

primären Alkoholgruppen benzoiliert. Man erhält nach Versetzen mit Eiswasser sofort eine krystallinische Ausscheidung, die, aus wenig Alkohol umgelöst, Krystalle vom Schmp. 141° liefert. Der Misch-Schmp. mit dem 1.6-Dibenzoyl-2.4-monoanhydro-mannit zeigt keine Depression, in Chloroform ist kein Drehwinkel ablesbar.

d) 1.5.6-Tribenzoyl-2.4-anhydro-mannit: 8 g 1.5.6-Tribenzoyl-mannit werden in 40 ccm Acetylen-tetrachlorid gelöst und nach Zusatz von 50 mg *p*-Toluol-sulfonsäure 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Acetylen-tetrachlorid wird dann unter verminderter Druck auf dem Wasserbade abdestilliert und der sirupöse Rückstand in nicht zu viel Alkohol aufgenommen. Nach 4-tägigem Stehen krystallisiert aus der Lösung das Anhydrid, das abgesaugt und noch 2-mal aus Alkohol gelöst wird. Schmp. 128°.

$$[\alpha]_D = (-3.63^0 \times 10) : (2 \times 0.2944) = -61.7^0 \text{ (Chloroform).}$$

0.1248 g Sbst.: 0.3109 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub> (476.19). Ber. C 68.04, H 5.08. Gef. C 67.94, H 5.02.

Die bei der oben beschriebenen Benzoylierung des Monoanhydrids II zum Dibenzoyl-monoanhydrid II zutage tretende Neigung zur partiellen Veresterung setzt sich auch bei der Weiterbenzoylierung des Dibenzoyl-monoanhydrids II fort. Läßt man eine Pyridin-Lösung des Anhydrids II mit etwas mehr als 2 Molen Benzoylchlorid während 16 Stdn. bei 15—20° stehen, so wird nach dem Aufarbeiten durch Gießen in Eiswasser sofort ein krystallisiertes Material erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 128° zeigt; der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen 1.5.6-Tribenzoyl-anhydro-mannit ist ohne Depression. Es liegt also ebenfalls das Tribenzoat vor; seine Entstehung aus dem bekannten 1.5.6-Tribenzoyl-mannit bestätigt nochmals die Konstitution des Monoanhydrids II.

### 312. Stefan Goldschmidt und Kurt Freudenberg: Über die Autoxydation von Linolensäure und deren Estern.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. August 1934.)

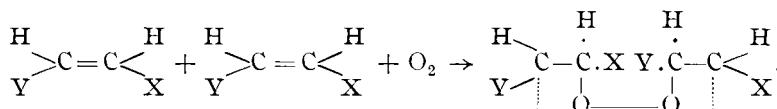
Über den Trocknungs-Vorgang von Leinöl sind recht verschiedenartige Theorien entwickelt worden, die aber teilweise nur mangelhaft gestützt sind<sup>1)</sup>. Wenn auch heute kaum mehr ein Zweifel besteht, daß die Autoxydation, die Anlagerung von Sauerstoff, bei der Trocknung eine recht wesentliche Rolle spielt, so ist doch keineswegs sicher, ob dabei neben dem Verschwinden von Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Anlagerung von Sauerstoff ein Verschwinden derselben durch Polymerisation der ungesättigten Moleküle wesentlich ist. Weiterhin ist nicht sicher geklärt, ob und wie sich die zunächst durch Anlagerung entstehenden Peroxyde weiter verändern.

Wir gingen bei Beginn unserer Versuche von der Überlegung aus, daß die bei der Trocknung sich abspielenden chemischen Vorgänge sich vielleicht

<sup>1)</sup> Eine Zusammenstellung der verschiedenen Theorien s. bei A. Eibuer, „Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen“, Berlin 1930.

übersichtlicher gestalten, wenn man sie nicht am Leinöl selbst, sondern an den im Leinöl enthaltenen ungesättigten Säuren<sup>2)</sup> und deren Estern verfolgt. Wir haben unsere Untersuchungen deshalb zunächst an Linolensäure und deren Methylester begonnen, die, wie wir vorausschicken können, sich gleichartig verhalten.

