

Rationelle Synthesen auf dem Gebiet trocknender Öle.

Von Prof. Dr. JOHANNES SCHEIBER, Leipzig.

(Eingeg. 9. August 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Fettchemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg am 9. Juni 1933.

Die Trocknung bzw. Filmbildung bei fetten Ölen ist ein kolloidchemischer Vorgang im Anschluß an chemische Prozesse und setzt infolgedessen das Vorhandensein aktiver Gruppen in den Fettsäureresten voraus. In Betracht kommen dabei mehrfach ungesättigte Systeme mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Bei natürlichen Ölen ist besonders der erstere Fall verwirklicht, wie die Existenz zahlreicher sogenannter „Leinöle“ und „Mohnöle“ beweist, d. h. von Triglyceriden mit vorwiegend Linolensäure (Octadekatrien-9,12,15-säure-1) und Linolsäure (Octadekadien-9,12-säure-1) als Komponenten. Dagegen ist das chinesische Holzöl (von Aleuritarten), das als Triglycerid der Elaeostearinsäure oder Octadekatrien-9,11,13-säure-1 dreifache Konjugationen aufweist, praktisch der einzige Vertreter des konjugierten Typs.

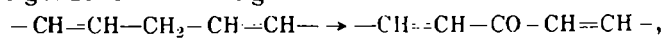
Für die Trocknungsart eines fetten Öles ist wichtig, ob aktive Systeme mit isolierten oder mit konjugierten Doppelbindungen vorliegen. Das geht deutlich aus folgender Zusammenstellung¹⁾ hervor, welche Zeitdauer und Stoffbilanz der Filmbildung verschiedener fetter Öle für eine Versuchstemperatur von 100° zeigt. Man erkennt, daß nur Holzöl innerhalb kürzester Zeit und ohne praktisch in Betracht kommende Stoffbilanz, d. h. Sauerstoffbeeinflussung, einen Film auszubilden vermag. Bei allen anderen Ölen sind dagegen erhebliche Trockenzeiten erforderlich, und die Stoffumsätze sind überraschend groß.

Öl	Zeitdauer der Filmbildung	Bis zur Verfilmung erfolgende Stoffaufnahme	Stoffabgabe	Totale Gewichtsänderung
Holzöl . .	10 min	unter 1%	unter 1%	unter 1%
Perillaöl .	etwa 1 h	etwa 11%	etwa 15%	etwa 26%
Leinöl . .	2–3 h	etwa 6–8%	etwa 20%	etwa 28%
Mohnöl . .	7–8 h	etwa –2%	etwa 32%	etwa 30%

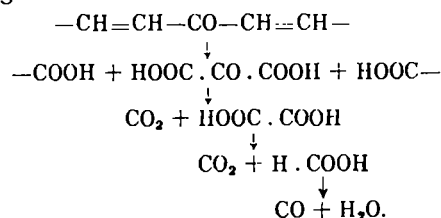
Die konstitutiven Voraussetzungen für die Ausbildung koagulationsfähiger kolloidaler Phasen sind also unmittelbar nur beim Holzöl gegeben. Hier weisen die Ölglyceride infolge der Gegenwart der dreifach konjugierten Systeme eine direkte Polymerisationsfähigkeit auf, welche in Verbindung mit der Molekulargröße der Grundkomplexe die Erzielbarkeit kolloidaler Produkte ohne weiteres voraussehen läßt. Soweit bei Ausbildung solcher Komplexe eine Mitbeteiligung von Sauerstoff erforderlich ist, bleibt sie auf eine Katalysatorwirkung beschränkt. Es sind also alle Vorbedingungen erfüllt, um innerhalb kürzester Zeit eine Filmbildung ohne Stoffbilanz zu sichern.

Bei den Ölen der Leinöl- und Mohnölklasse hingegen ist eine direkte Polymerisation der Glyceridkomplexe von vornherein unwahrscheinlich. Die zur Verfilmung erforderlichen koagulationsfähigen und kolloidalen Phasen werden denn auch nur indirekt gebildet, wobei die Mitwirkung des Sauerstoffs nicht entbehrt werden kann. Die Rolle eines Katalysators wird dabei zwar nicht völlig ausgeschaltet; maßgebend aber

sind direkte Oxydationen, deren Aufgabe die Schaffung aktiver Systeme aus den als praktisch inaktiv anzusprechenden Komplexen mit lediglich isoliert stehenden Doppelbindungen ist. Aus Analogiegründen²⁾ ist dabei folgende Umwandlung als wesentlich anzusehen:



d. h. die Oxydation der zwischen die Doppelbindungen eingeschalteten Methylengruppen zu Carbonyl. Man kann selbstredend nicht erwarten, daß ein solcher Prozeß im Rahmen der gesamten Autoxydationen dominieren wird. Vor allem aber ist mit Weiteroxydation zu rechnen, deren Eintritt erst die großen Stoffverluste verständlich macht. Das Schema dieses Abbaues ist dabei wahrscheinlich das folgende:



Als Abbauprodukte treten hiernach also insbesondere Kohlendioxyd, daneben etwas Kohlenoxyd, Ameisensäure und Wasser auf. Hingegen ist Malonsäure nicht zu erwarten, was den Tatsachen entspricht³⁾. Da durch die Abbauprozesse mindestens ein Teil der zuvor geschaffenen polymerisationsaktiven Systeme wieder zerstört wird, muß die Zeit zur Verfilmung von Lein- und Mohnölen weit beträchtlicher sein als bei Holzöl und überdies eine erhebliche Stoffbilanz auftreten.

