

Zur Illustration der Brauchbarkeit unserer Methode sind noch weitere Diagramme wiedergegeben, die in folgender einfacher Weise reproduziert wurden: Man legte die nach der Rubeanwasserstoff-Behandlung durch Baden in 1 n-Soda-Lösung und Wasser vom Farbstoff völlig befreiten, trocknen Papiere in einen Kopierrahmen auf Bromsilberpapier und belichtet, nachdem man die obere Kante der Kupferfront durch einen horizontalen Schwarzpapierstreifen eben abgedeckt hat, etwa 10 sec. Die abgebildeten Diagramme zeigen nun die Cu-freien Flächen als kompakte schwarze Hügel; zur Auswertung müssen diese in der oben beschriebenen Weise umgezeichnet werden, was in Bild 4, rechts, dem Pherogramm des Serums eines Plasmocytomkranken geschehen ist. Hierin sieht man eine deutliche γ -Globulin-Vermehrung gegenüber dem Normalwert (52,4% Albumin, 30,5% γ -Globulin), welche in der gleichen

Größenordnung am selben Serum in der Tiselius-Apparatur gefunden wurde (50,5% Albumin, 30,0% γ -Globulin, Bild 4 links³⁾). Die weiteren Diagramme (Bilder 5 u. 6) zeigen Originalkontaktabzüge der Pherogramme verschiedener pathologischer Seren und vom

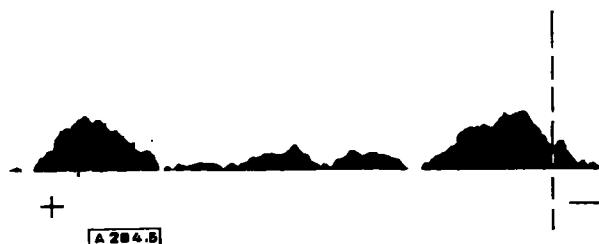


Bild 5

Serum A. L. Periarteritis nodosa mit starken Ödemen
Ges. Eiweiß nur 4,26%, durch Fraktionierung bestimmt: 1,32% Alb.
2,34% Globuline

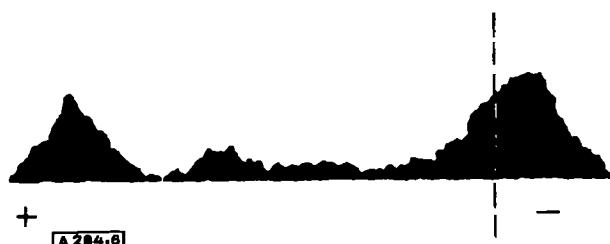


Bild 6

Serum P. M. Endocarditis lenta, stark vermehrtes γ -Globulin (rechts)

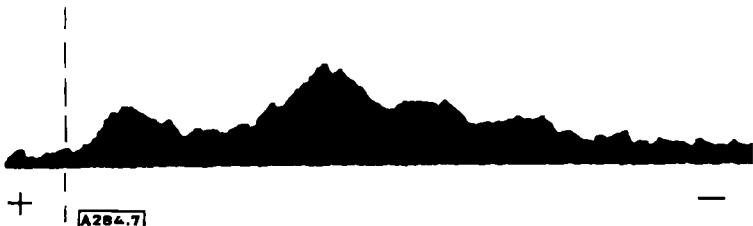


Bild 7
Pherogramm von Cobra-Gift

rohen Cobratoxin (Bild 7). Auch andere natürliche Proteingemische (Eiereiweiß, Milchproteine, Hefemacerationssaft usw.) lassen sich so trennen und auswerten. Die Konzentration an den einzelnen Komponenten soll dabei mindestens 0,5% betragen; es lassen sich aber noch 0,1% eben nachweisen.

Für die Anwendung der Methode in der Klinik kann man sich einer bequemeren, dafür aber etwas ungenauerer Auswertung bedienen. Es lassen sich nämlich die Originallücken graphisch in Dreiecke etwa gleichen Flächeninhalts verwandeln. Die in der oben ausgeführten Weise verzerrten Dreiecksflächen $\frac{1}{2} \text{ Basis} \times \left(\frac{h_{\max}}{y} - 1 \right)$ sind verständlicherweise ebenfalls den Protein-Konzentrationen proportional. Der Vergleich von Konzentrationsverhältnissen, die einmal durch Integrieren der umgezeichneten Kurvenzüge und zum anderen auf die vereinfachte Weise am selben Pherogramm gewonnen wurden, ergibt gegenseitige Maximalabweichungen von $\pm 10\%$.

Fräulein E. Ringemann danken wir sehr für die Anfertigung des photographischen Illustrationsmaterials, W. Möhle für die Zeichnungen.

Eingeg. am 16. Juli 1950. [A 284]

³⁾ Die Vergleichselektrophorese wurde von Dr. Sandkühler an der Med. Univ.-Klinik Heidelberg durchgeführt, dem wir dafür und für die Überlassung anderer Serumproben zu danken haben.

Sterische Hinderung und cis, trans-Isomerie bei der Dienreaktion konjugiert-ungesättigter Fettsäuren

Die Pandienzahl

Von Dr. J. D. von MIKUSCH, Hamburg-Harburg. F. Thörl's Vereinigte Harburger Ölfabriken

Bei künstlich konjugierten Ölen und Fettsäuren ergibt die Dienzahlbestimmung bedeutend kleinere Werte als die UV-Methode. Offensichtlich werden einige Isomere nicht erfaßt. Es wurde daher eine abgewandelte Untersuchungsmethode entwickelt, welche es ermöglicht, quantitativ die konjugiert-ungesättigten Bestandteile als „Pandienzahl“ zu erfassen, und mit deren Hilfe es u. a. möglich ist, in die Verteilung der Isomeren Einblick zu erhalten.

I. Unterschiede bei der Bestimmung der Konjugation auf dienometrischen und anderen Wegen

Die „Dien synthese“ nach Diels und Alder wurde zuerst von Kaufmann und Baltes¹⁾ zur quantitativen Bestimmung von konjugierten Doppelbindungen in Fettsäuren und Ölen herangezogen. Dabei läßt man Maleinsäureanhydrid in Aceton-Lösung bei 100° C im Überschuß auf den Fettkörper wirken, und das unverbrauchte Anhydrid wird als Säure zurücktitriert. Eine von Ellis und Jones²⁾ vorgeschlagene Form unterscheidet sich hiervon im wesentlichen durch die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel und eine höhere Arbeitstemperatur bei kürzerer Einwirkungsdauer. An allen bisher nach diesen Methoden untersuchten Verbindungen, wie α -, β - und Pseudoeläostearinsäure, α - und β -Licansäure, 9,11-Octadecadiensäure (Fp 54°) und 10,12-Octadecadiensäure (Fp 57° C) sowie deren Estern, wurden theoretische Werte für die Anlagerung von je einer Molekel Maleinsäure an ein konjugiertes System beobachtet.

Da somit alle bekannten und rein isolierbaren konjugierten Fettsäuren und deren Abkömmlinge quantitativ auf die Bestimmung mit Maleinsäureanhydrid ansprachen, galten die nach dieser Methode ermittelten „Dienzahlen“ als ein zuverlässiges Maß für die in Fetten und Ölen vorhandene Konjugation. Zwischen den Ergebnissen der Methoden von Kaufmann und Baltes einerseits und Ellis und Jones andererseits zeigten sich nur geringe Unterschiede, doch konnte in einem Fall³⁾ gezeigt werden, daß geringe Abweichungen bei letzterer bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen auftreten können.