Die Autoxydation wurde stets so durchgeführt, daß Säure oder Ester in Substanz oder Lösung bei Zimmer-Temperatur und in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators mit Sauerstoff geschüttelt wurden, dessen Verbrauch bestimmt wurde. Der Gehalt an Doppelbindungen in Ausgangsmaterial und Autoxydationsprodukten ließ sich durch Ermittlung der Jodzahl nach Wijs festlegen. Es zeigte sich so stets durch Vergleich der beiden Werte, daß für jedes aufgenommene Sauerstoff-Molekül eine Doppelbindung verschwindet<sup>3)</sup>. Eine gleichzeitige Polymerisation der Linolensäure, die mit einem Verschwinden von Doppelbindungen verbunden ist<sup>4)</sup>, tritt dabei also nicht ein<sup>5)</sup>. Eine Molekül-Vergrößerung bei der Autoxydation der Linolensäure, wie sie in Analogie zum Verhalten des Leinöls wahrscheinlich ist, kann infolgedessen nur so stattfinden, daß durch Sauerstoff-Anlagerung mehrere Moleküle nach folgendem Schema verkettet werden:



Die weitere Untersuchung sollte über die Art der gebildeten Autoxydationsprodukte Auskunft geben. Durch Aufspaltung von Molekülen bei der Oxydation konnten neue Carboxylgruppen gebildet sein. Der Vergleich der Säure-Zahlen eines reinen und eines autoxydierten Linolensäure-methylesters ergab aber, daß bei der Autoxydation eine merkbare Bildung saurer Gruppen nicht eintritt. Verschiedentlich ist die Bildung alkoholischer Hydroxylgruppen bei der Autoxydation ungesättigter Säuren diskutiert worden<sup>6)</sup>. Die Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach Zerewitinoff lieferte jedoch keinen Anhaltspunkt für die Bildung von Hydroxylgruppen bei der Autoxydation von Linolensäure-ester. Es war somit außerordentlich wahrscheinlich, daß die Autoxydations-

2) Den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Autoxydation ungesättigter Fettsäuren hat W. Franke, A. 498, 129 [1932], untersucht; P. Rona, R. Asmus u. H. Steineck (Biochem. Ztschr. 250, 149 [1932]) haben die Kinetik der Autoxydation von Doppelbindungen besonders am Beispiel der Linolsäure studiert. Über Autoxydation der Amylene s. J. Hynsan u. C. R. Wagner, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4345.

<sup>3)</sup> Daß die Autoxydation des Leinöls in der am Beispiel der Linolensäure festgestellten Art und Weise (Verh. O<sub>2</sub>:J<sub>2</sub> = 1) verlaufe, ist zwar schon von Fahrion (Angew. Chem. **23**, 722 [1910]) angenommen worden; aber S. Coffey (Journ. chem. Soc. London **119**, 1152, 1408 [1921]) hat diese Annahme auf Grund von bei 100° an Leinöl ausgeführten Autoxydationsversuchen (s. besonders S. 1150) in Frage gestellt.

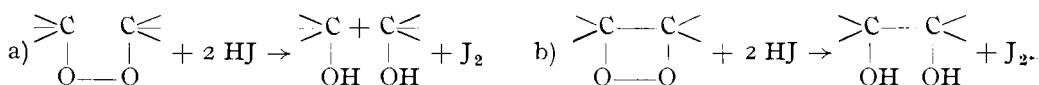
<sup>4)</sup> etwa entsprechend dem Polymerisationsvorgang bei Styrol nach H. Staudinger.

5) Versuche, Linolensäure durch längere Einwirkung ultravioletten Lichts zu polymerisieren, waren negativ. Es trat keine Veränderung der Iod-Zahl ein.

<sup>6)</sup> z. B. G. W. Ellis, Journ. Soc. chem. Ind. **45**, 193 [1926].

produkte in der Hauptsache nur aus den durch Sauerstoff-Anlagerung direkt gebildeten Peroxyden bestehen. Der Beweis dafür wurde durch Bestimmung des peroxydisch gebundenen Sauerstoffs in den Autoxydationsprodukten erbracht.

Der Gehalt an peroxydischem Sauerstoff ergibt sich, wenn man die Oxydationsprodukte einige Zeit mit einer Mischung von konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig erwärmt und das entbundene Jod bestimmt<sup>7)</sup>. Die gleichzeitige Anlagerung von freiem Jod an noch vorhandenen Doppelbindungen verläuft unter diesen Bedingungen so langsam, daß sie zu vernachlässigen ist. Die Reduktion der Peroxyde durch Jodwasserstoff muß so erfolgen, daß einem peroxydisch gebundenen Sauerstoff-Molekül stets die Entbindung von 2 Jod-Atomen entspricht, unabhängig davon, ob Peroxyde des Schemas a oder b vorliegen:



In den Autoxydationsprodukten lassen sich also sowohl die noch vorhandenen Doppelbindungen durch Bestimmung der Jodzahl (J. Z.), sowie die durch Sauerstoff-Anlagerung verschwundenen Doppelbindungen durch Bestimmung der Peroxydzahlen (im folgenden Jodwasserstoffzahl (J. W. Z.) genannt) festlegen. Die Versuche zeigen, daß die Addition der beiden Zahlen innerhalb der Versuchs-Fehler die Jodzahl des Ausgangsmaterials ergibt (Tabelle S. 1593). Daraus muß man folgern, daß als Autoxydationsprodukte der Linolensäure und ihres Methylesters nur Peroxyde auftreten<sup>8)</sup>. Diese Peroxyde sind offenbar recht beständig, da auch nach mehrtägigem Stehen die Peroxyd-Zahl eines Autoxydationsproduktes konstant bleibt. Eine sekundäre Umwandlung derselben kann also auf jeden Fall nur sehr langsam vor sich gehen.