Jedenfalls schaffen lediglich isoliert-ungesättigte Komplexe bei fetten Ölen keine günstigen Bedingungen für die Trockenfähigkeit. Wenn trotzdem die Natur gerade „Leinöle“ und „Mohnöle“ in besonders großer Zahl hervorgebracht hat, so weist dies darauf hin, daß das Trockenvermögen im Rahmen der natürlichen Aufgaben fetter Öle nebensächlich ist. Dafür spricht auch die — vom Standpunkt des Technologen aus — unzumutbare Anwendung der konjugiert-ungesättigten Gruppen in der Natur. Von solchen ist kaum Gebrauch gemacht worden⁴⁾; wo sie aber benutzt sind, ist dies in solchem Übermaß geschehen, daß die dadurch bedingte „Überaktivität“ alle erzielten Vorteile aufgehoben hat.

Man erkennt das ohne weiteres, wenn man sich die bekannten Untugenden des Holzöls vergegenwärtigt. Dieses Öl bildet keine normalen, klar durchsichtigen und glänzenden Filme aus, sondern liefert trübe, undurchsichtige, matte „eisblumenartige“ Häute. Die Ursache liegt in der übermäßigen Polymerisationstendenz der Ölglyceride, welche in der Grenzfläche der Ölaufstriche gegen Luft bevorzugt polymerisieren, also auch dort zu-

²⁾ Vgl. z. B. A. Blumann u. O. Zeitschel, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1178 [1913]; H. Wienhaus, diese Ztschr. 41, 617 [1928].

³⁾ Vgl. z. B. A. Eibner, Fette Öle, München 1922, S. 141 f.

⁴⁾ Neben Holzöl ist bisher nur das Oiticicaöl (von Couepia grandiflora, Brasilien) als Öl eines konjugiert-ungesättigten Typs und im übrigen fast absoluter Holzölanalogie erkannt worden.

¹⁾ Nach Versuchen des Verfassers mit H. Hildebrandt; vgl. Dissertation Hildebrandt, Leipzig 1931, S. 72 f.

erst in solvatationsfähige Koagulate umgewandelt werden. Die hiermit verbundene Flächenvergrößerung der gebildeten Haut führt wegen der begrenzten Unterlage zu Fältelung oder Runzelung⁵⁾. Alle Maßnahmen, welche die zonenmäßig begünstigte Polymerisation der Ölglyceride verhindern, inindern oder heben die „Holzöl-erscheinung“ auf. Als besonders wirksam gilt dabei die Umwandlung des Öls in sogenanntes „Standöl“, d. h. ein durch Hitze verdicktes Produkt. In der Praxis wird denn auch alles Holzöl in Form solchen Standöls verarbeitet. Hierbei macht sich aber wiederum die übermäßige Polymerisationstendenz der Ölglyceride störend bemerkbar, indem es fast unmöglich ist, gleichmäßige Standöle herzustellen.

Noch bedenklicher als diese Nachteile ist es aber, daß die Überaktivität der Holzölglyceride auch die vorzeitige Zerstörung der Holzölfilme verursacht. Alle Glyceridkomplexe des verhältnismäßig einheitlichen Öles besitzen die Fähigkeit und auch die Neigung zum Übergang in feste Produkte. In der Anfangsphase bedingt dies eine schnelle Filmbildung, also eine beschleunigte Trocknung, sowie baldige Erhärtung des Films. Späterhin aber trocknet infolge der weiteren Umwandlung von ursprünglich flüssigen Glyceridanteilen der Film aus, was Verluste von Elastizität, Dehnung und vor allem auch Haftfestigkeit bedeutet. Der äußerlich anscheinend völlig intakte Film reißt daher ziemlich plötzlich auf und platzt gleichzeitig von der Unterlage ab.

Die Natur bietet somit kein einziges fettes Öl, das vom Standpunkt des Technologen aus als einwandfreier Filmbildner anzusprechen ist. Da man aber auch ungefähr zu überblicken vermag, worin die Nachteile und Mängel der einzelnen natürlichen Öle begründet sind, kann man versuchen, auf dem Wege einer rationellen Synthese einen Ausgleich zu schaffen.