Später gelang es auch durch spektrographische oder spektrophotometrische Messung der Absorptionsfähigkeit im Ultravioletten, den Anteil an konjugierten Doppelbindungen zu bestimmen. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Fettstoffe wurde von Kass ausführlich beschrieben⁴⁾. Eine eingehende Behandlung in deutscher Sprache liegt von Kaufmann und Volbert

¹⁾ Fette u. Seifen 43, 93–97 [1936].
²⁾ Analyst 61, 812–816 [1936].
³⁾ Pelikan, K. A. u. v. Mikusch, J. D., Oil and Soap 14, 209–210 [1937].
⁴⁾ Kass, J. P. in Mattiello, J. J.: „Protective and Decorative Coatings“ IV., 362–405, New York [1944].

vor⁵). Im Gegensatz zur chemischen Methode erlaubt dieser Weg eine Unterscheidung zwischen Dienen, Trienen, Tetraenen usw.

Die UV-Methode ist aber nicht frei von einem gewissen Unsicherheitsfaktor. Die Auswertung muß auf Grund von Eichwerten geschehen, die man an Reinpräparaten der konjugiert-ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Estern ermittelt. Die Bestimmung des Anteils an zwei-, drei- oder vierfach konjugierten Systemen setzt also voraus, daß man die richtigen Absorptionswerte für diese Verbindungen kennt. Auch darf die Höhe der Absorption und die Lage der Absorptionsmaxima nicht von weiteren Faktoren, wie z. B. die Isomerie des konjugierten Systems, abhängig sein. Diese Bedingung ist nicht restlos erfüllt, d. h. die Absorption in den maßgeblichen Wellenlängenbereichen ist in den bisher untersuchten Fällen nicht für alle Isomeren identisch. Die Abweichungen genügen, um den spektrophotometrisch bestimmten Werten eine gewisse Ungenauigkeit zu geben.

Verglich man nun die Ergebnisse der chemischen und physikalischen Methoden miteinander, so zeigte sich Übereinstimmung, solange es sich um natürliche Öle und deren Fettsäuren handelte. Die konjugierten Bestandteile solcher Öle, wie Holzöl und Oiticicaöl, sind dieselben dreifach ungesättigten Säuren, wie α -Eläostearinsäure und α -Licansäure, die auch zur Eichung der spektrophotometrischen Meßweise gedient haben.

Anders verhält es sich bei künstlich konjugierten Ölen und Fettsäuren, wie sie neuerdings nicht nur im Laboratorium, sondern auch technisch gewonnen werden, sei es auf dem Wege der Alkaliisomerisation oder durch katalytische Konjugierung von Ölen mit isoliert-ungesättigten Fettsäuren, wie Linol- und Linolensäure. Bei diesen Produkten werden verhältnismäßig niedrige Dienzahlen beobachtet, während die UV-Methode wesentlich höhere Anteile an Konjugation anzeigen.

An den nach einem in USA entwickelten Verfahren alkaliisomeralisierten Soja- und Leinölsäuren wurden z. B. folgende Werte gefunden⁶:

| | Dienzahl mit Maleinsäure-anhydrid | Spektrometr. Dienzahl |
|--|-----------------------------------|-----------------------|
| Destillierte „Conjusoy“-Fettsäuren | 10,5 | 29,8 |
| Destillierte „Conjulin“-Fettsäuren | 24,7 | 36,9 |

Unterschiede dieser Größenordnung können aber nicht durch die oben angeführten Ungenauigkeiten durch Eichfehler bei der UV-Methode verursacht sein. Jedenfalls haben die bisher beobachteten Abweichungen im Absorptionsvermögen von Isomeren im Höchstfall 20% nicht überstiegen.

Ahnliche Verhältnisse liegen auch beim Rizinenöl vor, das durch Dehydratisierung von Rizinusöl unter Bildung von zum Teil konjugierten Octadecadiensäuren gewonnen wird.

Auch die jodometrisch bestimmten „Woburn“-Dienzahlen, welche die unterschiedliche Aktivität des konjugierten Systems gegenüber verschiedenen Halogen-Lösungen zu deren Bestimmung zu Grunde legen⁷), liegen bei derartigen Produkten bedeutend höher, als die auf Grund der Diensynthese ermittelten Dienzahlen erwarten lassen.

II. Die Struktur der bisher untersuchten konjugiert-ungesättigten Fettsäuren

Setzt man die Richtigkeit der spektrophotometrisch oder jodometrisch ermittelten Werte wenigstens größenordnungsmäßig voraus, so ist man zur Schlußfolgerung gezwungen, daß die auf künstlichem Wege gewonnenen konjugiert-ungesättigten Öle Bestandteile aufweisen, die sich hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Maleinsäureanhydrid von den bisher geprüften konjugierten Fettsäuren unterscheiden. Während die in reiner Form geprüften konjugierten Octadecadiensäuren Maleinsäureanhydrid quantitativ unter den Bedingungen der *Kaufmann-Baltes* oder auch der *Ellis-Jones*-Methode anlagern, müssen beispielsweise im konjugierten Leinöl und im Rizinenöl Isomere vorhanden sein,

die unter denselben Bedingungen nur wenig oder kein Maleinsäureanhydrid aufnehmen.

Morrell und Mitarbeiter⁸) haben bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit α - und β -Eläostearinsäure und ebenso mit α - und β -Licansäure festgestellt, daß die Diensynthese bei den α -Verbindungen jeweils an einem anderen Paar von Doppelbindungen innerhalb des Triensystems eingreift als bei den isomeren β -Verbindungen. Diese Beobachtung deutet bereits an, daß nicht alle konjugierten Systeme in gleicher Weise zur Anlagerung von Maleinsäureanhydrid befähigt sind, sondern daß gewisse cis, trans-isomere Konstellationen bevorzugt werden.

Bisher wurden nur zwei doppelt konjugiert-ungesättigte Fettsäuren mit den dazugehörigen Estern nach der Dienzahlmethode geprüft. *Kaufmann* und *Baltes* untersuchten die nach *Mangold* aus dem Destillat von Rizinelaidinsäure erhältliche 9,11-Linolsäure und fanden theoretische Werte für die Anlagerung⁹). Diese Beobachtungen wurden von anderen bestätigt. Der Verfasser fand ebenfalls theoretische Werte nach der *Kaufmann-Baltes*-Methode an einer aus Rizinenöl durch Alkaliisomerisation gewonnenen 10,12-Linolsäure⁹). Beide Säuren haben einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von 54 bzw. 57° und waren deshalb die aus den Ausgangsprodukten jeweils am leichtesten isolierbaren Isomere.

Ebenso wie die Schmelzpunkte der Elaidin-, Rizinelaidin- und Linolelaidinsäure höher liegen als die der nicht elaidinierten Isomere, so ist auch anzunehmen, daß es sich bei den beiden konjugierten Octadecadiensäuren um die Elaidin-Formen, also – entsprechend der heute gültigen Auffassung – um die trans, trans-Isomeren handelt.

Diese Auffassung wird bekräftigt, wenn man die Entstehungsweise der beiden hochschmelzenden, konjugierten Säuren betrachtet.

