

CHROM. 7339

## Note

### Zusammensetzung des Hydroperoxydgemisches des oxydierten Ölsäuremethylesters in Abhängigkeit von der Oxydationstemperatur

M. V. PIRETTI, P. CAPELLA und G. BONAGA

Istituto di Industrie Agrarie dell'Università di Bologna, 40100 Bologna (Italien)

(Eingegangen am 12. November 1973)

Im Istituto di Industrie Agrarie der Universität Bologna ist in den letzten Jahren eine Methode entwickelt worden, mit der es möglich ist, die Konstitution der Komponenten des Gemisches der Ölsäuremethylesterhydroperoxyde zu bestimmen<sup>1-5</sup>.

Diese Methode und die bei verschiedenen Oxydationstemperaturen erhaltenen Ergebnisse werden hier kurz beschrieben. Jeweils 15 g Ölsäuremethylester (Reinheit  $\geq 98\%$ ) wurden in einem 50-ml Glaskolben bei 80°, 40° und 20° durch Einblasen von Luft oxydiert. Bei Erreichen einer Peroxydzahl von 1000 wurde die Oxydation abgebrochen. Die Trennung der Oxydationsprodukte wurde mit Säulenchromatographie auf desaktivierter Kieselsäure (5% Wasser) unter folgenden Bedingungen ausgeführt<sup>1</sup>. 30 g Kieselsäure wurden im Elutionsmittel (Hexan-Diäthyläther-Methanol, 94:5:1) aufgeschlämmt und in eine Glassäule (30 × 300 mm) gegeben. Nachdem die Kieselsäure sich gesetzt hatte, und nach einem Durchlauf von 100 ml Elutionsmittel, wurde 1 g des Oxydationsgemisches auf die Säule gegeben und eluiert.

Die Fraktionen wurden mit einem Fraktionssammler gesammelt und im Intervall von jeweils zehn Fraktionen dünnenschichtchromatographisch (DC) kontrolliert. So konnte in einem Intervall ein Gemisch eluiert werden, das nur Ölsäuremethylesterhydroperoxyde enthielt (Ausbeute: 60-70% des Gesamthydroperoxydgehalts).

Die Reinheit des Hydroperoxydgemisches wurde nach dem Abdampfen der Lösungsmittel mit DC und durch Bestimmung der Peroxydzahl kontrolliert: sie war immer  $\geq 98\%$ .

Die Zusammensetzung des Hydroperoxydgemisches aus *cis*- und *trans*-Isomeren wurde mit verschiedenen Methoden bestimmt<sup>3</sup>.

## EXPERIMENTELLES

### Untersuchung der IR-Spektren

Wenn die Annahme gültig ist, dass die in Allylstellung gebundene -OOH-Gruppe die IR-Absorption der *trans*-Doppelbindung bei 10.33  $\mu\text{m}$  nicht beeinflusst, dann ist es möglich, den Gehalt an *trans*-Isomeren zu bestimmen aus dem Vergleich des molaren Extinktionskoeffizienten des Ölsäuremethylesterhydroperoxydgemisches mit dem des Elaidinsäuremethylesters (unter gleichen Bedingungen gemessen). Auf

diese Weise wurde festgestellt, dass das Gemisch der Ölsäuremethylesterhydroperoxyde die folgende Zusammensetzung hat:

- 76.5%-*trans*-Isomere und 23.5%-*cis*-Isomere (bei 80 °)
- 71.6%-*trans*-Isomere und 28.4%-*cis*-Isomere (bei 40 °)
- 67.2%-*trans*-Isomere und 32.8%-*cis*-Isomere (bei 20 °)

### Gaschromatographische Untersuchung

Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Hydroperoxyde wurden mit  $\text{SnCl}_2$  zu Oxyoctadecensäuremethylestern reduziert<sup>3</sup>, und die Reduktionsprodukte wurden direkt gaschromatographisch (GC) untersucht.

In den Chromatogrammen sind jeweils zwei Peaks sichtbar, deren Flächenverhältnisse den Zahlen der IR-Messungen entsprechen (s. Tabelle I).

Dies deutete darauf hin, dass die beiden Peaks den *trans*- und *cis*-Verbindungen zuzuordnen sind.

TABELLE I

### FLÄCHENVERHÄLTNIS DER GC-PEAKS

Glassäule, 200 × 4 mm, mit 1% SE-30 auf Gas-Chrom P, 100-120 mesh, bei 200 °; Injectortemperatur, 250 °; Trägergas, Stickstoff, 30 ml/min.

Temperatur (°C)	Flächenverhältnis (%)	
	Peak 1	Peak 2
80	76.6	23.4
40	70.8	29.2
20	66.6	33.4

### Dünnschichtchromatographische Trennung

Die bei der Reduktion der Hydroperoxyde erhaltenen Gemische von Oxyoctadecensäuremethylestern wurden mit Hilfe präparativer DC auf Kieselgel-Kieselguhr (1:1) (mit 25% Silbernitrat modifiziert) aufgetrennt. Das Lösungsmittel war Benzol-Diäthyläther (8:2); Entwicklung durch UV-Licht nach Absprühen mit 0.2% äthanolischer Lösung von 2,7-Dichlorfluorescein<sup>3</sup>.