Hierbei sind insbesondere solche Produkte von Interesse, bei denen konjugiert-ungesättigte Gruppen die maßgebliche Rolle spielen. Aus diesem Grunde ist zusammen mit M. Böttcher⁶⁾ versucht worden, das

Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1

darzustellen, um zu prüfen, in welcher Weise sich der Ersatz der dreifachen Konjugationen des Holzöls durch nur zweifach konjugierte Systeme auswirkt. Während die Elaeostearinsäure oder Octadekatrien-9,11,13-säure-1 nicht mit Glycerin verestert werden kann, weil Gelatinierung erfolgt⁷⁾, läßt sich die aus Ricinolsäure erhältliche Octadekadien-9,11-säure-1 (Ricinensäure) überraschend leicht quantitativ und ohne besondere Verdickungserscheinungen in ein neutrales Triglycerid überführen. Die nur zweifach konjugiert-ungesättigten Komplexe stehen also tatsächlich hinsichtlich ihrer Polymerisationsenergie den dreifach konjugiert-ungesättigten wesentlich nach. Um so bemerkenswerter ist aber die geradezu verblüffende Holzölanalogie des betreffenden synthetischen Triglycerids, wobei die für Holzöl typischen Nachteile fehlen.

Unter entsprechenden Bedingungen kann man leicht ein chemisch reines Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1 erhalten. Als Filmbilder unterscheidet sich ein solches Produkt indessen in keiner Weise von einem technischen Erzeugnis, wie es in beliebigem Maßstab erzeugt werden kann und bei welchem der Gehalt an Triglycerid der zweifach konjugierten Säure etwa 90% betragen dürfte, d. h. also ungefähr dem Gehalt der Handelsholz-

öle an Triglycerid der Elaeostearinsäure entspricht. Als Kennziffern solcher technischer Öle können folgende Werte gelten:

Spez. Gew. bei 18° . . .	0,9417
Säurezahl	etwa 2—5
Verseifungszahl	etwa 190—194
Jodzahl (Wijs)	etwa 130 nach ¼ Stunden
	etwa 145 nach 24 Stunden
	etwa 170 nach 10 Tagen
Molekulargewicht	
(Benzol, kryoskopisch) .	etwa 950
Brechungsindex bei 20°	1,4811
Acetylzahl	unter 10
Koagulationsgrad	
(durch SnCl ₄)	etwa 90%

Die Analogie des neuen Öls mit Holzöl drückt sich zunächst in der Art der Verfilmung aus. Diese erfordert bei 100° nur etwa 12 Minuten (Holzöl etwa 10 Minuten) bei einer Stoffbilanz von weniger als 2% (beim Holzöl unter 1%). Ferner bildet das synthetische Öl „Fisblumen“-filme, die von denen des Holzöls nicht zu unterscheiden sind. Während indessen beim Holzöl diese Erscheinung nur mühsam unterdrückt werden kann, verschwindet sie beim synthetischen Öl mit zunehmendem Alter bzw. sobald man eines der üblichen Sikkative zusetzt, also Firnis bereitet.

Die erhebliche Abschwächung der beim Holzöl bestehenden Überaktivität geht weiterhin aus folgenden Tatsachen hervor. Holzöl gerinnt bekanntlich beim Erhitzen auf 285° innerhalb von etwa 10 Minuten (Hitze-test), ist durch fast alle typischen Polymerisationskatalysatoren sofort koagulierbar und kann durch Licht, Spuren von Jod, Schwefel, Sauerstoff usw. in das feste β -Glycerid umgewandelt werden. Demgegenüber verträgt das synthetische Öl trotz der Erhitzung bei seiner Darstellung meist noch 1—2stündiges Erhitzen auf 285°, ehe Gelatinierung eintritt. Man kann somit ohne jede Gefahr Standölprodukte bestimmter Beschaffenheit bereiten, was beim Holzöl nicht möglich ist. Auf Polymerisationskatalysatoren spricht das Produkt nur dann an, wenn sie besonders stark wirken, wie z. B. Zinn-4-chlorid. Eine Umlagerung durch Licht oder Spuren katalytisch wirkender Stoffe ist bisher nicht beobachtet worden.

Trotz der wesentlichen Abschwächung der Polymerisationsaktivität stehen die Filmeigenschaften des neuen Öls denen des Holzöls nicht nach. Bekanntlich wird letzteres besonders deshalb geschätzt, weil seine Filme quellfest gegen Wasser sind. Dasselbe trifft auch für die Filme des synthetischen Produktes zu, wie aus den folgenden Quellmessungen (bei 25°) an dauerbenetzten Filmen hervorgeht⁸⁾:

Quelldauer Tage	Holzölstandöl- film	Filme aus Standöl von synth. Öl
1	988 000	2 500 000 2 300 000 Ohm
8	629 000	2 869 000 1 465 000 Ohm
40	464 000	1 066 000 483 000 Ohm
54	386 000	960 000 438 000 Ohm
Film: klar durchsichtig		Filme: klar durchsichtig

Eine ganz ähnliche Übereinstimmung besteht auch hinsichtlich der Widerstandsfähigkeit gegenüber Sodalösung, Rauchgasen usw., wobei insbesondere Expositionsversuche als Maßstab gedient haben.