Die *Mangoldsche* Säure bildet sich normalerweise nur bei der Dehydratisierung der Rizinelaidinsäure, nicht aber bei der Rizinolsäure¹⁰). Damit ist zunächst die 9,10-Doppelbindung als trans-Form festgelegt, während die neu entstehende 11,12-Bindung sowohl als cis- wie als trans-Form auftreten kann. Da aber bei der Dehydratisierung von Rizinolsäure, wobei cis, cis- und cis, trans-Isomere entstehen können, keine hochschmelzende Fettsäure auftritt, wird man der aus Rizinelaidinsäure gebildeten festen Säure die trans, trans-Struktur zuschreiben dürfen.

Anders verläuft die Entstehung der festen 10,12-Octadecadiensäure⁹). Sie bildet sich aus der 9cis, 12trans-Linolsäure des Rizinenöls durch Verschiebung der 9,10-Doppelbindung in die Position 10, 11. Während die nicht bewegte Doppelbindung also schon die trans-Struktur hat, kann die verschobene an der neuen Stelle als cis- oder trans-Bindung auftreten. Auch hier kann unterstellt werden, daß die hoch schmelzende Säure, da sich eine solche bei gleicher Behandlung von cis, cis-Linolsäure nicht bildet, das trans, trans-Isomere darstellt. Diese Überlegungen, die sich auf eingehende, zum Teil unveröffentlichte Untersuchungen der Isomerisationsvorgänge stützen, finden auch durch die unten beschriebenen Beobachtungen ihre Bestätigung.

Wenn demnach die einzigen bisher geprüften konjugierten Diene trans, trans-Isomere darstellen, so erhebt sich die Frage, ob auch die cis, cis- und die cis, trans- bzw. trans, cis-Isomeren in gleicher Weise zur Anlagerung von Maleinsäureanhydrid befähigt sind.

III. Sterische Betrachtungen am Modell

Diese Frage wurde zunächst theoretisch mit *J. J. A. Blekkingh* und *E. G. Elias* am *Stuartschen* Molekellmodell untersucht¹¹). Das Ergebnis dieser bisher nicht veröffentlichten Studie läßt sich wie folgt zusammenfassen:

A) Das konjugierte trans, trans-System in einer aliphatischen Kette ist um die zentral zwischen den Doppelbindungen gelegene Kohlen-

⁵) „Zur Technik der Absorptionsspektrographie auf dem Fettgebiet“, DGF-Tagung, Münster, Sept. 1949. Vgl. dazu diese Ztschr. 62, 39 [1950].

⁶) v. Mikusch, J. D., „Die Alkali-Isomerisation zur Herstellung von konjugiert-ungesättigten Verbindungen und schnelltrocknenden Ölen“. Vgl. diese Ztschr. 61, 457 [1949].

⁷) v. Mikusch, J. D. u. Frazier, Ch., Ind. Engng. Chem., Anal. Edit. 15, 109–113 [1943].

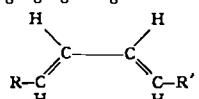
⁸) Morrell, R. S. u. Samuels, H. J., J. Chem. Soc. 1932, 2251–2254; Morrell, R. S. u. Davis, W. R., J. Soc. Chem. Ind. 55, 237–246T, 261–267T [1936].

⁹) v. Mikusch, J. D., J. Amer. Chem. Soc. 64, 1580–1582 [1942].

¹⁰) v. Mikusch, J. D., Farbe u. Lack 55, 361–366, 401–405 [1949].

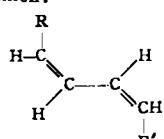
¹¹) Unveröffentl. Gemeinschaftsarbeit mit E. G. Elias u. J. J. A. Blekkingh, Zwijndrecht und Amsterdam 1948.

stoff-Kohlenstoff-Bindung vollkommen frei drehbar. Es kann daher ohne sterische Behinderung in die für den Ringschluß bei der Diensynthese erforderliche Halbringlage gelangen:



B) Das konjugierte cis, trans- bzw. das trans, cis-System ist nur unter einer wenn auch geringen Spannung in die Halbringlage zu bewegen, sofern man die Größenverhältnisse des *Stuart*-Modells als Kriterium für freie Drehbarkeit zugrunde legt*).

C) Das konjugierte cis, cis-System entbehrt der Drehbarkeit um die zentral gelegene C-C-Bindung in solchem Maße, daß es unmöglich ist, die Molekel ohne grobe Verzerrung in die Halbringlage zu bewegen. Beim *Stuart*-Modell ist diese Bewegung überhaupt nicht auszuführen. Somit ist für die cis, cis-Konjugation neben einem Bereich von Zwischenlagen die folgende bevorzugte, spannungsfreie Position anzunehmen:



Als Regel ergibt sich für alle in aliphatischen Ketten liegenden Diene mit mindestens einer cis-Doppelbindung eine Bevorzugung einer trans-Lage der beiden Doppelbindungen zueinander und für das cis, cis-System insbes. ein Verbot der für die Diensynthese günstigen Halbring- oder cis-Lage.

Überträgt man diese Erkenntnisse auf den Fall der Maleinsäureanhydrid-Anlagerung unter den Bedingungen der fettchemischen Dienometrie, so kommt man zu folgendem Postulat:

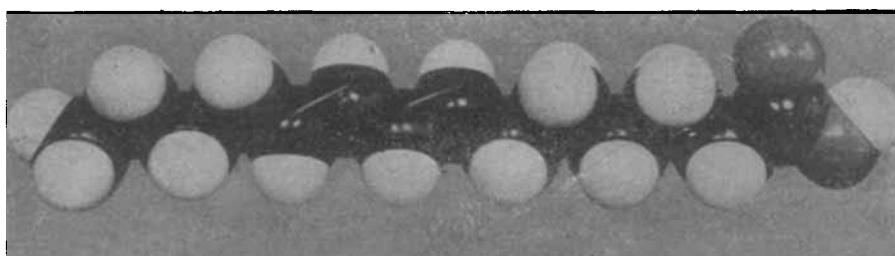
A) Eine an Verbindungen mit trans, trans-Doppelbindungen erarbeitete Methode muß nicht notwendig für die quantitative Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an cis, trans- bzw. trans, cis-Systeme genügen, da bei diesen eine sterische Hemmung zu überwinden ist. Diese dürfte sich in einer verlangsamten Addition und einer höheren Aktivierungsenergie äußern.

B) Die Anlagerung an cis, cis-Konjugate ist unter milden Bedingungen überhaupt nicht zu erwarten und bedarf entweder einer bedeutenden Aktivierung der Systeme oder aber einer vorausgehenden Umlagerung in das trans, trans- oder zumindest das cis, trans- bzw. trans, cis-System.

