstoffkette entstanden sein. Diese Reaktionsphase zeigt also eine gewisse Analogie zur Ozonspaltung von Olefinen, tritt aber, wie später gezeigt werden wird, nur an besonders aktiven Doppelbindungssystemen ein. Sikkative sind als Autoxydationskatalysatoren nur in geringem Maße zu dieser Spaltung der Esterkohlenstoffkette befähigt, wogegen rever-

sible Persäuren den Methylester des Halbaldehyds in einer Ausbeute bis zu 20% erzeugten. Zweifellos beruht die besondere Wirksamkeit letztgenannter Beschleuniger darauf, daß sie eine zusätzliche Polarisierung und Belastung der peroxydischen Sauerstoffatome bewirken, so daß die anstehende C—C-Bindung bis zum Zerreißen geschwächt wird:



Der chemische Bau des Glykolesters³⁾ C₁₉H₃₈O₄ konnte auf folgendem Wege geklärt werden: Als der Methylester der Ricinensäure, die neben wenig Linolsäure bei der thermischen Dehydratation der Ricinolsäure aus Ricinusöl im Vak. erhalten wird, genau auf die gleiche Art in Acetonlösung mit Sauerstoff behandelt wurde, fand in 3—4 Tagen Aufnahme von etwas über 2 Atomen Sauerstoff statt. Das Autoxydationsprodukt des Ricinensäureesters verhielt sich genau so wie dasjenige des Eläostearinsäureesters. Bei der Vakuumdestillation ging ebenfalls unter Zersetzung und Polymerisation der Methylester der Azelinaldehydsäure neben niedrigen Aldehyden über. Aus den hydrierten Produkten der unvollständigen Autoxydation konnten neben Stearinsäure-methylester durch fraktionierte Krystallisation und durch Vakuumdestillation in sehr reichlicher Menge der Methylester der Azelinaldehydsäure und das gleiche Glykol C₁₉H₃₈O₄ herausgearbeitet werden. Dieser Glykolester wurde nach langandauerndem Erwärmen mit Bleitetraacetat ebenfalls unverändert zurückgewonnen und war mit dem entsprechenden Glykol aus dem autoxydierten und hydrierten Eläostearinsäureester identisch. Da ihre beiden Oxygruppen nicht zueinander in 1.2-Stellung stehen, kann nur das 1.4-Glykol des β , λ -Dioxystearinsäure-methylesters, C₆H₁₃.CH(OH).CH₂.CH₂.CH(OH).[CH₂]₇.CO₂.CH₃, vorliegen.

Damit erhalten wir von der Autoxydation des Eläostearinsäureesters folgendes Gesamtbild:

1) Ohne Verdünnungsmittel erfolgt die Sauerstoff-Anlagerung ausschließlich dimerisierend zwischen je 2 durch zwischenmolekulare Kräfte ausgerichteten Esterketten unter Ausbildung von Perdioxyanringen.

2) Mit zunehmender Verdünnung wird die Ausrichtung (Cybotaxis) der Moleküle vermindert, weshalb sich nun in wachsendem Maße ein Sauerstoffmolekül ohne Molekülvervielfachung an ein einziges Estermolekül, und zwar sowohl in 1.2-Stellung (2a) als auch in 1.4-Stellung (2b) addiert.

3) Das peroxydische 1.4-Additionsprodukt lagert sich in ein 1.4-Dienol um, das durch Hydrierung in das entsprechende 1.4-Glykol übergeführt wird.

4) Die Kohlenstoffkette des monomeren peroxydischen 1.2-Sauerstoff-Additionsproduktes wird unter der zusätzlichen Einwirkung von Katalysatoren in aldehydische Bruchstücke gespalten.

Die Autoxydation des Ricinensäureesters erfolgt nach demselben Schema, so daß auf eine gesonderte Darstellung verzichtet werden kann.

Bleitetraacetat auch bei langem Erwärmen in Eisessiglösung nicht gespalten wurde.

