

Zum Chemismus der Autoxydation olefinischer Fette

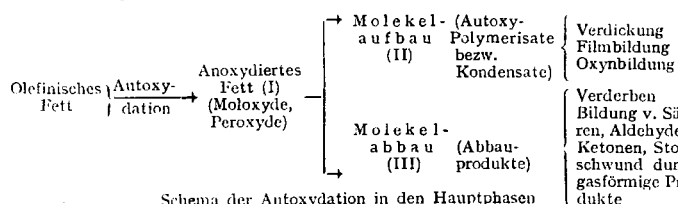
Von Prof. Dr. K. TÄUFEL und Dr. H. ROTHE

Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke

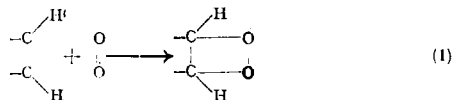
Autoxydationen spielen in der belebten und unbelebten Natur sowie in der chemischen Technik eine entscheidend wichtige Rolle. Art, Geschwindigkeit und Richtung der ablaufenden Prozesse sind, abgesehen von der Beschaffenheit des Objektes, weitgehend von den Begleitstoffen sowie den äußeren Bedingungen (Temperatur, Licht, Oberflächenbeschaffenheit, Acidität, Wasser, Möglichkeit des Sauerstoffzutrittes usw.) abhängig. Die Primärprozesse können in einer verschiedenartigen Aufnahme von Sauerstoff oder in einer Abgabe von Wasserstoff (Dehydrierung) und in einem Wechsel der Elektronen bestehen. Dieser Mehrzahl der möglichen Reaktionen gesellt sich jene der Folgereaktionen hinzu. Daraus wird verständlich, daß man die Vorgänge der Autoxydation bisher nur in Sonderfällen zu überblicken vermag; bei den meisten Umsetzungen ist man über erste, orientierende Feststellungen nicht hinaus¹⁾. Weitergehende Aufklärung tut aus theoretischen und praktischen Gesichtspunkten dringend not.

I. Vorstellungen über die Autoxydation olefinischer Fette

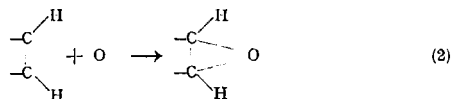
Ein wichtiger Sonderfall der Autoxydation betrifft denjenigen der Fette und Öle. Sie stellen – abgesehen von Begleitstoffen – innerhalb weiter Grenzen schwankende Gemische aus meist mehrsaurigen Glyceriden dar, wobei je nach der Herkunft des Produktes gesättigte und ungesättigte (meist olefinische) Fettsäuren in unterschiedlicher Art und Menge am Aufbau beteiligt sind. Es liegen Erfahrungen vor, daß auch gesättigte Fettsäuren der Autoxydation unter besonderen Bedingungen unterliegen. Viel sinnfälliger aber und mit wesentlich größerer Geschwindigkeit vollziehen sich solche Prozesse an den ungesättigten Komponenten. Letztere sollen deshalb bei den folgenden Darstellungen in den Mittelpunkt der Betrachtungen gestellt werden.



Von ungesättigten Fettsäuren ausgehend, ist man veranlaßt, Reaktionsstufe I als eine additive Autoxydation zu betrachten, wie sie von C. Engler und J. Weißberg^{1a)} dargestellt und in der Folgezeit von vielen Autoren, wie von M. Traube, A. Bach, F. Haber, W. Manchot u. a. übernommen und weiterentwickelt worden ist²⁾. Danach wird der Luftsauerstoff an die Doppelbindung unter Bildung von Verbindungen mit Peroxycharakter (1) angelagert. Es sei dabei zunächst dahingestellt, ob diese Additionsreaktion eine Aktivierung des Substrates oder des Sauerstoffes voraussetzt:



Von S. Fokin³⁾ und A. von Szent-Györgyi⁴⁾ wird die Anlagerung von atomarem Sauerstoff unter Bildung von Äthylenoxyd-Brücken angenommen (2):



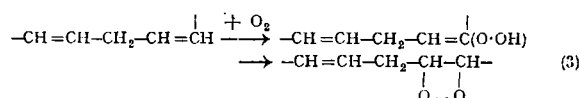
Letztere Hypothese, die das Entstehen von peroxydischen Verbindungen, wie man sie in autoxydierten Fetten und Fettsäuren nachgewiesen hat, nicht erkennen läßt, wird neuerdings

von H. P. Kaufmann⁵⁾ im Hinblick auf die Bildung von Dioxan- bzw. Dioxin-Ringen – theoretischer Ausgangspunkt für den Molekelabbau – erörtert. Es sei ferner erwähnt, daß Epoxyfettsäuren von G. W. Ellis⁶⁾ beim Autoxydieren von olefinischen Fettsäuren bei erhöhter Temperatur gefunden wurden. Wenn solche Epoxy-Verbindungen auch bei der Autoxydation tatsächlich gebildet werden, so muß doch sehr bezweifelt werden, ob sie Primärprodukte darstellen. So erscheint die Vorstellung nicht abwegig, daß sie durch sekundären Umsatz der peroxydischen Verbindungen gebildet werden.

Der Weg zu den primären Fettsäureperoxyden – definierte Peroxyde hat man aus autoxydierten Fetten bisher noch nicht abgetrennt – dürfte in mehreren Phasen von einer lockeren Sauerstoff-Anlagerung (Moloxyle) bis zum eigentlichen Peroxyd verlaufen. Dafür spricht die wichtige Feststellung von T. P. Hilditch⁷⁾, wonach bis zu einem gewissen Stadium autoxydierte Öle im Vakuum bei 90–100° Sauerstoff abgeben und die Jodzahl gleichzeitig wieder ansteigt. Die Einheitlichkeit der Peroxyde ist ebenfalls nicht sichergestellt; nach K. Täufel und A. Seuß⁸⁾ sind neben mit Wasser extrahierbaren, mit Wasserdampf flüchtigen Peroxyden solche vorhanden, die nicht flüchtig und nicht extrahierbar sind. Es sei zunächst offen gelassen, ob auch Hydroperoxyd (s. u.) anwesend ist.

Insbesondere aus den schon erwähnten Untersuchungen von St. Goldschmidt und K. Freudenberg sowie W. Franke und D. Jerchel geht hervor, daß während der ersten Phase der Autoxydation je Mol aufgenommenen Sauerstoffs eine Doppelbindung, gemessen durch die Jodzahl, verschwindet. Bei den mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. ihren Estern (Linol- und Linolensäure) läßt sich diese Parallele weiter verfolgen als bei der einfach ungesättigten Ölsäure. In späteren Stadien der Autoxydation geht diese Parallelität verloren.