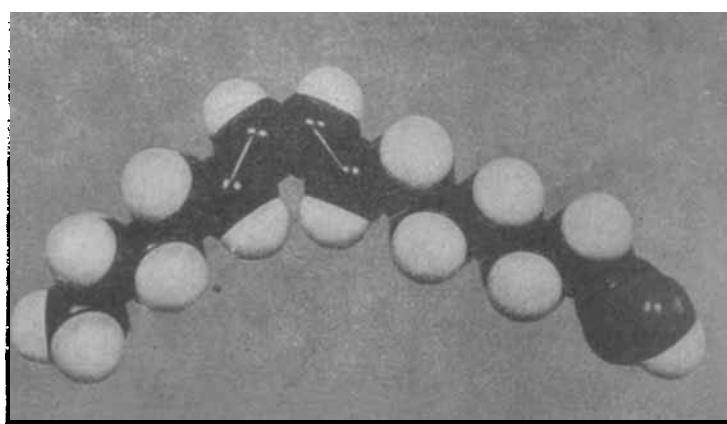
Hierzu ist noch zu bemerken, daß die Umlagerung des cis, cis-Systems in das trans, trans-System modellmäßig einfacher

vor sich geht als seine Umlagerung in ein cis, trans- oder trans, cis-System. Befindet sich nämlich eine Fettsäurekette mit cis, cis-Konjugation in der normalen, spannungsfreien, also gestreckten Kettenlage, so läßt es sich durch Umklappen der beiden zentralen Kohlenstoffe ohne Drehen der einen oder anderen Kettenhälfte in die ebenfalls gestreckte Lage des trans, trans-Isomeren bringen. Demgegenüber erfordert die „Elaidinierung“ von nur

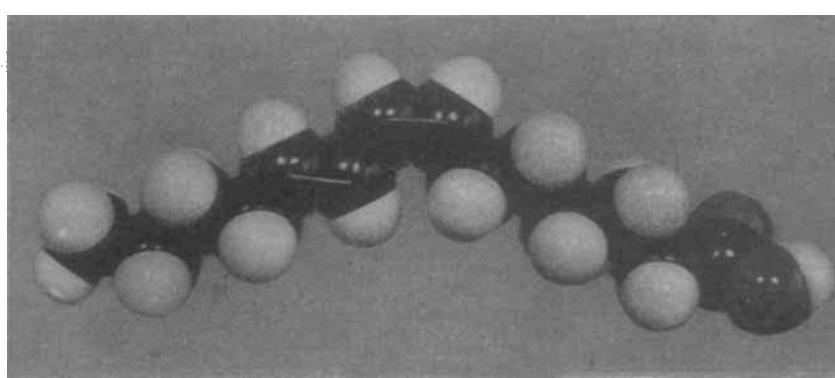
Beispiel einer konjugiert-ungesättigten Fettsäure (7,9-Tetradecadiensäure) in drei isomeren Formen, jeweils in weitmöglichst gestreckter und geknickter (Halbring)-Lage



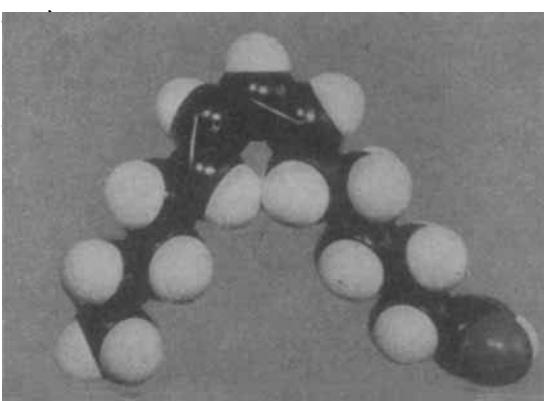
1) trans-trans; gestreckt



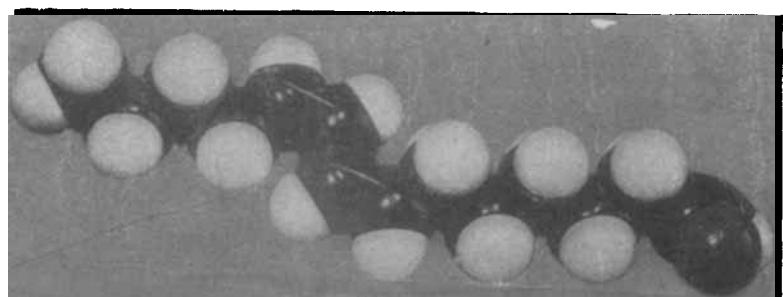
1a) trans-trans; Doppelbindungen in Halbringlage



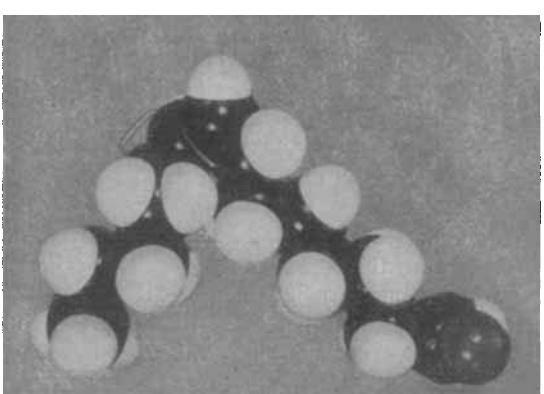
2) cis-trans; gestreckt



2a) cis-trans; bei Halbringlage berühren sich die H-Atome am 6. und 10. Kohlenstoff



3) cis-cis; gestreckt



3a) cis-cis; Drehung in die Halbringlage unmöglich

einer einzelnen cis-Doppelbindung in die trans-Lage eine Bewegung einer der beiden Kettenhälften. Vielleicht hängt es hiermit zusammen, daß die natürlichen konjugierten Triene, wie die α -Eläostearinsäure, leichter in die isomere β -Form übergehen als beispielsweise die Ölsäure in die Elaidinsäure.

- Inwieweit gelingt es nun, die theoretischen und modellmäßi gewonnenen Einsichten in die Praxis zu übertragen und durch den Versuch zu bestätigen?

IV. Konjugierte, gegen Maleinsäureanhydrid träige Isomere

Ausgehend von dem Gedanken, daß bei der Alkaliisomerisation von Linolsäure (9 cis, 12 trans-Octadecadiensäure) jeweils nur eine Doppelbindung verschoben wird und diese an der neuen Stelle als cis- oder trans-Bindung auftreten kann, lassen sich die folgenden Isomeren im Koniugat erwarten:

9 cis, 11 cis Octadecadiensäure
 9 „ 11 trans „
 10 „ 12 cis „
 10 trans, 12 „

Wird eine Elaidinierung der nicht bewegten Doppelbindungen also vermieden, so können je zwei cis, cis- und zwei gemischte Isomere auftreten. Reagiert wenigstens eines oder ein Paar dieser Isomeren unter den üblichen Bedingungen der Dienzahlmethode nicht mit Maleinsäureanhydrid, so muß sich aus dem Reaktionsgemisch eine Fraktion isolieren lassen, die zwar konjugiert ungesättigt ist, aber eine Dienzahl von praktisch Null anzeigt.

Ein durch wiederholte Fraktionierung von alkaliisomerisierter Linolsäure gewonnenes, bei 7° schmelzendes Präparat zeigte nach der *Kaufmann-Baltes*-Methode eine Dienzahl von 8,5. Auf jodometrischem Wege, nämlich aus der *Woburn*-Jodzahl von 166,1 und der Partialjodzahl von 88,7, berechnete sich jedoch eine Dienzahl von 77,4, entsprechend einer Konjugation von 85,5%.