$C_{19}H_{36}O_4$. Ber. C 69.1, H 11.5. Gef. C 69.1, H 11.8.

Aus den Mutterlaugen schied sich in geringer Menge eine leicht lösliche Verbindung $C_{19}H_{36}O_4$, anscheinend ein gesättigter Oxyketoester aus, der noch nicht näher untersucht wurde.

$C_{19}H_{36}O_4$. Ber. C 69.5, H 11.0. Gef. C 69.6, H 11.1.

Methylester der Azelinaldehydsäure $C_{10}H_{18}O_3$: Bei der Vakuumdestillation des hydrierten, von Stearinsäureester befreiten Autoxydationsproduktes bei 15 mm wurden neben einem aldehydhaltigen Vorlauf 2 Hauptfraktionen erhalten: 1) bei 135—155°, 2) bei 240—265°. Fraktion 1 lieferte nach wiederholtem Fraktionieren in N_2 reinen Methylester der Azelinaldehydsäure. Sie zeigte die typischen Aldehydreaktionen, rötete Fuchsin-schweflige Säure, reduzierte ammoniakal. Silberlösung unter Spiegelbildung setzte sich mit konz. Natriumbisulfatlösung zu einem festen, schwerlöslichen Addukt um, das leicht spaltbar war und zur Reindarstellung des Aldehydsäureesters diente. Sdp.₂₀ 145—147°. d_{15} 0.977.

Methoxyl-Bestimmung (Zeisel): 0.150 g Sbst.: 0.184 g AgJ.

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. Äquiv.-Gew. 186. Gef. Äquiv.-Gew. 192.

Semicarbazon: Leichtlösliche Krystalle aus wenig Methanol und Äther, Schmp. 107—108°

$C_{11}H_{21}O_3N_3$. Ber. C 54.7, H 8.7. Gef. C 54.3, H 8.6.

Die bei 0° erstarrende Fraktion 2 bestand fast völlig aus dem gesättigten Glykolester vom Schmp. 65°.

Peroxyd $C_{19}H_{32}O_8$: Aus dem bräunlichen Sodauszug des autoxydierten Eläostearinsäure-methylesters schied sich beim Ansäuern ein etwas viscoses Produkt aus (d_{15} 1.095).

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. C 58.8, H 8.2. Gef. C 58.6, H 8.6.

Methoxyl-Bestimmung (Zeisel): 0.149 g Sbst.: 0.1045 g AgJ.

$C_{19}H_{32}O_8$. Ber. Äquiv.-Gew. 388. Gef. Äquiv.-Gew. 372.

Titration: 0.587 g Sbst. verbr. 26 ccm n_{10} -KOH (Phenolphthalein).

$\frac{C_{19}H_{32}O_8}{2}$. Ber. Äquiv.-Gew. 194. Gef. Äquiv.-Gew. 203.

Verseifung: 1.091 g Sbst. verbr. 8.6 ccm n -KOH (Phenolphthalein).

$\frac{C_{19}H_{32}O_8}{3}$. Ber. Äquiv.-Gew. 127.3. Gef. Äquiv.-Gew. 127.6.

Autoxydation des Ricinensäure-methylesters:

Die Autoxydation und Hydrierung dieses Esters erfolgte genau so wie beim Eläostearinsäureester beschrieben, die Ergebnisse waren völlig entsprechende. Durch fraktionierte Krystallisation und Vakuumdestillation des autoxydierten, hydrierten Esters wurden erhalten: 1) der Methylester der Azelinaldehydsäure, der wie oben beschrieben charakterisiert wurde, dessen leicht lösliches Semicarbazon bei 106° und im Gemisch mit dem entsprechenden Semicarbazon aus dem Eläostearinsäureester bei der gleichen Temp. schmolz, und 2) das Glykol $C_{19}H_{38}O_4$, das bei 63.5° und im Gemisch mit dem entsprechenden Glykol aus dem autoxydierten hydrierten Eläostearinsäureester bei 64.5° schmolz.