Diese Analogie der Filmeigenschaften gewinnt dadurch an Bedeutung, daß beim synthetischen Öl eine Dauerhaftigkeit der Filme gewährleistet ist, welche man bei Holzölfilmen aus den oben angegebenen Gründen nicht

⁵⁾ Vgl. J. Scheiber, Farbe u. Lack 1928, 518.

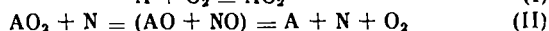
⁶⁾ Dissertation, Leipzig 1931.

⁷⁾ Vgl. z. B. E. Fonrobert u. F. Pallauf, Chem. Umachau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 44 [1926].

⁸⁾ Nach Versuchen mit W. Mühlberg (Dissertation, Leipzig 1932). Die Quellung erfolgte in $\frac{1}{100}$ K₂SO₄-Lösung bei 25°.

erwarten kann. Nach Versuchen des Verfassers zusammen mit A. Nallsas⁹⁾ liefern weiterhin Holzöl, Perillaöl, Leinöl und Mohnöl in Gegenwart der üblichen Sikkative in den als optimal anerkannten Mengen innerhalb etwa 10 Monaten bei Zimmertemperatur 8% ihres Gewichtes an Kohlendioxyd. Beim synthetischen Öl beträgt demgegenüber die unter sonst gleichen Bedingungen erhältliche Menge Kohlendioxyd nur etwa 3–4%, ein Betrag, wie er z. B. auch für Olivenöl, also ein nichttrocknendes Produkt, ermittelt ist. Die rationelle Anordnung der Doppelbindungen schafft also besonders günstige Verhältnisse, indem ohne Minderung der trocknenden Eigenschaften die Widerstandsfähigkeit gegen Autoxydation noch unter das Maß für Mohnöl gebracht werden konnte.

Zum gleichen Ergebnis führen auch Untersuchungen über das Verhalten von Holzöl, Leinöl und synthetischem Öl gegenüber Antioxygenen. Geprüft sind im Dauerversuch (bis zu etwa 600 Tagen) die Einwirkungen von Resorcin (Zusatzmenge 2,75%) und β -Naphthol (Zusatzmenge 3,6%) an Hand der Trockenkurven. Schematisch kann man die Wirkung von Antioxygenen N auf autoxydationsfähige Stoffe A folgendermaßen darstellen:



Beim Holzöl (Abb. 1) wird unter der Wirkung der Zu-

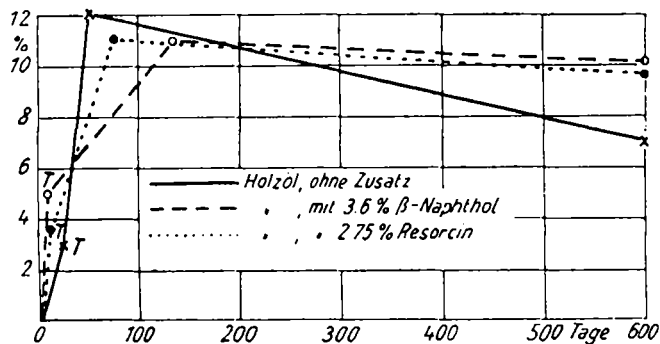


Abb. 1. Trockenkurven von Holzöl.

sätze der Trockenpunkt (T) noch früher erreicht, als wenn man das Öl für sich allein verwendet. Auch die Sauerstoffanlagerung wird kaum beeinträchtigt, wie die Lage der Maxima beweist. Diese Ergebnisse sind nur so zu erklären, daß beim Holzöl die Reaktion I gegenüber der Reaktion II erheblich bevorzugt ist, d. h. die Neigung zur Autoxydation ist so groß, daß normale Antioxygene sie nicht wirksam zu unterdrücken vermögen. Demgegenüber tritt beim synthetischen Öl (Abb. 2) unter

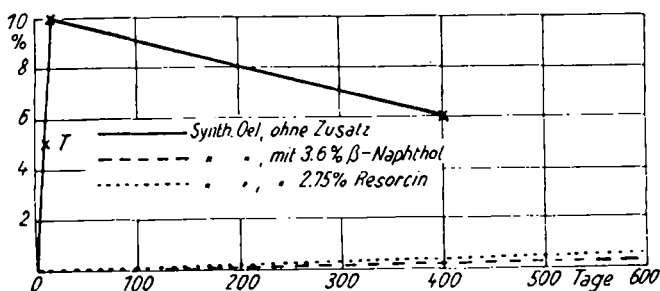


Abb. 2. Trockenkurven von synthetischem Öl.

der Wirkung der Zusätze weder eine Trocknung noch eine Anlagerung von Sauerstoff ein. Die Reaktion II ist also nunmehr infolge der Aktivitätsabschwächung der Ölglyceride so begünstigt, daß die Reaktion I nicht einmal die zur Filmbildung erforderliche Konzentration an arteigenem Katalysator (Autokatalysator) zu schaffen vermag. Dieser Befund wird erst dann ins richtige Licht

gesetzt, wenn man das Verhalten des Leinöls hinzunimmt (Abb. 3). An sich ist hier die Wirkung der Anti-