In Hinblick auf obiges Postulat, daß eine Aktivierung oder Elaidinierung notwendig ist, um zu einer quantitativen Maleinsäureanhydrid-Anlagerung zu gelangen, wurde nun die Dienzahlbestimmung in der Weise wiederholt, daß das in der Ampulle befindliche, eingewogene Muster mit einer Spur Jod in Aceton versetzt wurde, ehe die Maleinsäureanhydrid-Lösung zugegeben wurde. Hierbei resultierte eine Dienzahl von 75,9, die nunmehr innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit der Woburn-Dienzahl übereinstimmt.

Bei weiteren Fraktionierversuchen an Linolsäure-Isomerisaten wurde ein bei 17° schmelzendes Präparat gewonnen, welches unter den üblichen Bedingungen eine Dienzahl von 2,0 zeigte, während die Bestimmung mit Jod-Zusatz einen Wert von 87,8 ergab. Weitere Krystallisation des Präparats erhöhte die in Anwesenheit von Jod ermittelte Dienzahl auf 88,1 bzw. 88,6, entsprechend einer nahezu 98 proz. Reinheit, wenn man den theoretischen Wert von 90,5 für Anlagerung eines Mols Maleinsäure-anhydrid an die reine konjugierte Fettsäure zugrunde legt.

Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß es konjugiert-ungesättigte Fettsäuren gibt, die Maleinsäureanhydrid unter den Bedingungen der akzeptierten Dianzahlbestimmung so gut wie nicht addieren, während sie andererseits durch Aktivierung mit Jod anlagerungsfähig werden.

V. Die Dianzahlbestimmung unter Aktivierung mittels Jod

Es galt nun zu zeigen, unter welchen Bedingungen reproduzierbare Dienzahlen an den trägen Isomeren erhältlich sind, und eine Ausführungsform festzulegen, die auch bei Anwesenheit dieser Isomeren quantitative Anlagerung ergibt.

Über die Höhe des erforderlichen Jod-Zusatzes sowie die Wirkung von Belichtungseinflüssen geben die folgenden Versuchsserien Auskunft, bei welchen die Dianzahl jeweils unter den angedeuteten Bedingungen an verschiedenen Fraktionen aus alkaliisierter Linolsäure bestimmt wurde.

| | | |
|-----------|---|------------------|
| Serie I | Woburn-Dienzahl | 77,4 |
| | Normale Dienzahl | 8,4 |
| | Einwaage nach Zusatz von 1 ml Aceton 1 h mit UV-Lampe belichtet | 10,4 |
| | Muster in vacuo mit UV belichtet | 34,4 |
| | Einwaage mit 0,00075 g Jod in 0,25 ml Aceton versetzt | 75,9 |
| Serie II | (Einwaage jeweils ca. 0,15 g) | |
| | Normale Dienzahl | 9,0 |
| | mit 0,015 ml einer 1% Jod-Lösung*) | 19,6 |
| | „ 0,15 „ 1% „ | 38,1 |
| | „ 0,75 „ 1% „ | 76,6 |
| | *) Durch Auflösen von 1 g Jod in 1000 ml Aceton. | |
| Serie III | Normale Dienzahl | 19,6 |
| | auf 0,18 g Einwaage 0,75 ml obiger Jod-Lösung | 77,0 |
| | „ 0,11 g „ 1,5 „ „ „ | 81,1 |
| Serie IV | Normale Dienzahl | 13,1 |
| | auf 0,11 g Einwaage 1 ml obiger Jod-Lösung | 80,4 |
| | „ 0,16 g „ 2 „ „ „ | 77,0 |
| | „ 0,10 g „ 4 „ „ „ | 37,9 |
| | Blindversuche hierzu: ohne Jod-Lösg., verbraucht | 21,5 |
| | mit 1 ml „ „ „ | 21,55 |
| | „ 4 „ „ „ „ | 21,58 |
| Serie V | (Einwaage jeweils 0,09—0,13 g in 1 ml Aceton gelöst) | |
| | Normale Dienzahl | 14,2; 14,7; 14,2 |
| | mit 0,2 ml einer 1% Jod-Lösung | 75,8; 77,4 |
| | „ 0,5 „ 1% „ „ | 81,0; 80,9 |
| | „ 1,0 „ 1% „ „ | 81,2; 81,5 |
| | „ 0,2 „ 1% „ „ | 64,4; 38,9 |
| | „ 0,4 „ 1% „ „ | 55,8; 54,1*) |
| | „ 0,8 „ 1% „ „ | 82,9; 77,0*) |
| | *) Graue bzw. braune Ausflockung des Additionsprodukts. | |
| Serie VI | (Einwaagen wie oben, jeweils mit 1 ml 1% Jod-Lösung). | |
| | Normale Dienzahl (ohne Jod) | 14,4 |
| | Jod-Zusatz im Dunkeln | 82,3; 80,9 |
| | Jod-Zusatz im Tageslicht, sofort weiterbehand. | 81,1; 81,1 |
| | dito, aber 1 h stehenglassen | 81,7 |
| | dito, aber 10 min mit UV belichtet | 81,7; 81,7 |
| | dito, aber 1 min im dir. Sonnenlicht | 63,3; 68,1 |
| | dito, aber 30 min im dir. Sonnenlicht | 51,8; 62,6 |

Diese Versuche zeigen folgendes:

- Diese Versuche zeigen folgendes.

 - 1) Der Jod-Zusatz muß innerhalb gewisser Grenzen liegen; das Minimum liegt bei etwa 0,5% der Einwaage, das Maximum bei etwa 1,5%, doch spielt auch die Konzentration der Jod-Lösung dabei eine Rolle. Maximale und gut reproduzierbare Werte ergeben sich bei Zusatz von 1 ml einer 0,1 proz. Jod-Lösung in Aceton zu einer Einwaage von 0,09 bis 0,13 g.
 - 2) Während durch Bestrahlung mit UV-Licht Umlagerungen ausgelöst werden können, die eine Erhöhung der Anlagerungsbereitschaft bewirken, treten Störungen bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht auf die mit Jod versetzten Proben auf. Zerstreutes Tageslicht ist jedoch bis zu einstündiger Einwirkung vor dem Zusatz der Maleinsäureanhydrid-Lösung unschädlich.
 - 3) Für den Blindversuch spielt der Jod-Zusatz keine Rolle.

Nachdem sich hieraus die zur Erzielung einer reproduzierbaren Anlagerung an die trägen Isomeren geeigneten Bedingungen festlegen ließen, galt es, das Verhalten verschiedener konjugierter, sowie nicht konjugierter Fettstoffe mit der neuen Arbeitsweise zu prüfen, um hieraus auf die Allgemeingültigkeit der Methode Rückschlüsse ziehen zu können^{11a)}.

VI. Die Pandienzahl diverser Öle und Fettsäuren

Ein aus den Fettsäuren von Safloröl durch wiederholte Kry-
stallisation bei Temperaturen bis -70° nach *Frankel* und Mit-
arbeiterin¹²⁾ gewonnene, etwa zu 97% reine Linolsäure (JZ nach
Wijs 178,5; n_D^{25} 1,4680) zeigte eine Dienzahl von 2,1 ohne und
2,7 mit Zusatz von Jod, entsprechend den oben festgelegten Be-
dingungen (vgl. VIII). Ein anderes, durch Entbromen von Te-
trabromstearinsäure in Äther nach *Frankel* und *Brown*¹³⁾ ge-
wonneses Präparat (JZ nach *Wijs* 180,0; n_D^{25} 1,4678) gab in
beiden Fällen einen Wert von 2,6. Wenn man hieraus auch auf
die Anwesenheit von 2–3% an konjugierten Isomeren schließen
kann, so zeigt sich doch keinerlei etwa durch den Zusatz von Jod

¹¹⁸⁾ Die Werte wurden durch Fr. U. Dylla bestimmt, für deren fähige Mitarbeit ihr der Dank des Verfassers ausgedrückt sei.