Gegen die Hypothese der primären Bildung von Fettsäureperoxyden hat sich vor allem W. Treibs⁹⁾ auf Grund eingehender Versuche gewendet. Er bezweifelt die Stichhaltigkeit der Beweisführung für die Parallelität von angelagerter Sauerstoff-Menge und Rückgang der Zahl der Doppelbindungen nach der Jodzahlbestimmung, da infolge der Polarität der Reagenzien intramolekulare Umlagerungen eintreten können, so daß ein Rückschluß auf die primäre Stufe der Autoxydation unsicher wird. An Hand von vor allem refraktometrischen Versuchen schließt er, daß bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren bzw. Estern (Linol-, Linolen-, Lebertranhexaensäure), also solchen mit mehreren isolierten Doppelbindungen, bis zum Monoperoxyd-Stadium praktisch kein Rückgang des Ungesättigtseins feststellbar ist. Bei der dreifach konjugiert ungesättigten Eläostearinsäure aber tritt dies in Erscheinung. Entgegen der von H. Hock und Mitarbeitern sowie von A. Rieche¹⁰⁾ bei der Autoxydation von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit isolierten Doppelbindungen gesammelten Erfahrungen stellte sich W. Treibs den Verlauf der Reaktion erst so vor, daß der Sauerstoff sich zunächst in eine der Methin-Gruppen – nicht Methylen-Gruppe – des ungesättigten Systems zwischen das Kohlenstoff- und Wasserstoffatom einschiebt (Hydroperoxyd-Bildung) und erst in zweiter Stufe eine Äthylenperoxyd-Gruppierung entsteht:



¹⁾ Vgl. auch G. Wittig, diese Ztschr. 60, 169 [1948].

^{1a)} Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904.

²⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von K. Weber: Inhibitorwirkungen. F. Enke, Stuttgart 1938. St. Goldschmidt u. K. Freudenberg, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1589 [1934]; R. S. Morrell Chem. Zbl. 1939, 11, 2988, 4394; W. Franke u. B. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 533, 46 [1937] u. a.

³⁾ Diese Ztschr. 22, 1451 [1909].

⁴⁾ Biochem. Z. 146, 245 [1924].

⁵⁾ Fette u. Seifen 49, 102, 321 [1942], vgl. auch K. Täufel ebenda 50, 391 [1943].

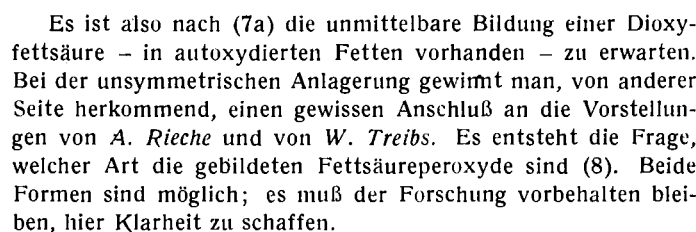
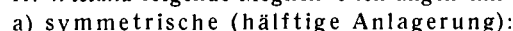
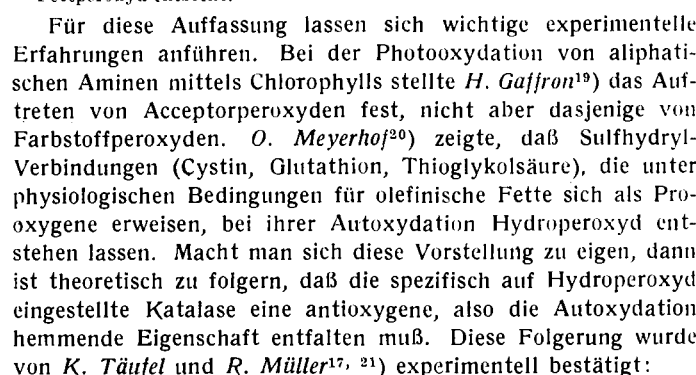
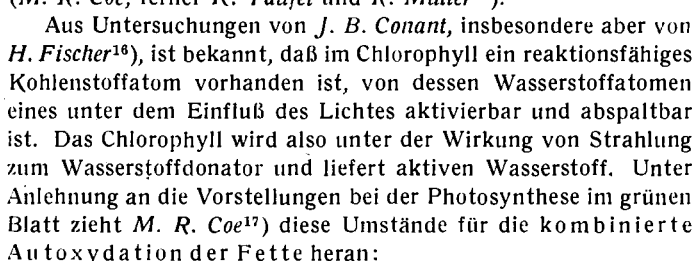
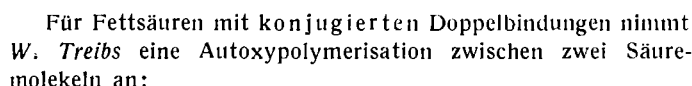
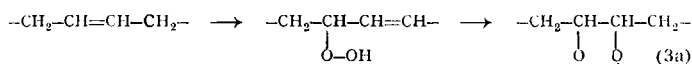
⁶⁾ Biochemic. J. 26, 791 [1932]; 30, 755 [1936]; vgl. auch U. Freimuth, „Zum Mechanismus der Bildung von Epiphydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette“, Diss. TH. Dresden 1947.

⁷⁾ T. P. Hilditch u. J. J. Sleightholme, J. Soc. chem. Ind. 51, 39 T [1932]; T. P. Hilditch u. C. H. Lea, J. chem. Soc. [London] 1928, 1576; T. P. Hilditch, J. Oil Colour Chemists Assoc. 13, 1 [1930].

⁸⁾ Fettchem. Umschau 41, 107, 131 [1934].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 203, 331, 623, 925, 933, 1164, 1373 [1942].

¹⁰⁾ Diese Ztschr. 50, 520 [1937]; ferner „Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik“, F. Enke, Stuttgart 1936; vgl. auch H. Hock u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933]; 71, 1432 [1938]; 76, 300 [1942]; 72, 1562 [1939].



W. Treibs²⁵⁾ hat neuerdings gezeigt, daß im Anfangsstadium der Autoxydation mehrfach ungesättigter Fettsäuren (bis zur Aufnahme von einem Mol Sauerstoff je Mol Fettsäure) mittels der Reaktion nach R. Criegee²⁶⁾ mit Bleitetraacetat Sauerstoff-Abspaltung nicht feststellbar ist. Diese erfolgt erst in fortgeschrittenen Phasen der Autoxydation. Da bei dieser Reaktion Sauerstoff wohl aus Hydroperoxyd, nicht aber aus Peroxyden vom Typ der Äthylenperoxyde in Freiheit gesetzt wird, schließt W. Treibs, daß bei der Autoxydation primär nicht Hydroperoxyd gebildet wird, sondern erst in späteren Stufen der Umsetzung. Diese neueren Befunde ändern nichts Grundsätzliches an den früheren Darlegungen. Hinzu kommt, daß W. Treibs mit reinen Fettsäuren gearbeitet hat. Bei Anwesenheit von entsprechenden Prooxygenen, wie Chlorophyll usw., kann also sehr wohl Hydroperoxyd zuerst auftreten.

Mittelbar lehren die Erörterungen, daß Hydroperoxyd im System des in Autoxydation begriffenen Fettes zu erwarten und daß es demnach in seiner Mitwirkung einzukalkulieren ist.

Die Autoxydation der olefinischen Fette ist kein einheitlicher Vorgang, sondern kann je nach den obwaltenden Umständen und der Art des Substrats in Form der reinen und der kombinierten Autoxydation neben- und miteinander verlaufen. Damit ist eine ganze Schar von Abbauprodukten zu erwarten: Wasser, Kohlenmonoxyd Kohlendioxyd²⁷⁾, Aldehyde, Ketone, Säuren, Oxy- und Epoxyfettsäuren, Peroxyde usw. Der Chemismus ihrer Bildung ist noch ungeklärt; weitere Forschung tut dringend not. Die Technologie der Fette (Vorratsschutz, Herstellung oxydierter Fette, Verhalten der Seifen usw.), ihre Anwendung in der Therapie (Salben, Cremes, arzneiliche Fettzubereitungen), ihr Schicksal im Organismus bei der Ernährung, all dies sind Probleme, die aus einer fortgeschrittenen Erkenntnis Nutzen ziehen werden²⁸⁾.

