

das Halogenatom wie in den Ketoformen der hier untersuchten Verbindungen unmittelbar mit demjenigen Kohlenstoffatom verbunden ist, welches das dissoziierbare Proton trägt, und in dessen Enolform eine leicht polarisierbare Doppelbindung das halogensubstituierte und das hydroxyltragende Kohlenstoffatom voneinander trennt. Obwohl die halogenierten Enolbetainiumchloride zufolge der gemeinsamen acidifizierenden Wirkung des Halogenatoms und der Ammoniumgruppe in Lösung vollständig in halogeniertes Enolbetain und Chlorwasserstoff gespalten zu sein scheinen, sind sie doch, wie die unten beschriebenen Versuche erweisen, in festem Zustand gut kristallisierende und beständige Verbindungen.

1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-4-brom-piperidiniumchlorid: Bromiertes Enolbetain wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuß verd. Salzsäure versetzt, bei Zimmertemp. im Vakuumexsiccator (10 mm) über festem NaOH zur Trockne verdunstet und zwei Tage über BaO im Vak. (1 mm) stehengelassen. Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit stark saurem Geschmack. Bei 170° tritt Gelbfärbung ein, bei 202—205° Schmelzen unter vollständigem Zerfall.

61.3 mg verbr. 2.42 ccm 0.0993-n. NaOH. — Ber. Äquiv.-Gew. 256.5. Gef. Äquiv.-Gew. 255.4

1.1-Dimethyl-3.5-dioxo-4-jod-piperidiniumchlorid: Aus jodiertem Enolbetain wie vorstehend. Farblose, glänzende, in Wasser lösliche Nadeln mit stark saurem Geschmack. Bei 110° tritt Gelbfärbung ein, bei etwa 170° Schmelzen unter vollständigem Zerfall.

291.9 mg verbr. 9.75 ccm 0.0993-n. NaOH. — Ber. Äquiv.-Gew. 303.5. Gef. Äquiv.-Gew. 301.5.

Die benutzten Enolbetainpräparate waren nach einem früher beschriebenen Verfahren⁶⁾ dargestellt und wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Das Glykokollbetainiumchlorid war ein Präparat für medizinische Zwecke. Es wurde mehrere Male aus Äthanol-Wasser umkrystallisiert und seine Reinheit durch Titrierung mit Natronlauge kontrolliert.

Hrn. Professor N. J. Toivonen, der mir Arbeitsplatz, Gerät und Material zur Verfügung gestellt und dadurch diese Arbeit ermöglicht hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

16. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, IX. Mittell.*): Über die Umsetzung der Peroxyde mit Bleitetraacetat und mit Hydroxylamin.

(Aus d. Privatlaborat. Dr. W. Treibs, Freiburg und Miltitz.)
(Eingegangen am 17. Dezember 1943.)

Die Frage, ob bei der Autoxydation der sauerstoffaktiven Säuren bzw. ihrer Alkylester Hydroperoxyde oder Äthylenperoxyde entstehen, ist noch nicht restlos geklärt. Die refraktometrische Untersuchung des Autoxydationsverlaufs der Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure¹⁾ ergab beim Übergang in das Monoperoxydstadium nur geringe Absättigung des Ungesättigtheitsgrades, weshalb K. Täufel²⁾ erneut die Bildung von

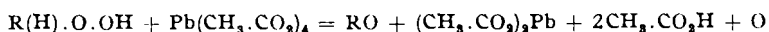
*) VIII. Mittell.: B. 76, 1164 [1942].

1) B. 76, 331 [1942].

2) *Fette u. Seifen* 50, 387 [1943].

Hydroperoxyden entsprechend der Formulierung von A. Rieche³⁾ zur Diskussion stellte, für die sich auch E. H. Farmer und D. A. Sutton⁴⁾ ausgesprochen haben. Nun ist der schwache Punkt obiger refraktometrischer Versuchsreihen die Dichtebestimmung winziger, äußerst zäher Substanzen, wie sie bei der Sauerstoffbehandlung dünner Flüssigkeitsfilme anfallen. Infolge unmerkbarer Gaseinschlüsse könnten zu niedrige Dichtewerte und damit zu hohe Molrefraktionen vorgetäuscht werden. Andererseits führt die Behandlung größerer Estermengen mit Sauerstoff in der Schüttelente oder indem man das Gas hindurchperlen läßt, wie später noch gezeigt werden wird, zu wesentlich anderen Ergebnissen und Reaktionskörpern als die Autoxydation dünner Ölfilme, so daß diese bequemere Gewinnungsart größerer Mengen von Autoxydationsprodukten für die Bestimmung der Molrefraktionen der Peroxyde ausscheidet.

Zusätzliches Material für die Entscheidung der genannten grundlegenden Frage erbringt die Einwirkung von Bleitetraacetat auf die Peroxyde. Nach Criegee⁵⁾ setzt sich dieses Reagens mit Hydroperoxyden, z. B. Tetralin-, Menthen-, Cyclohexenhydroperoxyd, zu Ketonen und volumetrisch bestimmbarem Sauerstoff um, und zwar wird je Mol. Hydroperoxyd 1 Atom bzw. $\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff entbunden. Mit Peroxyden, die die Gruppierung .O.OH nicht besitzen, reagiert es dagegen nicht:



Je ein M.M. der verschiedenen Ester wurde wie üblich auf Glasplatten bei 15° verschieden stark der Einwirkung von Luftsauerstoff unterworfen, dann in einem Gabelrohr, wie es für die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewittinoff gebräuchlich ist, das an ein Lungesches Nitrometer angeschlossen war, mit einer Eisessiglösung von überschüssigem Blei tetraacetat umgesetzt. Linolensäuremethylester, der nicht mehr als 1.5 Atome Sauerstoff je Mol. aufgenommen hatte, entwickelte hierbei noch keinerlei Sauerstoff. Hatte dagegen eine Absorption von 2 Atomen stattgefunden, so wurden 0.1 Mol., bei 3 Atomen 0.18 Mol. Sauerstoff entwickelt. Genau so verhielten sich die Methylester der Linol-, Hexaen- und Eläostearinsäure. Aus diesen Ergebnissen kann mit aller Bestimmtheit gefolgert werden, daß die Einwirkung von Sauerstoff auf die Ester der sauerstoffaktiven Säuren nicht an einer reaktionsfähigen Methylengruppe unter Bildung von Hydroperoxyden erfolgt, daß vielmehr Äthylenperoxyde entstehen. Erst in späteren Stadien der Autoxydation scheinen Hydroperoxyde aufzutreten.

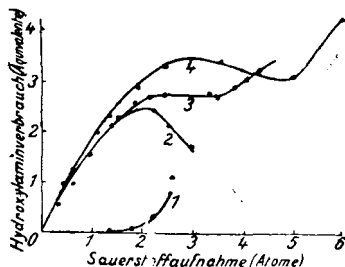
Gegenüber freiem n_{10} -methylalkohol. Hydroxylamin zeigte sich wiederum der charakteristische Unterschied zwischen den Monoperoxyden des Eläostearinsäureesters und den Estern der 3 übrigen sauerstoffaktiven Säuren. Das Reagens wurde entweder aus in wenig Wasser gelöstem Hydroxylaminhydrochlorid und der genau äquivalenten Menge Natriumalkoholat oder durch Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf Bariumcarbonat gewonnen und mit der notwendigen Menge Methanol verdünnt. Die Umsetzung der wie üblich auf Glasplatten verschieden stark autoxydierten Ester (je ein M.M.)

³⁾ Die Bedeutung der organ. Peroxyde für die chem. Wissensch. u. Technik (Enke, Stuttgart 1936).

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1948, 119, 122.

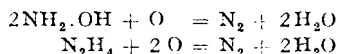
⁵⁾ R. Criegee, H. Pütz u. H. Flygare, B. 72, 1801 [1939].

mit Hydroxylamin war bei Zimmertemp. nach 15- bis 18-stdg. Stehenlassen beendet, weshalb die Rücktitration mit $n/10$ -Schwefelsäure, mit Methylorange oder Bromphenolblau als Indicator, erst nach 24 Stdn. vorgenommen wurde. Die Abbild. gibt die Verbrauchskurven wieder, wobei die Sauerstoffaufnahme in Atome, der Hydroxylaminverbrauch in Äquivalente je Mol. Ester umgerechnet sind. Die Perdioxystufe⁶⁾ des Eläostearinsäureesters reagierte überhaupt nicht mit Hydroxylamin, sondern erst der über die Monoperoxydstufe hinaus oxydierte Ester (Abbild., Kurve 1). Dagegen stieg der Hydroxylaminverbrauch bei den Estern der Linol-, Linolen- und Hexaensäure völlig gleichartig und geradlinig an und betrug bei Erreichen der Monoperoxydstufe etwa 2.5 Äquivalente. Während die Kurve beim Linolsäureester (Kurve 2) dann stetig abfiel, fand beim Linolensäureester (Kurve 3) bis zur Gesamtabsorption von etwa 3 Sauerstoffatomen kein weiterer Mehrverbrauch an Hydroxylamin statt. Erst im letzten Reaktionsteil erfolgte ein erneuter Kurvenanstieg. Der Autoxydationsvorgang des Linolensäureesters ist also deutlich in drei Abschnitte gegliedert. Ganz ähnlich ist auch die Hydroxylaminverbrauchskurve des autoxydierten Lebertranhexaensäureesters (Kurve 4) in 3 deutliche Abschnitte gegliedert.



Abbild. Umsatz der autoxydierten Ester mit Hydroxylamin. Methylester der 1) Eläostearin-, 2) Linol-, 3) Linolen- und 4) Lebertranhexaensäure.

Der Gesamtverbrauch an Hydroxylamin ist eine komplexe Größe und wird durch Absättigung, Oximbildung und Oxydation zu Stickstoff verursacht. Stickstoffentbindung ist bei den Estern der Linol-, Linolen- und Hexaensäure bereits im allerersten Autoxydationsteil sowohl bei der Umsetzung mit freiem Hydroxylamin, wie Hydrazin feststellbar, doch wird in letzterem Falle nur halb soviel Stickstoff entwickelt wie in ersterem:



Gleich zu Beginn der Autoxydation entsteht also bei allen drei Estern, nicht aber beim Eläostearinsäureester, ein Primärperoxyd von stark oxydierender Wirkung, das aber nur bis zu etwa 0.4 Mol. angereichert wird, um sich dann in das stabilere Äthylenperoxyd umzulagern. Bereits in einer früheren Mitteilung⁷⁾ war aus dem von Beginn der Autoxydation an bei niedriger Umsetzungstemperatur mit CH_3MgJ feststellbaren aktiven Wasserstoff auf das Vorliegen einer besonders aktiven peroxydischen Vorstufe geschlossen worden.

⁶⁾ B. 75, 1173 [1942].

⁷⁾ B. 75, 1175, 1177 [1942].