^{12a}) Frankel, J. S., Stoneburner, W. u. Brown, J. B., J. Amer. Chem. Soc. 65, 259-262 [1943].

¹⁹) Ebenda 65, 415—418 [1943].

verursachte Anlagerung an das isolierte System von Doppelbindungen der Linolsäure. Dasselbe gilt für eine nach *van der Steur*¹⁴⁾ hergestellte Linolealidinsäure sowie für reine Rizinelaidinsäure, wobei weder mit noch ohne Jod nennenswerte Addition stattfand.

Dies ist besonders deshalb wichtig, da Maleinsäureanhydrid bekanntlich bei hohen Temperaturen auch mit nicht konjugierten Isomeren, ja selbst mit einfach-ungesättigten Verbindungen wie Ölsäure reagieren kann¹⁶⁾. Ferner können Jod und Jod-Verbindungen die Konjugierung isolierter Doppelbindungen hervorrufen. Von *Mikusch* und *Frazier*⁷⁾ haben gezeigt, daß bei längerer Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf Sojaölsäuren in hochsiedenden Lösungsmitteln eine scheinbare Dienzahl resultiert, die etwa einer Anlagerung an die vorhandene Linol- und Linolensäure entspricht. *Durr* und *Wendling*¹⁸⁾ bestimmen eine sogenannte Isodienzahl bei 190–195° und erzielen damit am Leinöl Werte von 66 bis 68, die eindeutig zeigen, daß hierbei auch die isoliert-ungesättigten Systeme, u. U. unter gleichzeitiger Konjugierung, zur Anlagerung kommen.

Die in Gegenwart von Jod bestimmten, modifizierten Dienzahlen wurden nun an diversen Produkten mit konjugiert-ungesättigten Bestandteilen mit der nach 1) ermittelten Dienzahl verglichen. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird dabei die neue Kennzahl als „Pandienzahl“ bezeichnet, womit gesagt sein soll, daß sie alle konjugierten Isomeren erfaßt (Tab. 1). Der Name Dienzahl ohne besonderen Zusatz wäre hierfür verwirrend angesichts der Tatsache, daß die so von *Kaufmann* und *Baltes* benannte Kennzahl bereits seit vielen Jahren zur Charakterisierung von Fetten und Ölen dient hat.

| Nr. | Muster | Dienzahl | Pandienzahl |
|-----|---|----------|-------------|
| 1 | Linolsäure (durch Krystallisation) | 2,1 | 2,7 |
| 2 | Linolsäure (durch Entbromung) | 2,6 | 2,6 |
| 3 | Linolealidinsäure | 0,7 | 0,5 |
| 4 | Rizinelaidinsäure (unrein) | 2,1 | 3,0 |
| 5 | Rizinelaidinsäure (rein) | — | 0 |
| 6 | 9,11-Octadecadiensäure (Fp 54°) | 89,1 | 88,4 ± 0,3 |
| 7 | 10,12-Octadecadiensäure (Fp 57°) | 89,4 | 89,0 ± 0,5 |
| 8 | Chinesisches Holzöl | 66,4 | 66,3 ± 0,2 |
| 9 | Oiticicaöl | 45,4 | 46,0 ± 0,5 |
| 10 | „Ciccoel“ | 49,9 | 50,8 ± 0,3 |
| 11 | Rizinenöl (katalytisch) | 12,3 | 30,0 ± 0,6 |
| 12 | Rizinenfettsäuren (durch Destillation) | 19,9 | 32,3 ± 0,5 |
| 13 | Alkaliisomerisierte Linolsäure (A) | 12,7 | 81,6 ± 0,0 |
| 14 | Alkaliisomerisierte Linolsäure (B) | 5,7 | 73,5 ± 0,3 |
| 15 | Alkaliisomerisierte Linolealidinsäure (C) | 39,2 | 66,1 ± 0,1 |
| 16 | Alkaliisomerisierte Leinölsäuren (D) | 18,3 | 39,9 ± 0,0 |
| 17 | Alkaliisomerisierte Tabaksamenfettsäuren | 4,1 | 37,4 |
| 18 | „Conjulin“ Standöl (USA) | 13,2 | 22,6 ± 0,5 |
| 19 | Katalytisch konjugiertes Leinöl (ILO) | 26,0 | 42,3 ± 1,0 |
| 20 | Bolekoöl | 0,8 | 1,0 ± 0,25 |
| 21 | Bolekofettsäuren | 0 | 0,8 ± 0,25 |
| 22 | Tabaksamenöl | 2,0 | 8,7 ± 0,2 |
| 23 | Sonnenblumenöl | 10,6 | 10,8 |
| 24 | Safloröl | 0 | 6,6 ± 0,2 |
| 25 | Sojaöl | 5,5 | 8,9 |
| 26 | Leindotteröl | 3,8 | 7,7 ± 0,3 |
| 27 | Leinöl | 2,7 | 9,3 ± 0,2 |
| 28 | Lackleinöl | 1,5 | 6,4 ± 0,3 |
| 29 | Geblasenes Leinöl | 9,1 | 10,6 ± 0,1 |
| 30 | Tallöldestillat (harzarm) | 4,0 | 6,7 ± 0,4 |

- A) 15 min. b. 200° in NaOH-Glykol-Lösung
 B) 15 min. b. 180° in KOH-Glykol-Lösung
 C) 120 min. b. 200° in NaOH-Glykol-Lösung
 D) 240 min. b. 200° in wäßriger NaOH-Lösung (Muster Nr. 16 u. 17)

Tabelle 1
Dienzahlen und Pandienzahlen an verschiedenen Produkten

Die beobachteten Werte an Holz- und Oiticicaöl (Handelsproben) und den hochschmelzenden konjugierten Octadecadiensäuren zeigen, daß sich hierbei keinerlei Unterschiede nach den beiden Methoden ergeben. Es sind keine Isomeren vorhanden, die einer Aktivierung bedürfen.

¹⁴⁾ Dissertation, Delft [1928], S. 128–129.

¹⁵⁾ Ross, J. u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 68, 1375 [1946].

¹⁶⁾ Durr, A. u. Wendling, R., Peintures Pigments-Vernis 24, 106–109 [1948].

Die Pandienzahlen von Rizinenöl bzw. -fettsäuren zeigen, daß der Anteil an konjugierten Doppelbindungen höher liegt, als er auf Grund der Dienzahlen errechnet wurde^{17), 18)}. Damit findet die schon erwähnte Beobachtung, daß spektrometrische Untersuchungen auf einen höheren Gehalt an konjugierten Dienen schließen lassen als die Dienzahlbestimmung ihre Erklärung¹⁹⁾.

Je nach der zur Dehydratisierung des Rizinusöls eingeschlagenen Methode schwanken Dien- und Pandienzahlen der resultierenden Rizinenöle; in allen von zahlreichen untersuchten Fällen aber war letztere wesentlich höher als erstere. Aus einem Vergleich dieser Werte mit weiteren Daten geht hervor, daß konjugiert- und isoliert-ungesättigte Fettsäuren bei der Dehydratisierung in etwa gleicher Menge entstehen. Hierüber soll noch an anderer Stelle berichtet werden.