II. Zur Wirkungsweise der Fett-Pro- und -Antioxygene

Die Frage nach der Wirkungsweise der bei der Autoxydation olefinischer Fette sich einschaltenden Pro- und Antioxygene ist bei unserer lückenhaften Kenntnis der Grundvorgänge vielfach nur unter Verwendung von Hypothesen zu beantworten. Die Mitwirkung eines Pro- oder Antioxygens kann grundsätzlich die Geschwindigkeit des Primärvorganges beeinflussen oder zusätzlich auch die Art und Richtung der Umsetzungen verändern.

Die Autoxydation der olefinischen Fette wird durch Wärme wie auch durch Lichteinstrahlung in hohem Maße beschleunigt. Es ist die Annahme naheliegend, daß nur aktivierte Molekeln – sei es der Luftsauerstoff, sei es Hydroperoxyd, sei es das Substrat – in Funktion treten. Da anscheinend viele Reaktionen der Autoxydation Kettenreaktionen sind – hohe Quantenausbeute bei den phototechnischen Prozessen – sind auch aus diesem Grund aktivierte Molekeln zu erwarten. Für die Inangasetzung und die Steuerung der Autoxydation sind also in erster Linie unter Anlehnung an die Vorstellungen von Ch. Moureu und Ch. Dufraisse^{2, 19)} folgende Möglichkeiten zu diskutieren:

1. Es erfolgt primär durch Licht oder positive Katalysatoren eine Aktivierung von Molekeln – auch des Sauerstoffes. Nunmehr entstehen labile peroxydische Gebilde, die leicht den Sauerstoff wieder abgeben können. Bleiben sie erhalten, dann erfolgt Oxydation des autoxydablen Systems.
2. Das Antioxygen kann in mehrfacher Rolle wirksam werden. Es kann erstens die aktivierten Molekeln desaktivieren, zweitens das labile peroxydische Zwischengebilde unter Abspaltung von Sauerstoff zersetzen und drittens Anlaß zu Polymerisations- oder Kondensationsreaktionen werden. Für alle drei Möglichkeiten lassen sich experimentelle Erfahrungen anführen, und es ist mit allen drei je nach den Umständen zu rechnen.

Man wird zu folgender Vorstellung geführt. Der Primärschritt besteht z. B. in einer Aktivierung des Luftsauerstoffes, wobei irgendwelche mitwirkende Faktoren sich einschalten: kombinierte Autoxydation.

- a) Es kommt, wie bereits dargestellt, unter Einfluß von prooxygenen Faktoren zur Bildung von aktivem Sauerstoff in irgendeiner Form (O , O_2H , H_2O_2). Diese Rolle können übernehmen das Licht, anorganische (z. B. Eisen oder Eisen-Verbindungen) oder organische Verbindungen (z. B. Chlorophyll – vgl. (5)), Hämne, Sulfhydryl-Verbindungen usw. Der aktive Sauerstoff bzw. das aktive Hydroperoxyd wird an die Fett-Lückenbindung angelagert (Vorstellung nach Engler und Weißberg, P. oder Treibs).

²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 69 [1944].

²⁶⁾ Ebenda 72, 1801 [1939].

²⁷⁾ Vgl. z. B. U. Freimuth, Fußnote⁶⁾.

²⁸⁾ Eine Betrachtung der Autoxydationsprozesse olefinischer Fette vom Standpunkt der Theorie der Kettenreaktionen im Sinne von H. L. J. Bäckström (J. Amer. Chem. Soc. 49, 1460 [1927]; Trans. Faraday Soc. 23, 601 [1923]; J. physik. Chem. 35, 2530 [1931]; vgl. auch W. Jost, Naturwiss. 33, 263 [1945]; G. Wittig u. W. Gauss, Chem. Ber. 80, 363 [1947]) wird sich für den Fortschritt der Erkenntnis als sehr fruchtbar erweisen. Darauf soll später eingehend zurückgekommen werden.

c) Nach Bildung von Fettperoxyden setzt vorzugsweise eine Autoxy-Polymerisation oder eine Autoxy-Zersetzung ein.

Macht man sich diese Vorstellungen zu eigen, so wird man unter Heranziehung der vorliegenden Erfahrungen zu folgender Auffassung über die Rolle der Fettantioxygene geführt:

1. Der von einem Wasserstoff-Donator (z. B. Chlorophyll, Sulfhydryl-Verbindungen) gelieferte aktive Wasserstoff, der sekundär mit Sauerstoff zu aktivem Sauerstoff führen kann, wird abgefangen. Geeignete Wasserstoff-Acceptoren müssen also als Fettantioxygene wirken. Als Beispiele seien angeführt Chinone, chinoiden Farbstoffe, Nitro-Verbindungen, ungesättigte Verbindungen usw., für die dieser Effekt nachgewiesen ist.
2. Der gebildete aktive Sauerstoff wird abgefangen und dadurch die Möglichkeit der Bildung von Fettperoxyd unterdrückt. Geeignete Sauerstoff-Acceptoren, die für den Sauerstoff empfänglicher sind als die olefinischen Fette, können erwartungsgemäß fettantioxygen wirken. Von diesem Standpunkt aus gesehen, versteht man den Hemmeffekt von Polyoxyphenolen (Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Guajacol), von Naphtholen, Aminen, Oxyssäuren usw.

Bei den unter 1) und 2) genannten Möglichkeiten erfolgt jeweils ein Verbrauch des Antioxygens. Dies steht mit der Erfahrung im Einklang. Man wird weiterhin zu der Erwartung geführt, daß Zusammenhänge zwischen dem Redoxpotential des Fettsystems und des Fett-Antioxygens bestehen²⁹⁾. Von diesem Standpunkt gesehen, ist insbesondere die fettantioxygene Wirksamkeit von Hydrochinon, Chinon bzw. Chinhydrin sehr interessant. Die genannten Stoffe könnten gewissermaßen als Modellschubstanz für einen doppelten oxydationshemmenden Effekt betrachtet werden. Denn bei der Hemmung durch Hydrochinon ist die Bildung von Chinon zu erwarten, dessen antioxygene Wirkung wiederum zum Hydrochinon zurückführen könnte. Es würde also ein pendelndes System vorliegen, das je nach den obwaltenden Bedingungen seine erstrebte Wirkung entfaltet. Versuche in dieser Richtung sind beabsichtigt.

3. Die gebildeten Peroxyde – auch das Hydroperoxyd – werden derart zerlegt, daß ihr aktiver Sauerstoff entweder inaktiviert oder auf einen anderen Empfänger, nicht auf das olefinische Fett, übertragen wird. Dieser Art ist die fettantioxygene Wirkung z. B. von Katalase (vgl. (6)).

Von K. Täufel und R. Müller³⁰⁾ wurde gezeigt, daß in einem geeigneten Milieu die Peroxydase bzw. peroxydase-ähnliche Systeme einen deutlichen fettantioxygenen Einfluß³¹⁾ entfalten, indem sie den peroxydischen Sauerstoff vom Fettperoxyd auf einen anderen Acceptor übertragen und dadurch die Fettautoxydation hemmen oder unterbinden. Die in ihrem Chemismus noch nicht aufgeklärte starke fettantioxygene Wirkung eines gewissen lipidlöslichen Komplexes aus Hafer, der aus Protein, Phosphatid und Eisen in fettlöslicher Form besteht und zu seiner Wirksamkeit des Proteins in nativer Form bedarf, fügt sich zwanglos ein. Die Hemmwirkung dürfte darauf beruhen, daß unter geeigneten Bedingungen wenigstens teilweise eine Übertragung von Peroxydsauerstoff auf einen vorhandenen oder zugesetzten Sauerstoffacceptor erfolgt.