Wir haben ferner noch die Frage geprüft, ob sich bei der Sauerstoff-Aufnahme die verschiedenen Doppelbindungen der Linolensäure in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich unterscheiden. Wir verglichen deshalb die Abnahme der Linolensäure bei der Autoxydation mit der gleichzeitigen Aufnahme von Sauerstoff, wobei wir als Maßstab der noch unveränderten Linolensäure die Menge des daraus mit Brom entstehenden Hexabromids benutzten<sup>9)</sup>. Es ergab sich so, daß nach Aufnahme von etwa 2 Molen Sauerstoff je Mol Linolensäure keine Linolensäure

<sup>7)</sup> Über die genaue Durchführung s. bei den Versuchen; eine etwas andere Art der Peroxyd-Bestimmung s. S. Marks u. R. S. Morell, Analyst 54, 503 [1929].

<sup>8)</sup> Beim Leinöl liegen die Verhältnisse anders, wie Vorversuche zeigen. Die Summe von J. Z. + J. W. Z. der Autoxydationsprodukte liegt hier stets niedriger als die J. Z. des Ausgangsmaterials. In der Tat ist ja auch bekannt, daß bei der Oxydation des Leinöls stets auch kleinere Spaltstücke (Aldehyde, Säuren usw.) auftreten, s. A. Eibner, 1. c.

<sup>9)</sup> Wir stellten zur Sicherheit nochmals fest, welche Menge Hexabromid aus 1 g Linolensäure gebildet wird. Die Zahl stimmte mit den Angaben der Literatur innerhalb der Versuchsfehler überein, wir rechneten unter Benutzung derselben zurück.

mehr vorhanden war; im übrigen aber ließen sich keine einfachen Beziehungen zwischen Sauerstoff-Aufnahme (Abnahme der Doppelbindungen) und der Abnahme der Linolensäure feststellen. Man muß also folgern, daß keine einheitlichen Peroxyde entstehen. Dies wird durch Fraktionierung des Autoxydationsproduktes mit Petroläther bzw. Chloroform bestätigt. Man erhält dabei Fraktionen, deren Jodzahl teils niedriger (unlös. Teil), teils höher (lös. Teil) liegt als die Jodzahl des ursprünglich gebildeten Oxydationsproduktes.

Wir beabsichtigen, die Arbeit, insbesondere auch an den anderen Säuren des Leinöls und ihren Estern, fortzuführen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Linolensäure.

Die Darstellung der Linolensäure erfolgte aus Leinöl nach H. Wieland und W. Franke<sup>10</sup>); nur wurde nach der Bromierung der Leinölsäuren die zähe Eisessig-Suspension durch Zusatz von Essigester verdünnt und nach einigem Stehen vom Niederschlag abgegossen. Dann wurde mit neuem Essigester verrieben und abgesaugt. Dieses Verfahren wurde mit dem Niederschlag so oft wiederholt, bis rein weißes Hexabromid zurückblieb.

#### Autoxydation von Linolensäure und Linolensäure-methylester.

In eine Schüttel-Ente von nebenstehender Form (Fig. 1) wurde eine gewogene Menge Substanz unter Zusatz von 0.3 Gew.-% eines Sikkativen der I.-G.<sup>11</sup>), sowie eventuell die gewünschte Menge Lösungsmittel eingefüllt und in Sauerstoff-Atmosphäre mit einer Schüttelgeschwindigkeit von 150 bis 200/Min. geschüttelt, wobei die Menge aufgenommenen Sauerstoffs jeweils abgelesen werden konnte. Zu gegebenen Zeiten wurde unterbrochen, die aufgenommene Menge Sauerstoff festgestellt und an einem aliquoten Teil des Oxydationsproduktes, der durch den Schliffansatz (a) entnommen werden konnte, die Jodzahl nach Wijs<sup>12</sup>) bestimmt. Die Jodzahl des verwendeten Ausgangsmaterials war vor Beginn eines jeden Versuches bestimmt.

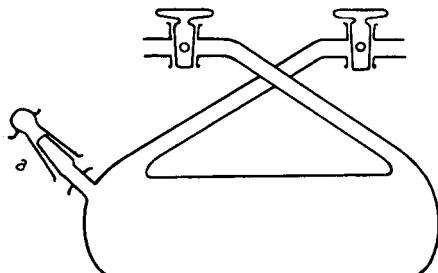


Fig. 1.

konnte, die Jodzahl nach Wijs<sup>12</sup>) bestimmt. Die Jodzahl des verwendeten Ausgangsmaterials war vor Beginn eines jeden Versuches bestimmt.