Die verschiedenen künstlich konjugierten Präparate (Nr. 13–19) zeigen ebenfalls durchweg höhere Pandien- als Dienzahlen, wodurch auch hierbei das Auftreten gehemmter Isomeren illustriert wird.

Die Alkaliisomerisation der Reinpräparate wurde laboratoriumsmäßig in Glykol-Lösung so vorgenommen, wie sie auch für andere analytische Zwecke dient^{4, 10)}. Die trocknenden Öle wurden dagegen, dem technischen Verfahren entsprechend, in wäßriger Lauge im Autoklaven isomerisiert⁴⁾. Auf diesem Wege wurde auch das „Conjulin“ (Nr. 18) technisch gewonnen. Das ILO-Muster (Nr. 19) stellt das erste kommerziell hergestellte Produkt dieser Art dar, bei welchem mit Hilfe eines wirksamen Katalysators direkt am Öl eine ebenso weitgehende Konjugierung erzielt wird, wie sie bisher nur über die Alkaliisomerisation der Fettsäuren möglich war. Der Fabrikant dieses Öles nennt einen spektrometrisch ermittelten Anteil an Konjugation von 47%, was mit dem aus der Pandienzahl berechneten von 46,7 hervorragend übereinstimmt.

Die weiteren verzeichneten Werte wurden zum Teil an den Ölen des Handels, zum Teil aus halbtechnisch (Leindotter- und Tabaksamen) oder auch laboratoriumsmäßig (Boleko) aus der Saat gepreßten Ölen bestimmt. Die Dien- und Pandienzahlen dieser Rohöl brauchen nicht notwendigerweise das Vorhandensein von konjugierten Isomeren von Linol- oder Linolensäure anzudeuten, sondern können auch durch das Unverseifbare oder aber durch autoxydative Veränderungen unter Bildung konjugiert-ungesättigter Hydroperoxyde hervorgerufen sein, wie sie von Farmer und Mitarbeitern²⁰⁾ nachgewiesen wurden. Diese Auffassung wird durch die gegenüber Rohleinöl niedrigeren Werte des raffinierten Öles (Lackleinöl) gestützt. Das destillierte Tallöl, das von fester Abietinsäure befreit worden war, zeigte nur geringe Anteile an konjugierten Bestandteilen. Bolekoöl gab trotz der Anwesenheit von Dreifachbindungen, die in konjugierter Position angenommen werden²¹⁾, keine Störung, und auch die vorsichtig daraus gewonnenen Fettsäuren hatten praktisch keine Dienzahl. Dagegen zeigte ein durch Verseifung in größerer Menge gespaltenes Muster, wobei längeres Erhitzen der Seife und der Fettsäuren nicht vermieden wurde, Dien- und Pandienzahlen zwischen 7 und 8.

VII. Genauigkeit der Methode und Vergleich mit spektrophotometrischen Daten

Soweit die in Tabelle 1 genannten Pandienzahlen im Duplikat ausgeführt wurden, sind die Abweichungen vom Mittelwert in der letzten Spalte verzeichnet. Sie sind sehr gering; im Durchschnitt beträgt der Fehler etwa ± 0,3 Einheiten.

Die Einwirkungsdauer der Maleinsäureanhydrid-Lösung ist bei der Pandienzahl ebenso wie bei der Dienzahl auf 20 h festgelegt. Nach dieser Zeit ist die Reaktion praktisch zu Ende, wie aus folgender Serie mit veränderten Erhitzungszeiten (bei 100°) hervorgeht.

| Zeit, h: | 3 | 7 | 12 | 20 | 40 |
|-------------|------|------------|------------|------------|------------|
| Pandienzahl | 26,3 | 59,2 ± 0,4 | 60,4 ± 0,2 | 65,1 ± 0,6 | 66,3 ± 0,2 |

Das Muster, eine alkaliisomerisierte 90 proz. Linolsäure aus Safloröl, hatte eine Dienzahl von 10,1 ± 0,4. Inwieweit noch eine Verfeinerung oder Korrektur der Pandienzahlmethode möglich bzw. notwendig ist, kann sich erst zeigen, wenn es gelingt, alle konjugierten Isomeren in reiner Form zu isolieren. Ob z. B. der um etwa eine Einheit höhere 40-h-Wert der genauere ist, muß solange dahingestellt bleiben.

Ein Vergleich mit spektrometrischen Daten kann nur in dem Maße als Bestätigung des chemisch ermittelten Wertes dienen, als die eingangs erwähnten Unsicherheitsfaktoren bei der UV-Methode ausgeschieden werden. Solange nur die an trans,

¹⁷⁾ Priest, G. W. u. v. Mikusch, J. D., Ind. Engng. Chem. 32, 1314–1319 [1940].

¹⁸⁾ Steger, A. u. van Loon, J., Fette u. Seifen 48, 365–368 [1941].

¹⁹⁾ v. Mikusch, J. D., Farbe u. Lack 64, 140–145 [1948].

²⁰⁾ J. Chem. Soc. 1942, 121 usw.

²¹⁾ Castille, A., Dissert. Louvain [1940].

trans-Octadecadiensäure beobachteten Werte zur Eichung dienen, muß bei der Berechnung des Diengehaltes aus Absorptionsdaten in Anwesenheit anderer Isomerer mit einer Fehlergrenze von 10, u. U. auch 20% gerechnet werden.

Unter Hinweis auf diese Einschränkung seien einige, freundlicherweise von J. J. A. Bleckingh im Beckman-Quarz-Spektrophotometer ermittelten Werte neben den aus der Pandienzahl berechneten Anteilen an konjugierten Fettsäuren verzeichnet (Tab. 2). Der zugrunde gelegte Extinktionskoeffizient bei 232 m μ für Dien war 1150. Es handelt sich dabei um diverse Konjugate aus Linolsäure (Nr. 1-4), eine Fraktion hieraus (Nr. 5) und zwei Linoleaidinsäure-Isomerivate (Nr. 6-7).

| Konjugat Nr. | % Dien aus | | |
|-----------------|------------|-------------|---------------|
| | Dienzahl | Pandienzahl | UV-Absorption |
| 1 | 6,4 | 81,3 | 78,4 |
| 2 | 14,5 | 86,2 | 85,4 |
| 3 | 13,6 | 86,6 | 80,0 |
| 4 | 13,0 | 86,4 | 86,6 |
| 5 | 4,7 | 97,5 | 90,0 |
| 6 | 37,1 | 55,1 | 59,4 |
| 7 | 43,3 | 73,0 | 69,2 |

Tabelle 2
Optisch und chemisch ermittelte Anteile
an Konjugation

Wenn auch die Übereinstimmung zwischen den optisch bestimmten und den aus der Pandienzahl berechneten Werten nicht in allen Fällen vollkommen ist, so kann man doch von einer guten, größtenteils Bestätigung sprechen, wie sie angesichts der oben vermerkten Unklarheiten bei der spektrophotometrischen Bestimmung nicht besser zu erwarten ist. Auf die Übereinstimmung beim ILO ist schon verwiesen worden.