Bei jeder Probe erhielt man zwei Fraktionen, von denen die mehr laufende  $F_1$  bei 10.33  $\mu\text{m}$  absorbiert, während die andere  $F_2$  keine Absorption zeigt. Dies bedeutet, dass die  $F_1$ -Fraktionen die *trans*-Isomeren und die  $F_2$ -Fraktionen die *cis*-Isomeren enthalten.

Die  $F_1$ - und  $F_2$ -Fraktionen jeder Probe wurden GC untersucht. In den Chromatogrammen ist jeweils nur ein Peak sichtbar, der aufgrund der Retentionszeit mit dem  $P_1$ - bzw.  $P_2$ -Peak der Chromatogramme der Reduktionsgemische übereinstimmt<sup>3</sup>.

Die Mengenverhältnisse der  $F_1$ -Fraktionen zu den  $F_2$ -Fraktionen jeder Probe (mit Ölsäuremethylester als internen Standard bestimmt)<sup>3</sup> sind mit den bei der IR- und GC-Untersuchung gefundenen Werten im Einklang. Das zeigt, dass die  $P_1$ - und  $P_2$ -Peaks der Gaschromatogramme der Reduktionsprodukte den *trans*- bzw. *cis*-Isomeren entsprechen und bestätigt die Annahme, dass die Allyl-OOH-Gruppe die *trans*-Doppelbindungsabsorption bei 10.33  $\mu\text{m}$  nicht beeinflusst.

Die graphische Darstellung der bei den GC-Untersuchungen gefundenen

Prozentgehalte von *trans*- und *cis*-Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, dass die Werte jeweils auf einer Geraden liegen. Für die Geraden gilt die Gleichung  $y = bx + a$  ( $y = \%$ -Gehalt;  $x = \text{Oxydationstemperatur}$ ), wobei für die *trans*-Verbindungen gilt  $b = +0.16$  und  $a = +63.7$  und für die *cis*-Verbindungen  $b = -0.16$  und  $a = +36.3$ .

### Massenspektrometrische Bestimmung

Die  $F_1$ - bzw.  $F_2$ -Fraktionen jeder Probe wurden in die Trimethylsilyl (TMS)-Derivate umgewandelt<sup>4</sup> und mit GC-Massenspektrometrie (MS) untersucht.

In jedem Fall treten bei beiden Massenspektren vier Hauptpeaks bei  $m/e$  227, 241, 271 und 285 auf, die durch die in Fig. 1 gegebenen Zerfallsmechanismen entstehen können<sup>4</sup>. Das beweist, dass die  $F_1$ -*trans*- bzw.  $F_2$ -*cis*-Fraktionen vier Stellungsisomere enthalten, die in 8-, 9-, 10- und 11-Stellung die Hydroxylgruppe gebunden haben. Außerdem ist es gleichzeitig möglich, die Stellung der Doppelbindung festzustellen, da die  $\alpha$ -Spaltung an der der Doppelbindung gegenüberliegenden Molekülseite erfolgt.

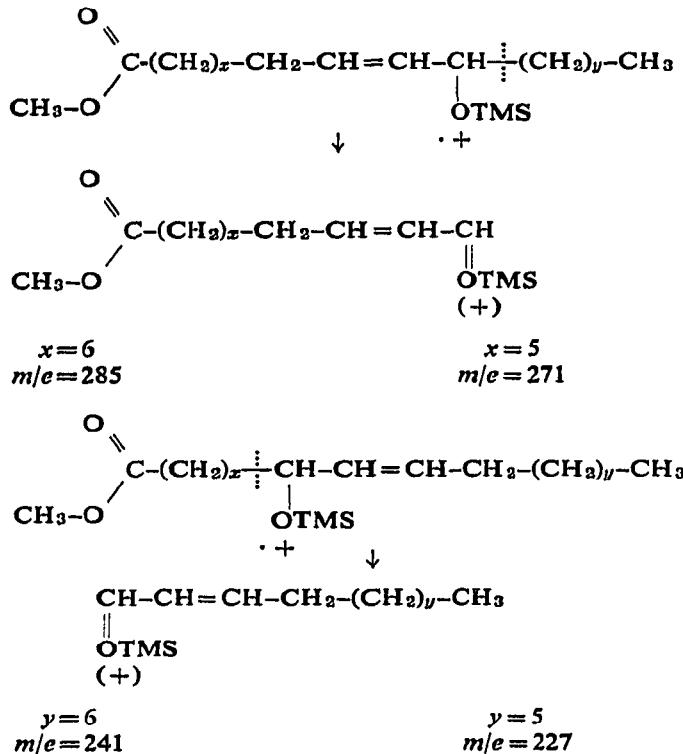


Fig. 1. Zerfallmechanismus der TMS-Derivate der Allyloxyoctadecensäuremethylester.