III. Autoxydation olefinischer Fette und intermediärer Fettsatz im menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus

Die Kohlenstoffverbindungen mit drei C-Atomen spielen beim biologischen Umsatz der Kohlenhydrate und Proteine bekanntlich eine zentrale Rolle³²⁾. Im Gegensatz dazu steht nach den heutigen Kenntnissen der Fettabbau und Fetttumbau kaum mit solchen Dreikohlenstoffsystemen im Zusammenhang. Die Fähigkeit der Natur, Fett durch Umbau aus Kohlenhydrat oder Protein zu synthetisieren, läßt gedanklich eine solche Verknüpfung nicht abwegig erscheinen; der wechselseitige Umsatz der drei Hauptnährstoffgruppen würde dadurch dem Verständnis näher gerückt werden. Von J. Verne³³⁾ wurde gezeigt, daß im zellchemischen Geschehen am fetthaltigen Gewebe Aldehyde

²⁹⁾ K. Weber u. M. Rac, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1332 [1941]; vgl. auch W. Breitenbach u. Mitarb., ebenda 71, 1438 [1938]; 74, 1386 [1941]; 75, 505 [1942]; J. physik. Chem. (A) 190, 361 [1942]; O. Dimroth, diese Ztschr. 46, 571 [1933]; 51, 404 [1938]; G. V. Schulz u. K. Kämmerer, Chem. Ber. 80, 327 [1947].

³⁰⁾ Biochem. Z. 315, 381 [1943]; vgl. auch H. Sällmann, Helv. chim. Acta 24, 465, 646 [1941].

³¹⁾ K. Täufel u. H. Rothe, Fette u. Seifen 51, 100 [1944].

³²⁾ F. Knoop, Münchener med. Wschr. 1944 (Nr. 19/20), 252, vgl. auch K. Täufel, diese Ztschr. 60, 173 [1948].

³³⁾ Ann. Physiol. Physicochim. biol. 5, 245 [1929].

auftreten. Der autoxydativ bedingte Fettabbau führt ebenfalls zu Aldehyden.

Man stellt dabei z. B. den Epihydrinaldehyd ($\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$) fest, dessen chemische Verwandtschaft zu Glycerinaldehyd, Dioxyacetone, Methylglyoxal, Acrolein, Milchsäure — wichtige Glieder im Kohlenhydratumsatz — augenfällig ist. Weiter ist erwiesen^{37, 34)}, daß beim Erwärmen olefinischer Fette bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) Acrolein entsteht, also wieder ein Dreikohlenstoffsystem. Diese Verbindung entstammt mehrfach ungesättigten Fettsäuren, ihre Herkunft etwa aus dem Glycerin der Glyceride konnte zweifelsfrei ausgeschlossen werden^{34a)}.

Die angeführten Tatsachen stellen bisher nur eine schmale Basis für die erörterten Zusammenhänge dar, dürften aber aus theoretischen und praktischen Gesichtspunkten Aufmerksamkeit verdienen. Die Gegenüberstellung von autoxydativem Fettabbau und biologischem Fettumsatz kann sich heuristisch wertvoll auswirken³⁵⁾.

IV. Die sinnesphysiologisch-chemische Kennzeichnung autoxydierter Nahrungsfette

Je nach dem Verlauf der Autoxydation und den sich anschließenden Folgereaktionen tritt sinnesphysiologisch eine Veränderung ein, die mangels chemischer Kennzeichnung seit jeher eine geruchliche oder geschmackliche Differenzierung erfahren hat. Neben Geruch und Geschmack spielen auch der Tastsinn und der Schmerzsinne („kratzender Geschmack“) eine bedeutende Rolle. Zweifellos am wichtigsten ist für die Kennzeichnung des Zustandes das riechende Schmecken. Daraus wird verständlich, daß das Auftreten von flüchtigen niedrig- und mittelmolekularen Zersetzungsprodukten schon in kleinsten Konzentrationen sich vernichtend auswirken kann; so werden z. B. bereits 0,06 mg eines höheren Methylketons in 1 g Fett sinnesphysiologisch als Verderbenheit empfunden.

Geleitet von Wahrnehmungen, die sich dem Beobachter ganz allgemein aufdrängen, hat man den historisch entstandenen Begriff des „Verdorbenheits eines Fettes“ im Laufe der Zeit aufgespalten in die Untergruppierungen nach Sauersein, Talgigsein, Seifigsein, Ranzigsein, Öligsein, Fischigsein, Tranigsein usw. Diese subjektiv abgeleiteten Begriffe, deren Umgrenzung unsicher und fließend ist, verlangen dringend eine objektive Kennzeichnung durch die Angabe des ursächlichen Verderbensstoffes. Darnach unterscheidet man nach dem heutigen Stand der Kenntnisse³⁶⁾ folgende sechs Hauptarten des Fettverderbens, wobei eine ganze Reihe von besonderen Nuancierungen noch nicht chemisch charakterisierbar ist:

1. Talgigsein: Durch Wasser, Sauerstoff (Luft), Licht, Katalysatoren hervorgerufen.
Kennzeichen: Oxyssäuren, zweibasische Säuren oder höher molekulare Gebilde durch Polymerisation oder Kondensation; Erhöhung des Schmelzpunktes.
2. Sauersein: Durch Wasser, Sauerstoff (Luft), Licht, Wärme mit oder ohne Mitwirkung von Mikroorganismen verursacht. Fermente und Metallspuren können beteiligt sein.
Kennzeichen: Erhöhung der Säurezahl. Das Sauerwerden kann ein reiner Vorgang der Verseifung sein, also die Freisetzung fetteigener Fettsäuren nach sich ziehen; es können aber durch andere Umsetzungen oder durch Abbau neue Carbonsäuren entstehen.
3. Ketonigsein: Durch Kleinlebewesen (vor allem Schimmelpilze), aber auch durch Licht, Wärme, Sauerstoff (Luft) verursacht oder zum mindesten gefördert.
Kennzeichen: Auftreten von Methylketonen, z. B. Methyl-heptyl-, Methyl-nonyl-, Methyl-undecyl-keton usw.
4. Peroxydigsein: Durch Sauerstoff (Luft) unter Mitwirkung von Licht und Katalysatoren hervorgerufen.
Kennzeichen: Auftreten von peroxydischen Verbindungen. Geschmacklich meist nicht wahrnehmbar.
5. Aldehydigsein: Durch Licht, Sauerstoff (Luft), Wärme, durch Mikroorganismen verursacht. Mitbeteiligung von Katalysatoren.
Kennzeichen: Auftreten von Aldehyden verschiedener Art im freien Zustand (Freialdehydigkeit) oder im vorzugsweise gebundenen Zustand (Epihydrinaldehydigkeit).
Letztere Verderbensart sinnesphysiologisch nicht wahrnehmbar.

³⁴⁾ H. Salway, J. Chem. Soc. [London] 109, 138 [1916]; A. D. Gran, Dipl.-Arbeit TH. Dresden 1944.