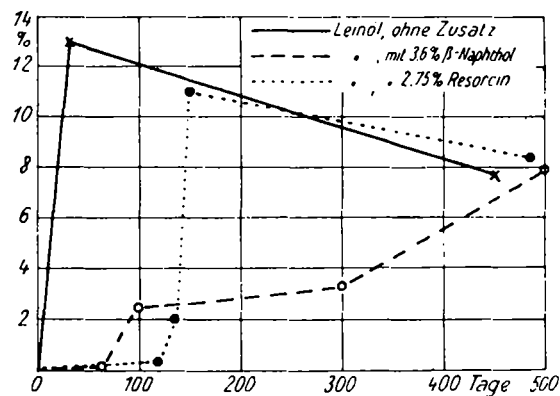


Abb. 3. Trockenkurven von Leinöl.

oxygene ganz unverkennbar. Beim Resorcin aber hört der Einfluß nach etwa 4 Monaten ziemlich plötzlich auf, worauf dann normale Verhältnisse einsetzen. Auch für β -Naphthol erfolgt allmählich eine Ausschaltung des Antioxygens, obwohl es fast 16 Monate dauert, bis die Hemmung völlig überwunden ist. Diese Tatsachen lassen nur die Deutung zu, daß die Antioxygene selbst allmählich eine Zerstörung erfahren, die offenbar auf Oxydation beruht. Die Autoxydationstendenz des Leinöls ist also noch höher zu bewerten als die des synthetischen Produktes, was nur zugunsten des letzteren als Filmbildner spricht.

Man kann also tatsächlich auf rationell-synthetische Weise trocknende Öle erhalten, welche den natürlichen Produkten als Filmbildner nicht nachstehen oder sie sogar übertreffen. Das ist gleichzeitig eine Bestätigung dafür, daß bei den Trockenprozessen die chemischen Primärumsetzungen maßgebend sind. Der Konstitution der Öle ist daher in Zukunft weit mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden als bisher. Insbesondere muß es zur allgemeinen Erkenntnis werden, daß nicht die Zahl der Doppelbindungen maßgeblich ist, sondern die Art und Weise, wie diese Doppelbindungen angeordnet sind. Es ist also falsch, etwa eine Kennziffer wie die Jodzahl über Gebühr zu betonen.

Die günstigen Ergebnisse mit dem Triglycerid der Octadekadien-9,11-säure-1 lassen voraussehen, daß auch bei gemischt konjugiert-ungesättigten Glyceriden gegenüber Holzöl mancherlei Vorteile erzielbar sein werden. Produkte dieser Art lassen sich in der Weise gewinnen, daß man Holzöl zunächst mit einer entsprechenden Menge Octadekadiensäure umestert und anschließend mit Glycerin umsetzt. Bei Einhaltung eines Verhältnisses von 1 Teil Holzölfettsäure auf 2 Teile Octadekadiensäure ist die Gerinnungsfahr praktisch ausgeschaltet.

Der Vorteil der partiellen Einführung einer dreifachen Konjugation darf aber nicht überschätzt werden. Hauptsächlich wird man in der angegebenen Weise dann verfahren, wenn ein Öl erwünscht ist, welches gewissermaßen die Vorzüge des Holzöls (also vor allem schnelles Durchtrocknen) mit den Vorzügen des synthetischen Öls (gute Haltbarkeit) vereinigt. Man kann das gleiche Ziel einfacher dadurch erreichen, daß man synthetisches Öl zusammen mit etwa 10 bis 15% Holzöl verarbeitet. Die Kombination von Octadekadiensäure (2 Teile) mit Ölsäure (1 Teil) hat sich nicht bewährt. Die betreffenden Öle trocknen zwar zunächst einwandfrei, die Filme zeigen aber nach einiger Zeit eine sich immer mehr steigende Neigung zur Erweichung. Anscheinend ist Ölsäure besonders empfindlich gegen aktivierten Sauer-

⁹⁾ Dissertation, Leipzig 1930.

stoff, wobei dann als Spaltprodukt Pelargonsäure mit ihrem großen Lösevermögen störend in Erscheinung tritt.

Man wird natürlich die Frage aufwerfen, ob es nicht rationeller wäre, das Triglycerid der Octadekadiensäure direkt aus Ricinusöl herzustellen, also unter Umgehung der Spaltungs- und Veresterungsprozesse. Solche Versuche sind schon oft unternommen, jedoch ohne entsprechenden Erfolg. So sind u. a. die als „Florizine“ bzw. „Derizine“ bezeichneten Produkte durch eine direkte Entwässerung des Ricinusöls dargestellt worden. Die Hauptschwierigkeit einer regulären Entwässerung besteht darin, daß die Reaktion wegen eintretender Gerinnung vorzeitig abgebrochen werden muß. Infolgedessen sind die anfallenden Produkte sehr ungleichmäßig und neigen überdies wegen des meist beträchtlichen Gehaltes an Oxyölsäure zu einer baldigen Wiedererweichung der Filme. Nach neueren Angaben sollen angeblich durch Anwendung von Katalysatoren vorläufig nicht nachprüfbar bessere Ergebnisse erzielt sein.