Zuletzt sei noch ein Vergleich mit der Ellis-Jones-Methode angeführt, da eine Ausführungsform hiervon den Zusatz von 0,2 cm³ einer n/10 Jod-Lösung in Toluol unter Abkürzung der Einwirkungsdauer von drei Stunden auf eine Stunde vorschreibt²¹). Ein konjugiertes Leinölmuster hatte folgende Werte:

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Dienzahl nach Kaufmann-Baltes | 26,2 ± 0,4 |
| " " Ellis-Jones, 3 h ohne Jod | 24,9 ± 0,2 |
| " " Ellis-Jones, 1 h mit Jod | 24,7 ± 1,6 |
| " wie Ellis-Jones, aber 3 h mit Jod | 24,6 ± 0,3 |
| Pandienzahl | 37,2 ± 0,2 |

Man erkennt, daß die von Ellis und Jones vorgeschlagene Schnellmethode keineswegs eine Maleinsäureanhydrid-Anlagerung an die trügen Isomeren mit sich bringt.

VIII. Ausführung der Pandienzahlbestimmung

Die modifizierte oder Pandienzahl wird in Anlehnung an die ursprüngliche, von Kaufmann und Baltes angegebene Ausführungsform der Dienzahlbestimmung¹⁾ in Ampullen bestimmt und unterscheidet sich von dieser durch den Jod-Zusatz, der für den unten angegebenen Einwaagenbereich bemessen ist.

Eine geeignete Ampulle aus gewöhnlichem Glas von 20 ml Inhalt, 18 mm lichter Weite und 80 mm Höhe bis zur Schulter ist an anderer Stelle beschrieben worden¹⁷). Für die Pandienzahlbestimmung ziehen wir etwas größere Ampullen (100 mm bis zur Schulter) vor. Die Untersuchungsprobe wird direkt in die Ampulle eingewogen. Die Einwaage soll zwischen 0,09 und 0,12 g (nicht höher) liegen. Die Probe in der Ampulle wird mit 1 ml Aceton versetzt, wobei die u. U. an den Hals der Ampulle gelangten Fetteile mitgespült werden.

Aus einer Pipette wird nun ein ml einer Lösung von 1 g Jod in 1 l reinem Aceton der Probe zugesetzt. Die Mischung darf nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt werden. Wie bei der gewöhnlichen Dienzahlbestimmung werden nun aus einer Bürette oder Pipette 10 ml einer Lösung von Maleinsäureanhydrid in reinem Aceton (10 g/l) zugesetzt, die Lösung wird aus dem Ampullenhals wenn nötig mit einigen Tropfen Aceton heruntergewaschen und die Ampulle zugeschmolzen. Unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln (Schutzkasten) verbleibt die geschlossene Ampulle nebst zwei bis drei Blindversuchen 20 h im elektrischen Ofen bei 100°.

Die Weiterbehandlung geschieht in der üblichen Weise, d. h. der Inhalt der abgekühlten und geöffneten Ampullen wird quantitativ in Erlenmeyerkolben überführt und mit ca. 100 ml kohlensäure-freiem Wasser und etwas Salz versetzt. Nach mehrstündigem Stehen, wobei der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt bleibt, wird die nun klare oder fast klare Lösung filtriert, der Rückstand gewaschen und die im Filtrat einschließlich Waschwässern enthaltene freie Säure mit 0,1 n KOH-Lösung zurücktitriert. Aus dem Unterschied der Titration zwischen Blindversuch und Probe ergibt sich durch Umrechnung auf Jod-Equivalent die Pandienzahl. Die für die Berechnung der Pandienzahl verwendete Gleichung ist also mit der für die Dienzahl identisch:

$$\text{Pandienzahl} = \frac{225,5 \cdot C \cdot (a-b)}{S}$$

wobei C = Konzentration der KOH-Lösung in g/ml

a = ml KOH-Lösung für den Blindversuch

b = ml KOH-Lösung für die Probe

S = Einwaage in Gramm.

Zur Kontrolle der Reinheit der verwendeten Reagenzien, empfiehlt es sich, einen Blindversuch nach dem Zusatz der Maleinsäureanhydrid-Lösung sofort zu titrieren, während man zwei weitere Blindversuche mit den Proben beheizt. Einer davon bleibt ohne Jod-Zusatz, der andere erhält den gleichen Zusatz wie die Proben. Die Blindversuche dürfen sich bei der Titration um nicht mehr als 0,1 ml KOH-Lösung unterscheiden. Das Aceton darf keine reduzierenden Verunreinigungen enthalten. Zweckmäßig läßt man käufliches Aceton (pro analysi) nach Durchschütteln mit etwas gepulvertem KMnO₄ einen Tag stehen, destilliert vorsichtig ab und setzt die Jod-Lösung jeweils frisch an.

Durch die enge Anlehnung an die übliche Ausführungsform der Dienzahl, wie sie auch in USA zur Untersuchung trocknender Öle Eingang gefunden hat^{17, 22}), wird erreicht, daß Dien- und Pandienzahl nebeneinander unter Verwendung derselben Lösungen und Blindversuche bestimmt werden können, wodurch ein quantitativer Einblick in die Isomeren-Verteilung der zu untersuchenden konjugiert-ungesättigten Substanz gewonnen wird.

IX. Folgerungen

- 1) Mit Hilfe der Pandienzahl ist eine quantitative Bestimmung der konjugiert-ungesättigten Bestandteile auch in solchen Fetten und Fettprodukten möglich, die mit den bisher verwendeten chemischen Verfahren nur unvollständige Werte ergeben. Als direkte Methode ist sie auch gegenüber den auf jodometrischem Wege arbeitenden, die nicht in allen Fällen anwendbar sind, vorzuziehen.
- 2) Sie erlaubt das quantitative Studium zahlreicher chemischer Vorgänge, bei denen konjugierte Doppelbindungen eine Rolle spielen, und erleichtert die Auffindung und Isolierung solcher Isomeren, die bisher nicht bekannt waren und die für die richtige Auswertung von optischen Messungen Vorbedingung sind.
- 3) Ein Vergleich der Pandien- mit der Dienzahl eröffnet zum ersten Male die Möglichkeit, in die Verteilung der Isomeren einer konjugierten Substanz Einblicke zu gewinnen, ein Ziel, das nach keinem bisher bekannten Verfahren in Angriff genommen werden konnte.

In Verbindung mit der Alkaliisomerisation sind darüber hinaus auch Rückschlüsse auf die cis-, trans-Isomerie von isoliert-ungesättigten Fettsäuren möglich.

- 4) Schließlich führt der experimentelle Nachweis, daß Konjugate aus nicht elaidinierter Linolsäure im geringeren Maße mit Maleinsäureanhydrid reagieren als die entsprechenden Konjugate aus Linoleaidinsäure, im Zusammenhang mit den Modellstudien, zu einer Bestätigung der Auffassung, daß der Elaidin-Bindung die trans-Struktur, der Oleobindung dagegen die cis-Struktur zukommt. Diese Auffassung wird zwar heute von der Mehrzahl der Fettwissenschaftler akzeptiert, konnte aber bisher noch durch keine direkte chemische Reaktion nachgewiesen werden.

Eingeg. am 14. März 1950.

[A 277]

²¹) Badley, K. F. u. Kropa, E. L., in Mattiello, J. J.: „Protective and Decorative Coatings“ V., 222-224, New York [1946].