^{34a)} K. Täufel u. U. Freimuth, Z. Lebensmitteluntersuch. u. Forschung 1948, im Druck.

³⁵⁾ K. Täufel, Fettchem. Umschau 42, 164 [1935].

³⁶⁾ H. Schmalzfuß, Michwirtschaft 1947, 335; K. Täufel, Fette u. Seifen 47, 398 [1940].

6. Seifigsein: Eine besondere Art des Sauerwerdens, wenn durch Verseifung mittelmolekulare Fettsäuren (C_6 , C_8 , C_{10} und C_{12}) in Freiheit gesetzt werden, z. B. bei Cocos- und Palmkernfett.

Wenn man die Frage stellt, welche chemisch definierten Verderbensarten auf Autoxydation zurückgehen, so wäre folgendes zu sagen:

Die Autoxydation ist primär beteiligt am Peroxydigsein. Sie ist durch Folgereaktionen zweifelsohne verknüpft mit dem Talgig-, Sauer- und Aldehydigsein. Auch das unter Ausschluß von Kleinlebewesen nur durch Wirksamwerden von Licht, Luft und Wärme eintretende „Ketonigwerden“ kann — näheres ist noch nicht bekannt — mit Autoxydationsprozessen in Verbindung stehen. Inwieweit sonstige chemisch noch nicht umgrenzte Verderbensarten auf Autoxydation zurückzuführen sind, muß weiterer Forschung vorbehalten bleiben.

Durch die Autoxydation werden also gerade jene Arten des Verderbens mit verursacht, die relativ rasch zur Genußuntauglichkeit führen, ein Hinweis dafür, welche Wichtigkeit den Vorgängen der Autoxydation beim Vorratsschutz zukommt.

V. Versuchsmethodik und Analytik

Die natürliche Autoxydation der olefinischen Fette ist ein zeitlich sehr langsam verlaufender Vorgang, der ein rationelles Arbeiten zu Forschungszwecken unmöglich macht. Es ergibt sich deshalb die Notwendigkeit, durch geeignete Auswahl der bei dem Prozeß wirksamen Faktoren im Modellversuch diesen Vorgang zu beschleunigen. Eine solche Steigerung der Versuchsgeschwindigkeit kann aber mit einer Änderung des Versuchsaufbaues verbunden sein. Die zu ziehenden Schlüsse sind demzufolge nur bedingter Auswertung zugänglich.

Im Schrifttum finden sich mannigfache experimentelle Widersprüche³⁷⁾, die in erster Linie darauf zurückzuführen sind, daß die Versuche teils im wasserfreien, teils im wasserhaltigen, teils im homogenen, teils im inhomogenen Milieu angestellt worden sind. Es nimmt nicht Wunder, daß bei der großen Empfindlichkeit der Autoxydationsvorgänge auf diese Weise Fehlschlüsse zustande kommen können.

Man versteht ferner, daß die Ausführung von Autoxydationsversuchen als „Stehversuche“³⁸⁾ — eine bestimmte Menge Öl in bestimmter Schichtdicke, z. B. in Petrischalen, dem Luftsauerstoff dargeboten — oder als „Schüttelversuch“³⁸⁾ — Schütteln einer bestimmten Menge Öl mit einer bestimmten Menge Sauerstoff im geschlossenen Gefäß — oder als „Durchleitversuch“³⁸⁾ — Durchsaugen oder Durchpressen einer bestimmten Menge Sauerstoff im fein zerteilten Zustand durch eine bestimmte Menge Öl — zu verschiedenen Resultaten führen muß.

Von tiefgreifendem, geradezu vorherrschendem Einfluß ist das Licht. Seine von der der Wärme verschiedene Wirkung geht z. B. daraus hervor, daß sich bei Belichtung mehr niedriger-molekulare Aldehyde bilden als beim Durchleiten von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur³⁷⁾; im letzteren Versuch entsteht außerdem weniger Epihydrinaldehyd als bei der Belichtung mit ultravioletttem Licht.

Autoxydationsversuche im elektrischen Heizschrank unter Ausschluß von Tageslicht erwiesen die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit³⁹⁾ durch Wärme und bestätigen damit frühere Befunde. Es ist ferner gezeigt und neuerdings bestätigt worden⁴⁰⁾, daß das von T. P. Hilditch⁴¹⁾ bei autoxydierten Fetten beim Evakuieren bei 90° festgestellte Entweichen von angelagertem Sauerstoff, aus Peroxyden bzw. „Moloxiden“ stammend, unter Atmosphärendruck bei der gleichen Temperatur nicht eintritt. Beim Durchsaugen von Sauerstoff durch Öl bei erhöhter Temperatur aber, also bei leichtem Vakuum, wurden relativ niedrigere Peroxydwerte erhalten als beim Durchdrücken von Sauerstoff unter gleichen Temperaturverhältnissen; dies deutet sekundäre Zerlegung von peroxydischen Verbindungen an.

³⁷⁾ K. Täufel, ebenda 48, 745 [1941].

³⁸⁾ K. Täufel u. H. Rothe, ebenda 50, 435 [1943].

³⁹⁾ H. Rothe, „Studien über die Autoxydation bei Fetten“. Dissertat. TH. Dresden 1945.

⁴⁰⁾ K. Täufel u. H. Heinisch, Fette u. Seifen 47, 201 [1940].

⁴¹⁾ Ebenda 46, 493 [1938].

1. Modellversuche nach dem „Durchleitverfahren“

Die Arbeitsweise nach dem „Stehversuch“ entspricht zweifelsohne am besten der „natürlichen“ Autoxydation. Eine wesentliche zeitliche Abkürzung ist im „Schüttelversuch“ sowie im „Durchleitversuch“ zu erreichen, bei denen nach eigenen Erfahrungen^{39, 42)} vergleichbare Ergebnisse erzielbar sind. Auf Grund eingehender Studien wurde die Methodik des „Durchleitverfahrens“ in modifizierter Form herangezogen. Diese Arbeitsweise lehnt sich an Vorschläge von T. P. Hilditch⁴³⁾ sowie von W. Diemair und P. Fox⁴⁴⁾ an, wurde aber von K. Täufel und H. Heinisch⁴⁵⁾ sowie von H. Rothe³⁹⁾ in nicht unwesentlichen Punkten variiert. Neuerdings hat T. P. Hilditch⁴⁶⁾ darauf hingewiesen, daß erhöhte Temperatur, wie zu erwarten, zu einer Änderung des Reaktionsablaufes Anlaß geben kann; er schlägt deshalb vor, die Beschleunigung durch Belichtung statt durch Erhitzen vorzunehmen. Aus apparativen Gründen mußte in eigenen Versuchen bei dem Verfahren der Erwärmung geblieben werden.

Die bisherige Arbeitsweise des „Durchleitversuches“ — Sogverfahren, d. h. Durchsaugen von Sauerstoff durch das Öl — birgt Mängel in sich, und zwar vor allem die folgenden:

- a) Eine Feinregulierung der durchgesaugten Sauerstoff-Menge ist mit der Wasserstrahlpumpe wegen der unvermeidbar auftretenden Druckschwankungen nicht möglich; die durchgeleitete Menge Gas unterliegt deshalb unkontrollierbaren Veränderungen. Ein die Gasmenge messender Blasenähler ist nicht brauchbar.
- b) Infolge des beim Sogverfahren vorhandenen Unterdruckes ist, wie früher ausgeführt, bei erhöhter Temperatur eine Sauerstoffabspaltung aus Peroxyden zu gewärtigen.