Ein anderer Weg gestattet jedoch, das genannte Ziel zu erreichen. Man braucht nur die Hydroxylgruppen der Ricinolsäurekomplexe in geeigneter Weise mittels einer Fettsäure oder Harzsäure zu verestern und kann dann anschließend durch Spaltung der betreffenden Ester nach dem Vorgehen von F. Krafft¹⁰⁾ die beabsichtigte Wasserabspaltung unter Ausbildung einer neuen Doppelbindung bewirken. Es ist auf diese Weise unter Nachveresterung der wieder abgespaltenen Säuren mit Glycerin usw. möglich, zahlreiche Mischglyceride usw. mit Octadekadiensäure und beliebigen Fettsäuren oder Harzsäuren zu erhalten. Auch Octadekadiensäure selbst kann als Veresterungskomponente benutzt werden, was dann im Endergebnis zum Triglycerid der Octadekadiensäure führt.

Das gleiche Prinzip kann auch auf andere Oxy-säureglyceride übertragen werden. Die Darstellung solcher Produkte läßt sich dabei auf verschiedene Weise bewirken, z. B. durch sogenanntes Blasen. Auch Oxy-säuren sind der Umsetzung zugänglich. Auf diese Weise ist z. B. mit Erfolg Ölsäure über Dioxystearinsäure mit Hilfe der Reaktion nach F. Krafft und anschließende Veresterung in ein verhältnismäßig gut trocknendes Glycerid übergeführt worden.

Die Bildung konjugiert-ungesättigter Glyceride kann ferner in der Weise erfolgen, daß man ursprünglich isoliert stehende Doppelbindungen der „Leinöle“ und „Mohnöle“ in konjugierte Positionen verschiebt. Dieser Prozeß kann auf verschiedene Weise bewirkt werden und hat, wenn auch unbewußt, von jeher eine maßgebliche Rolle gespielt. So wird z. B. durch „Blasen“, besonders bei höheren Temperaturen und in Gegenwart

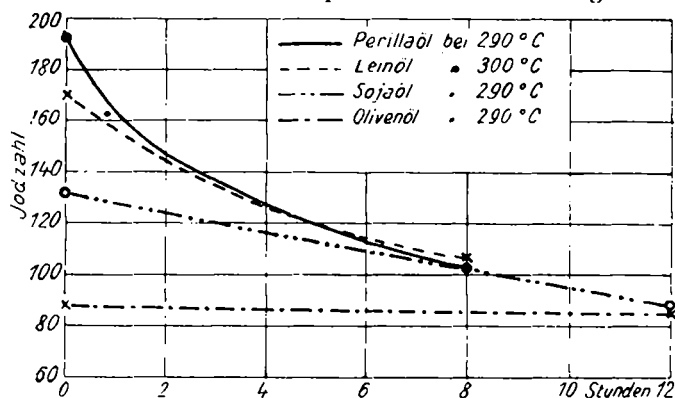


Abb. 4. Absinken der Jodzahlen bei der Verkochung fetter Öle zu Standöl bei 290–300°.

¹⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 3020 [1883].

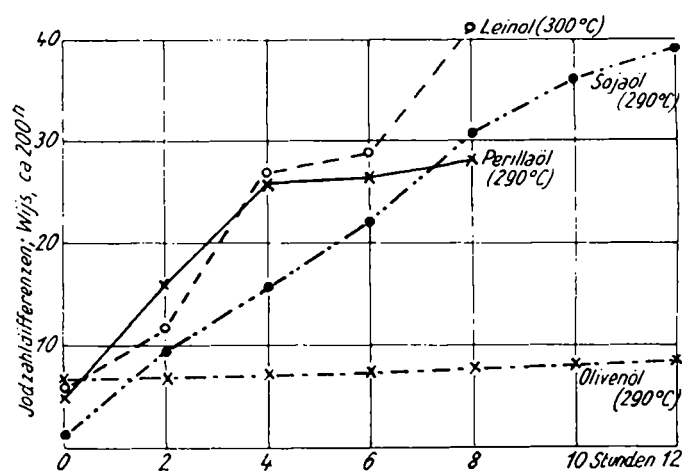


Abb. 5. Jodzahlunterschiede bei erhitzten fetten Ölen in Abhängigkeit von der Dauer der Hitzebeeinflussung.

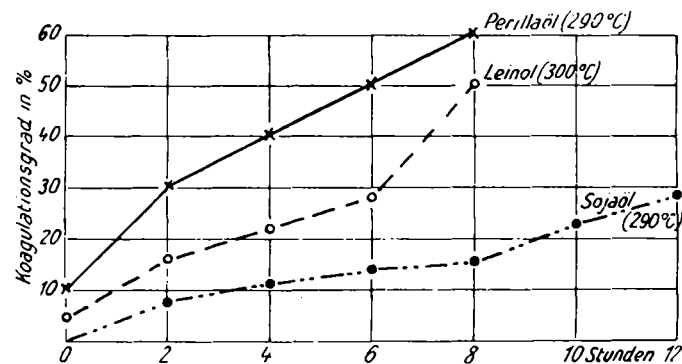


Abb. 6. Koagulationsfähigkeit erhitzter Leinöl- und Mohnölprodukte durch SnCl_4 in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer.