Daraus kann man den Schluss ziehen, dass die in den  $F_1$ -*trans*- und  $F_2$ -*cis*-Fraktionen enthaltenen vier Isomere die folgende Konstitution haben:

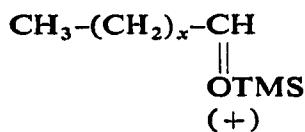
$8\text{-OH}, \Delta^9$ ;  $9\text{-OH}, \Delta^{10}$ ;  $10\text{-OH}, \Delta^8$ ;  $11\text{-OH}, \Delta^9$

Da im Verlauf der Reduktionsreaktion keine Umlagerung der Doppelbindung und der -OOH Gruppe eintritt, müssen die Konstitutionen der Oxyoctadecensäuremethylester den Konstitutionen der Isomere, die im Gemisch der Ölsäuremethylesterhydroperoxyde enthalten sind, entsprechen.

*Bestimmung der Mengenverhältnisse der trans- und cis-Isomeren*

0.5 mg jeder  $F_1$ -*trans*- bzw.  $F_2$ -*cis*-Fraktionen wurden hydriert<sup>3</sup>. Die erhaltenen Oxystearinsäuremethylester wurden in die TMS-Derivate umgesetzt und mit GC-MS untersucht<sup>4</sup>.

Jedes Massenspektrum zeigt Hauptpeaks, die den folgenden Bruchstücken entsprechen:



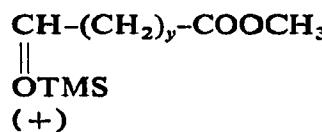
$x=9, m/e 243$

$x=8, m/e 229$

$x=7, m/e 215$

$x=6, m/e 201$

(a)



$y=6, m/e 245$

$y=7, m/e 259$

$y=8, m/e 273$

$y=9, m/e 287$

(b)

Das ist ein weiterer Beweis, dass jede  $F_1$ -*trans*- und  $F_2$ -*cis*-Fraktion vier Stellungsisomere bezüglich der Hydroxylgruppe enthält.

Geht man ausserdem von der Annahme aus, dass die relative Intensität der a-Bruchstücke von der Stellung der O-TMS-Gruppe in der Kette unabhängig ist, dann lassen sich aus den Intensitätsverhältnissen dieser a-Bruchstücke die Prozentmengen der vier Isomeren berechnen, die in den hydrierten  $F_1$ - und  $F_2$ -Fraktionen enthalten sind. Dies trifft auch auf die Prozentmengen der entsprechenden Vorhydroperoxyde zu. In Tabelle II sind die auf dieser Basis errechneten Prozentmengen der *trans*- und *cis*-isomeren Hydroperoxyde, die bei verschiedenen Oxydationstemperaturen entstehen, aufgeführt.

TABELLE II

PROZENTMENGE DER ISOMEREN HYDROPEROXYDE, DIE IM OXYDATIONS-  
PRODUKT DES ÖLSÄUREMETHYLESTERS BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN  
ENTHALTEN SIND

Oxystearinsäure- methylester	Vorhydroperoxyd	20 °		40 °		80 °	
		trans	cis	trans	cis	trans	cis
8-OH	8-OOH, $\Delta^0$	10.5	38.4	9.7	34.6	28.1	31.4
9-OH	9-OOH, $\Delta^{10}$	16.5	4.6	24.5	12.3	27.8	18.8
10-OH	10-OOH, $\Delta^8$	30.8	10.8	23.2	8.6	28.7	14.8
11-OH	11-OOH, $\Delta^0$	42.1	46.1	42.6	44.4	15.4	35.0

Die bisher erhaltenen Ergebnisse beweisen, dass die *cis-trans*-Zusammensetzung des Ölsäuremethylesterhydroperoxydgemisches von der Temperatur abhängt, und dass die Bildung der *trans*-Isomeren mit der Temperatur linear zunimmt.

Ausserdem zeigt sich, dass die Hauptmenge der unter unseren Bedingungen erhaltenen *cis*-Isomeren die Doppelbindung in 9-Stellung enthalten.

#### DANK

Wir danken Herrn Doktor Axel Wiesenhütter der Firma Schuster & Sohn K.G., D-675 Kaiserslautern, für die Verbesserung der deutschen Fassung. Die Arbeit wurde mit der Unterstützung von C.N.R. ausgeführt (Vertrag Nr. 72.00114.06).

#### LITERATUR

- 1 M. V. Piretti, P. Capella und M. Taddia, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 46 (1969) 324.
- 2 M. V. Piretti, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 46 (1969) 591.
- 3 M. V. Piretti, P. Capella und U. Pallotta, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 46 (1969) 652.
- 4 P. Capella, M. V. Piretti und A. Strocchi, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 46 (1969) 659.
- 5 U. Pallotta, M. V. Piretti und P. Capella, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 47 (1970) 472.