Diese Umstände machen die oft unbefriedigende Reproduzierbarkeit der Versuche nach dem Durchleit-(Sog-)Verfahren verständlich. Für die erstmals von uns angewandte Druckmethode sind folgende Punkte herauszustellen:

- a) Anstelle des gereinigten Sauerstoffes aus einer Bombe wird gereinigte Frischluft verwendet.
- b) Das Gas wird mittels einer elektrisch betriebenen Kolben-Druckpumpe durch das Öl gedrückt.
- c) Die durchströmende Gasmenge wird von einem geeichten Strömungsmesser angezeigt, mit dessen Hilfe die jeweils durchströmende Gasmenge zu jeder beliebigen Zeit direkt abzulesen ist.
- d) Die Bauweise der Durchleitgefäße und ihre Beheizung bleiben gegenüber dem Sogverfahren unverändert.
- e) Zur weitgehenden Fernhaltung eines unkontrollierbaren und schwankenden Einflusses von Licht auf die Autoxydation wird dem Temperierwasser Fluorescein beigegeben.

Die Arbeitsweise ist folgende:

Die Kolbenpumpe⁴⁷⁾ befindet sich in einem Exsikkator (5), durch dessen eine Öffnung die elektrische Zuleitung und das Ansaugrohr für Frischluft und durch dessen andere Öffnung (T-Stück) das Rohr für die komprimierte und ausgestoßene Gasmenge führt. Die angesaugte Frischluft — Reinigung und Trocknung erfolgt durch Wattefilter (1), 50%ige Kalilauge (2) und Calciumchlorid (3 und 4) nacheinander — wird vor und nach der Pumpe (zwecks Reinigung von Maschinenöldämpfen mittels Permanganatlösung und konzentrierter Schwefelsäure (7)) gereinigt. Die komprimierte Luft passiert nun ein Sicherheitsventil (8) — beim Ausschalten tritt Gegendruck aus dem Druckausgleichsgefäß auf und würde die Waschflüssigkeiten in die Maschine drücken — und gelangt in ein Druckausgleichsgefäß (9). Dieses Gefäß, eine 10 l-Flasche, soll die Kolbenstöße der Pumpe dämpfen (Polsterwirkung) und einen gleichmäßigen Gesamtdruck in Richtung Durchleitgefäße (15) aufrechterhalten. Zur Einstellung eines bestimmten Gesamtdruckes, der allein die Gewähr für eine

konstante Strömungsgeschwindigkeit bietet, sind ein Manometer (10) und ein Überdruckablaßhahn (12) angebracht. Verteilung der Gasmenge auf die Durchleitgefäße von hier aus würde eine dauernde Nachregulierung des Gesamtdruckes bedingen, da das Luftpulster hierfür noch nicht ausreicht. An dieser Stelle ist daher nochmals eine 10 l-Flasche (11) (Verteilerflasche) notwendig, die zur Verteilung des Gases auf die einzelnen Leitungen zu den Durchleitgefäßen und als weiteres Luftpulster dient. Von hier führen die Zuleitungen parallel geschaltet zu den einzelnen Strömungsmessern (14) (U-Form-Prinzip) und Durchleitgefäßen (15). Auf diese Weise können vier Durchleitgefäße zu gleicher Zeit betrieben werden, während z. B. beim Arbeiten nach dem Sogverfahren höchstens zwei gleichzeitig belüftet werden konnten. Auch besteht die Möglichkeit, alle vier Durchleitgefäße mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten laufen zu lassen, da vor jedem Strömungsmesser nochmals ein Druckausgleichhahn (13) zur Feineinstellung angebracht ist. Der Einbau eines Druckausgleichshahnes ist auch deswegen erforderlich, weil die Glasschritten (G 3 Schott und Gen.) der Durchleitgefäße keine einheitliche Porengröße besitzen und somit nicht gleichzeitig vier Durchleitgefäße, vom Hauptrohr reguliert, in Betrieb genommen werden können.

Mit Hilfe dieser Durchleitapparatur wird nicht nur die Versuchsdauer wesentlich verringert, sondern es werden auch reproduzierbare Werte auf Grund definierter Versuchsbedingungen gewährleistet.

2. Analytische Ermittlung des Fortganges der Autoxydation

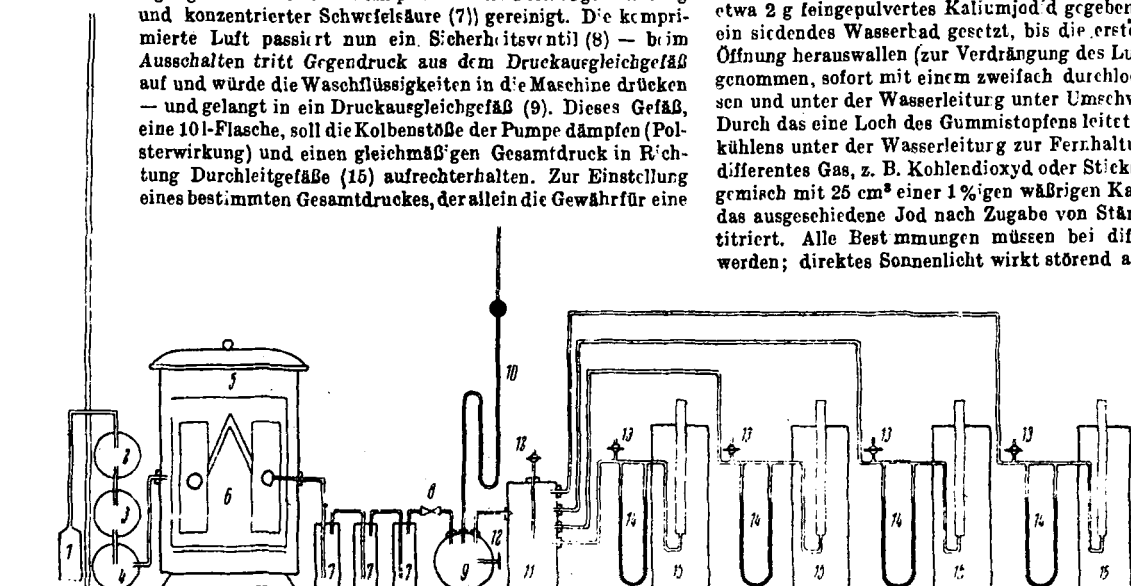
Die quantitative Verfolgung des Fortganges der Autoxydation erfolgt am besten durch Ermittlung des Peroxydsauerstoffes, des sogen. aktiven Sauerstoffes.

- a) Titan-Methode nach R. Strohecker, R. Vaubel und A. Tenner⁴⁷⁾. Sie bestimmen die Menge des angelagerten Sauerstoffes, indem sie die Menge des Peroxy-titaniumsulfats ermitteln, die durch den „peroxydischen“ Sauerstoff aus Titansulfat gebildet wird. Da zwischen dem Extinktionskoeffizienten der gelben Lösung des Peroxy-titaniumsulfats und der Menge des aktiven Sauerstoffes eine lineare Funktion besteht, ist stufenphotometrische Auswertung möglich. Mit Hilfe dieser Methode arbeiteten auch W. Diemair und Mitarbeiter⁴⁸⁾. Kritische Betrachtungen zu dieser Methode liegen u. W. in der Literatur nicht vor; doch sei festgestellt, daß für eine Bestimmung etwa 30 g Öl benötigt werden, was für Reihenuntersuchungen über längere Zeiträume nicht tragbar erscheint.