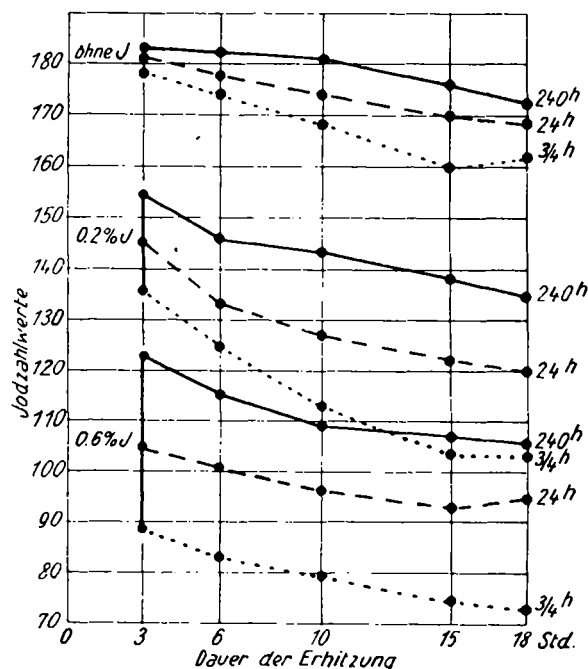


Abb. 7. Beeinflussung von Leinöl bei 200° in Abwesenheit bzw. Gegenwart von Jod.
(Die an die Kurven geschriebenen Stundenziffern bedeuten die Zeiten, nach denen die Rücktitration des unverbrauchten Jods [Wijs] erfolgte.)

geeigneter Katalysatoren, die Ausbildung von Konjugationen bewirkt, wie durch Auftreten einer Koagulationsfähigkeit durch Zinn-4-chlorid feststellbar ist. Die dabei erzielbaren Koagulationswerte sind recht beachtlich und erreichen leicht 60–70%. Auch die Vorgänge bei der Bildung sogenannter „Standöle“ müssen als Umwandlungen isoliert-ungesättigter Komplexe in konju-

giert-ungesättigte gedeutet werden. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei solchen Standölen typische „Holzöl“-eigenschaften unverkennbar neu ausgebildet werden, wie die mehr oder weniger weitgehende Koagulationsfähigkeit durch Zinn-4-chlorid und das Auftreten von Jodzählgängen¹¹⁾ beweist. Näheres ist aus den Abb. 4—6 ersichtlich. Wichtig ist, daß man die betreffenden Prozesse auch katalytisch beeinflussen kann, wobei zahlreiche Stoffe brauchbar sind. In welcher Weise sich der Effekt äußert, ist aus Abb. 7 ersichtlich, welche die Einwirkung von Jod auf Leinöl bei 200° zeigt¹²⁾. Als Maß für die eingetretenen Veränderungen sind dabei die Jodzählgänge zugrunde gelegt.

Was den Mechanismus der Doppelbindungsverschiebung betrifft, so scheint es sich um eine Sauerstoff-

¹¹⁾ Vgl. dazu J. Scheiber, Farbe u. Lack 1930, 513, 524; s. a. J. Böeseken u. E. Th. Gelber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158 [1927]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 2453.

¹²⁾ Nach unveröffentlichten Versuchen zusammen mit Ch. Müller-Lobeck.

wirkung zu handeln. Wenigstens bleibt der Effekt völlig aus, wenn man den Sauerstoff vollkommen ausschließt. Vielleicht ist allerdings die Menge des erforderlichen Sauerstoffs so außerordentlich gering, daß unter Umständen vollkommen der Eindruck einer Metallkatalyse gewonnen wird.

Die Feststellung, daß die wesentliche Ursache der Standölbildung bei „Leinölen“ und „Mohnölen“ die Wanderung ursprünglich isoliert stehender Doppelbindungen in konjugierte Positionen ist, bestätigt die theoretisch abgeleitete Überlegenheit der Konjugation als aktives Element bei der Filmbildung fetter Öle. So wird auch erst jetzt verständlich, worin die anerkannt guten Eigenschaften der betreffenden Standöle eigentlich begründet sind. Ferner wird es nunmehr möglich sein, ganz allgemein die Eigenschaften eines Produktes von der Zusammensetzung fetter Öle als Filmbildner vorherzusagen und durch rationelle Synthese Produkte zu erzeugen, welche für einen bestimmten Zweck am besten geeignet sind. [A. 89.]

Neue Gesichtspunkte auf dem Gebiete des biologischen Kohlenhydratabbaues.

Von RAGNAR NILSSON.

(Eingeg. 6. Juni 1933.)

Vorgetragen am Chemisch-physiologischen Abend der Universität Stockholm, den 9. Mai 1933.