- b) Peroxydzahl nach C. H. Lea⁴⁹⁾: Dieses jodometrische Verfahren ist nach den Angaben der Literatur zur Messung des Fortschreitens der Autoxydation bisher am meisten verwendet worden. Man benötigt dazu nur etwa 1 g Öl. Die unter definierten Bedingungen durch den „peroxydischen“ Sauerstoff aus Kaliumjodid in Freiheit gesetzte Menge Jod wird mit n/50 bis n/100 Natriumthiosulfat-Lösung — C. H. Lea verwendet eine n/500 Thiosulfat-Lösung, die wegen ihrer Titerunbeständigkeit wenig geeignet erscheint — ermittelt. Die analytischen Werte sind gut reproduzierbar. Die Resultate gibt man als „Peroxydwert“ oder „Leazahl“ an; sie sagt aus, wieviel aktiver Sauerstoff, angegeben als cm³ einer Natriumthiosulfat-Lösung bestimmter Normalität, wirksam wird. Um die Angabe von der Normalität unabhängig zu machen und die Ergebnisse vergleichen zu können, wählen wir die mittelbare Angabe in mg Sauerstoff je 1 g Öl.

Auf Grund eigener Erfahrungen^{5, 48)} wurde die Arbeitsweise von C. H. Lea wie folgt modifiziert:

In ein Erlentmeyerkölbchen von 200 cm³ Inhalt aus Jenaer Glas bringt man etwa 1 g Fett, das sich in einem kleinen Wäggeläschen befindet. Hierzu werden genau 20 cm³ eines Gemisches aus Eisessig und Chloroform (2:1) und etwa 2 g feingepulvertes Kaliumjodid gegeben. Nun wird das Kölbchen auf ein siedendes Wasserbad gesetzt, bis die ersten Chloroform-Dämpfe aus der Öffnung herauswallen (zur Verdrängung des Luftsauerstoffes), dann heruntergenommen, sofort mit einem zweifach durchlochten Gummistopfen verschlossen und unter der Wasserleitung unter Umschwenken 1/2 min lang abgekühlt. Durch das eine Loch des Gummistopfens leitet man während der Zeit des Abkühlens unter der Wasserleitung zur Fernhaltung des Luftsauerstoffes ein indifferentes Gas, z. B. Kohlendioxyd oder Stickstoff. Nun wird das Reaktionsgemisch mit 25 cm³ einer 1%igen wäßrigen Kaliumjodid-Lösung versetzt und das ausgeschiedene Jod nach Zugabe von Stärkelösung sofort mit Thio-sulfat titriert. Alle Bestimmungen müssen bei diffusen Tageslicht durchgeführt werden; direktes Sonnenlicht wirkt störend auf die Jod-Ausscheidung.



Pump-Durchleitapparatur für Autoxydationsversuche an Fetten nach K. Täufel und H. Rothe. 1. Ansaugrohr für Frischluft; 2., 3., 4. Waschflaschen; 5. Exsikkator; 6. Kolben-Druckpumpe; 7. Waschflaschen; 8. Rückschlagventil; 9. Druckausgleichsgefäß; 10. Manometer; 11. Verteilerflaschen; 12. Gesamtdruckregulatoren; 13. Feinregulatoren; 14. Strömungsmesser; 15. Durchleitgefäße.

A 138-1

Bild 1

³⁹⁾ H. Rothe, „Studien über den fettantioxygenen Komplex des Hafers“, Dipl.-Arbeit TH. Dresden 1943.

⁴²⁾ J. Soc. chem. Ind. 51, 39 T (1932).

⁴³⁾ Diese Ztschr. 52, 841 (1939).

⁴⁴⁾ Chem. Zbl. 1944, 11, 1134.

⁴⁵⁾ „Sonja-Balu“, Kolben-Druckpumpe, Hersteller: Maschinenfabrik Otto Trübenbach, Leipzig.

⁴⁷⁾ Fette u. Seifen 44, 246 (1937). Eine kolorimetrische Peroxyd-Bestimmung in Fetten und Ölen geben neuerdings H. Erdmann u. F. Seelich an: Z. analyt. Chem. 128, 303 (1948).

⁴⁸⁾ W. Diemair, R. Strohecker u. K. Reuland, Z. Unters. Lebensmittel, 79 23 (1940).

⁴⁹⁾ C. H. Lea, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. B. 108, 175 (1931); eine verbesserte Arbeitsweise siehe bei C. H. Lea, J. Soc. chem. Ind. 65, 286 (1946).

Zum Abmessen des Eisessig-Chloroform-Gemisches dient, um Konzentrationsänderungen durch Verdunsten (Eisessig, Kp. 118°, Chloroform Kp. 61°) zu vermeiden sowie das lästige Abpipettieren (gesundheitliche Bedenken, vor allem bei Reihenversuchen) zu umgehen, die in Bild 2 skizzierte Vorrichtung.

In einer großen Vorratsflasche von 5 l Inhalt befindet sich das Vorratsgemisch. Die Flasche ist mit Hilfe eines Saughebers, der durch einen doppelt durchbohrten Korkstopfen (nicht Gummi!) bis fast auf den Boden der Vorratsflasche reicht, mit einer Bürette fest verbunden. Damit sich das Mischungsverhältnis von Eisessig-Chloroform (2:1) während der Aufbewahrung nicht verändert und der Druck in der Flasche konstant bleibt, wird durch das zweite Loch des Korkstopfens ein Kugelrohr eingeführt, das ebenfalls mit Eisessig-Chloroform gefüllt ist.

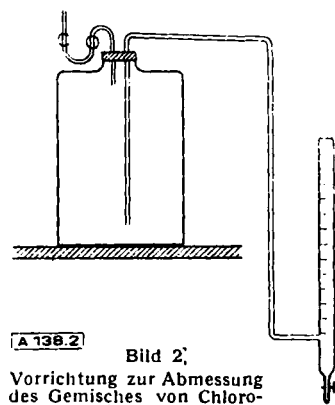


Bild 2
Vorrichtung zur Abmessung
des Gemisches von Chloro-
form und Eisessig.

Zur Kritik der Arbeitsweise nach C. H. Lea – die Einwendungen gelten auch für das oben beschriebene modifizierte Verfahren – sind die nachgenannten Bedenken von W. Treibs⁵⁰⁾ als stichhaltig anzuerkennen. Infolge des verschiedenartigen Charakters der gebildeten Peroxyde ist zu gewärtigen, daß sie nicht vollständig wirksam werden und damit die Jodabscheidung nur partiell verläuft. Des weiteren ist nach C. H. Lea damit zu rechnen, daß je nach der Art des vorliegenden olefinischen Fettes jod-verbrauchende Nebenreaktionen – Jod-Anlagerung an Doppelbindungen – eintreten können. Weiter ist zu bedenken, daß nach R. S. Mortell⁵¹⁾ sowie nach W. Franke und D. Jerchel⁵¹⁾ auch mit einer Jod-Abscheidung durch Ketole, Diketone und Oxyde zu rechnen ist. Schließlich sind bei Verwendung stark polarer Reagenzien nach W. Treibs nicht kontrollierbare Umlagerungen der sehr labilen Primäroxyde zu gewärtigen.

⁵⁰⁾ Chem. Zbl. 1939, II, 2988, 4394.

⁵¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 533, 46 [1938]; diese Ztschr. 51, 20 [1938].

Die ermittelten „Lea-Zahlen“ sind deshalb als Relativwerte zu betrachten; die nachgewiesene gute Reproduzierbarkeit aber spricht dafür, dieses analytische Verfahren, solange ein besseres nicht entwickelt ist, mit der gebotenen Kritik heranzuziehen.

c) Verfahren nach J. Gangl⁵²⁾ und W. Rumpel: Es besteht darin, durch Differenzbestimmung die Menge des umgesetzten Kaliumjodides – dabei ist es gleichgültig, ob ein Teil des durch Peroxyde freigemachten Jodes durch jodverbrauchende Nebenreaktionen wieder verschwindet – zu ermitteln. Zweifelsohne ist dieser Gedanke richtig und aussichtsreich. Leider aber sind die analytischen Zusammenhänge und die methodologische Arbeitsweise nicht überschaubar, wodurch ein zuverlässiges und sicheres Analysieren noch nicht gewährleistet erscheint.

Vl. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde das spezielle Problem der Autoxydation olefinischer Fette und der damit verknüpften Folgereaktionen zusammenfassend besprochen. Es kam darauf an, die Mannigfaltigkeit der beobachteten Tatsachen unter einheitlichen Gesichtspunkten zu erörtern, um einen klaren Weg durch die verwirrende Vielheit der Erscheinungen zu finden und damit zu einer zielbestimmten Fragestellung für die weitere Forschung vorzudringen. Das Ziel der Beherrschung dieser Umsetzungen kann bewußt angestrebt werden. Neben die Erweiterung der wissenschaftlichen Erkenntnis treten überaus wichtige Aufgaben der angewandten Chemie. Fettabbau und Fettabbau in der belebten Natur, Vorratsschutz der Fette und fetthaltigen Lebensmittel sowie der technischen Fette und Fettzubereitungen (Schmieröle, Salben, Seifen, Fett-Emulsionen usw.), Herstellung von Lacken, Firnissen, Linoloxyn, Linoleum sind daran grundlegend interessiert. Daß auch die anderen Gebiete der Autoxydation mittelbar oder unmittelbar gefördert werden können, steigert die Bedeutung der Forschung auf dem Teilgebiet der Autoxydation der olefinischen Fette.

Eingeg. am 30. April 1948.

[A 138]

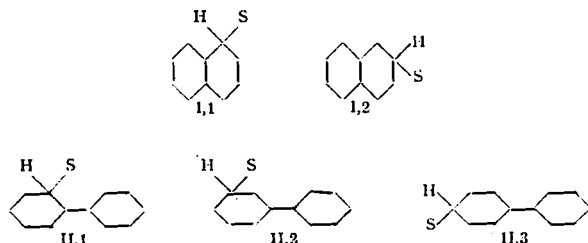
⁵²⁾ Z. Unters. Lebensmittel 68, 533 [1934].

Zur Theorie der Substitution des Naphthalins und Diphenyls

Von Doz. Dr.-Ing. F. SEEL, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die entwickelten Anschauungen¹⁾, welche eine erfolgreiche Deutung der bei der Zweitsubstitution des Benzols auftretenden Gesetzmäßigkeiten ermöglicht haben, sollen nunmehr auf die mehrkernigen aromatischen Systeme des Naphthalins und Diphenyls übertragen werden. Wie früher betrachten wir die Reaktionsgeschwindigkeit²⁾ als maßgebend für den Verlauf der Reaktion und suchen die energetische Lage der denkbaren isomeren Vorstufen (= Aktivierungsstufen) einer Substitution aus der Zahl und Art ihrer Valenzzustände mit maximaler Doppelbindungszahl abzuschätzen, d. h. das reaktive Verhalten der untersuchten Verbindungen wird nicht aus einer einzigen Valenzformel, sondern einer Gesamtheit von solchen erschlossen.

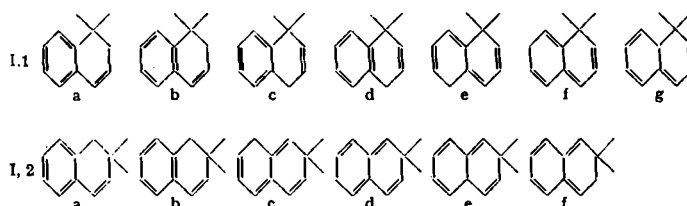
Bekanntlich ergeben sich für das Naphthalin zwei, für Diphenyl drei Möglichkeiten der Erstsitution und es sind diesen die folgenden Vorstufen zuzuordnen:



¹⁾ Vgl. F. Seel, diese Ztschr. 60, 300 [1949]. Anm. b. d. Korrr.: Erst nach Drucklegung dieser Arbeit ist dem Verf. bekannt geworden, daß während des Krieges in den USA von G. W. Wheland ebenfalls eine moderne Theorie der Benzolsubstitution auf der Betrachtung der Aktivierungskonfigurationen begründet worden ist. (Vgl. Amer. Chem. Soc. 64, 900 [1942] und Buch „The Theorie of Resonance“, New York, John Wiley and Sons, Inc.) Die Ableitungen und Folgerungen Whelands stimmen mit den hier vorgebrachten im Wesentlichen überein. Vom Verf. wurde diese Schlußweise erstmalig zur Deutung der Reaktivität der Chinontetraphenyl-dimethide und der Acene herangezogen und darüber in einem Vortrag im Chemischen Colloquium der Universität Frankfurt a. M. am 21. I. 1944 berichtet. Vgl. Z. Elektrochem. 52, 182 [1948].

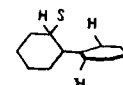
²⁾ Es muß hierbei vorausgesetzt werden, daß die Aktivierungsenergie genügend hoch ist.

Bei den Konfigurationen des Naphthalins 1, 1–2 sind 7 bzw. 6 Valenzformeln mit maximaler Doppelbindungszahl zu berücksichtigen:



und in ähnlicher Weise findet man für die Vorstufen der o- und p-Substitution des Diphenyls 9, der m-Substitution 6 Valenzformeln.

Hiermit ist schon anschaulich der Grund dafür zu erkennen, daß die Substitution des Naphthalins bevorzugt in der α -Stellung eintritt und die weitere, von der β -Stellung ausgehende Ringangliederung die gewinkelte Konfiguration anstrebt³⁾; denn die Vorstufe für die α -Substitution besitzt ja die größere Bildungswahrscheinlichkeit infolge der höheren „Mesomerie-Energie“. Beim Diphenyl ergibt sich sofort die m-Substitution als weniger wahrscheinlich, während die o- und p-Substitution zunächst gleichermaßen begünstigt erscheinen. Allerdings ist hierbei daran zu denken, daß die o-Substitution unter Umständen durch die Wasserstoffatome in o' räumlich behindert sein kann und dann der zweite Benzolring durch eine Drehung um die Längsachse des Diphenyl-Systems ausweichen muß:



³⁾ Die Ringangliederung kann als Sonderfall der Zweitsubstitution betrachtet werden. Dieses Problem ist neuerdings in einer Arbeit von R. Huisgen (Liebigs Ann. Chem. 559, 101 [1948]) eingehend behandelt worden. Es sei besonders auf das eindrucksvolle experimentelle Material hingewiesen, welches dort gegeben ist. Die theoretischen Erläuterungen sind allerdings andere als hier und weniger einfach.