Der Aufforderung, meine seit 1929 gesammelten Erfahrungen über die Entstehung der Glycerinsäure-monophosphorsäure und über ihre Rolle bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau hier vorzulegen, folge ich um so lieber, als Dr. Deuticke eben über die Resultate berichtet hat, die in dem Frankfurter Institut in jüngster Zeit bezüglich der Entstehung der Glycerinsäure-monophosphorsäure im Muskel erhalten worden sind¹⁾.

Ich werde also versuchen, eine kurze Orientierung zu geben über die Auffassung vom Mechanismus bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau, zu der ich auf Grund meiner experimentellen Ergebnisse gekommen bin und die ich seit 1929 in einer Reihe von Veröffentlichungen entwickelt habe²⁾. Ich verweise besonders auf meine zusammenfassende Arbeit im diesjährigen Februarheft der Biochemischen Zeitschrift.

Der Kern meines Abbauschemas steckt in der Vorstellung über die einleitende Phosphorylierung und die daran geknüpfte Spaltung der 6-Kohlenstoffkette. Darüber, daß dieser Spaltung der 6-Kohlenstoffkette eine Phosphorylierung vorangeht, ist man wohl seit Jahren einig. Unter den in glykolysierenden Systemen aufgefundenen Hexosephosphorsäureestern besitzt aber, soviel ich sehen kann, keiner solche Eigenschaften, daß er für ein Zwischenprodukt beim Abbau gehalten werden darf. Wenigstens gilt dies, wenn wir uns auf die Abbauvorgänge in der Hefe beschränken. Von dem tatsächlich als Zwischenprodukt funktionierenden Hexosephosphorsäureester muß doch zunächst gefordert werden, daß er mit genügend großer Geschwindigkeit vergärt (d. h. mindestens ebenso schnell wie die Glucose). Und dies ist bei den bis jetzt isolierten Estern eben nicht der Fall.

Die Hexose-di-phosphorsäure (Fructose-1,6-Diphosphorsäure) ist auch deswegen als notwendiges Zwischenprodukt unwahrscheinlich, weil sie sich während der ersten Phase der Gärung in so großen Mengen anhäuft, daß wir sogar von einer Parallelität zwischen CO₂-Entwicklung und Hexosediphosphorsäurebildung reden können. Dies kommt in der bekannten Hardenschen

Gleichung zum Ausdruck. Auch bezüglich des Kohlenhydratabbaues im Muskel ist eine gleichartige Parallelität zwischen Milchsäurebildung und Phosphorylierung in vielen Fällen von Meyerhof nachgewiesen worden. Es ist dies die sogenannte hälfte Teilung (Halbierung) des Zuckers. Einer Arbeit von Meyerhof³⁾ entnehme ich folgende graphischen Darstellungen:

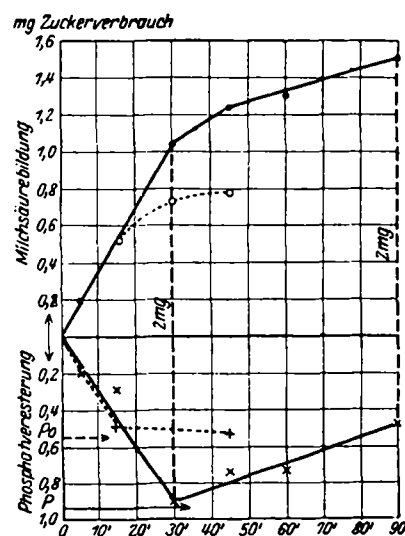


Abb. 7.

Umsatz von 2mg Glucose durch Muskelextrakt mit Hefe-Aktivator.

●—●: Milchsäurebildung } mit vermehrter
×—×: Phosphatveresterung im Extrakt } Phosphatmenge.
(Gehalt: 0,736 mg P₂O₅ äquivalent 0,942 mg Zucker. Die vertikalen gestrichelten Linien entsprechen dem Umsatz der im ganzen vorhandenen 2 mg Glucose.)

○—○: Milchsäurebildung } ohne Phosphatzusatz.
×—×: Phosphatveresterung }
(Präformierter Gehalt P₂O₅: 0,356 mg, entsprechend 0,546 mg Zucker.)

P mit ausgezogenem Strich → Phosphatgehalt des 1. Versuchs.
P₀ —● gestrichelt, Phosphatgehalt des 2. Versuchs. Die einzelnen Kurvenpunkte entsprechen Nr. 1 bis 8 der Tabelle VI.

³⁾ Meyerhof, Biochem. Ztschr. 183, 176 [1927]. Die Bezifferung der Abbildungen im Original wird hier beibehalten.

¹⁾ Embden, Deuticke u. Kraft, Klin. Wchschr. 12, 213 [1933].

²⁾ Nilsson, Svensk Kem. Tidskr. 41, 169 [1929]; K. Svenska Vetenskapsakademiens Arkiv f. Kemi 10 A, Nr. 7 [1930]; Biochem. Ztschr. 258, 198 [1933].