<sup>10</sup>) A. 464, 214 [1928].

<sup>11</sup>) Naphthasäure Kobaltsalze.

<sup>12</sup>) z. B. Seeligmann-Zieke, Handbuch der Lack- u. Firnis-Industrie, 4. Aufl., Berlin 1930, S. 779. Nur die Bestimmung nach Wijs lieferte, wie besondere Versuche zeigten, richtige Werte.

Lösungs-Mittel	Schüttel-zeit Stdn.	Oxydat.-Prod.	Jodzahl	O <sub>2</sub> -Aufnahme ccm	Jodzahl nach gef.	nach ber. aus O <sub>2</sub> -Verbr.
		g	vor Versuch	gef.		
Linolensäure						
ohne .....	18	3.99 <sup>13)</sup>	263	340	163	171
Tetrachlorkohlenstoff.	23	3.59 <sup>14)</sup>	270	280	201	186
Eisessig .....	20	2.52 <sup>14)</sup>	270	500	86	48
Linolensäure-methylester						
ohne .....	6	3.37 <sup>13)</sup>	231	325	119	122
Tetrachlorkohlenstoff.	4	3.80 <sup>14)</sup>	218	210	153	156
Eisessig .....	21	3.58 <sup>14)</sup>	218	300	122	123
Eisessig .....	4	3.25 <sup>14)</sup>	255	240	168	179

### Untersuchung der Oxydationsprodukte.

a) Bestimmung der unveränderten Linolensäure: Der autoxydierte Linolensäure-ester wurde nach Bestimmung seiner Jodzahl mit alkohol. Kali verseift und das Verseifungsprodukt in Äther aufgenommen; dann wurde die Hexabromid-Bestimmung in bekannter Weise durchgeführt<sup>15)</sup>. Autoxydierte Linolensäure wurde direkt zur Hexabromid-Bestimmung verwendet.

J. Z. d. Reakt.-Prod.	Oxydat.-Prod.		Hexabromid g gef.	Linolensäure unveränd.	
	Ester g	Säure g		% d. Th.	%
259 <sup>16)</sup>	1.386	1.208	0.752	62.2	
259 <sup>16)</sup>	1.008	0.794	0.512	64.5	i. Mittel
259 <sup>16)</sup>	1.136	1.049	0.676	64.5	23.4
177	1.260	1.073	0.306	10.1	43
169.5	1.338	1.274	0.219	6.3	27
169.5	1.352	1.287	0.227	6.4	27.5
145	1.425	1.325	0.098	2.7	11.5
87	1.298	1.236	0.000	0.0	0.0
87	1.377	1.311	0.0000	0.0	0.0
Linolensäure					
163	—	1.125	0.147	4.3	18.4

b) Fraktionierung: Linolensäure, die sich durch langes Stehen an der Luft in eine zähe Masse von der J. Z. 120 verwandelt hatte, wurde mit Petroläther vom Sdp. 30—50° mehrmals verrieben, wobei nur ein Teil in Lösung ging. Die Petroläther-Lösung hinterließ nach dem Abdampfen ein dünnflüssiges Öl von der J. Z. 175. Aus diesem Öl ließ sich durch nochmalige Behandlung mit Petroläther ein Anteil mit noch höherer J. Z. extrahieren. Das von Petroläther nicht Aufgenommene, eine zähe, braune Schmiere, wurde mit Chloroform verrieben. Es hinterblieb ein beinahe fester Rückstand, dessen J. Z. wegen seiner Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht bestimmt werden konnte. Der in Lösung gegangene Teil zeigte noch dem Abdampfen des Chloroforms die J. Z. 95.

c) Bildung von Säuren: I. Reiner Linolensäure-methylester (J. Z. 259) und II. längere Zeit an der Luft gestandener (J. Z. 163) Linolen-

<sup>13)</sup> Durch Wägen festgestellt.

<sup>14)</sup> Durch Pipettieren ermittelt.

<sup>15)</sup> s. z. B. Seeligmann-Zieke, I. c.

<sup>16)</sup> Reiner Linolensäure-methylester.

säure-methylester wurden in Alkohol gelöst und mit  $n/_{20}$ -NaOH auf Phenolphthalein titriert.

Je 0.200 g Sbst. verbr.: I) 0.25, II) 0.85 ccm NaOH.

d) Anwesenheit von Hydroxylgruppen: Mit reinem und oxydiertem Linolensäure-methylester wurden Hydroxyl-Bestimmungen nach Zerewitinoff ausgeführt. Der Gas-Zuwachs bewegte sich innerhalb der Versuchs-Fehler.

d) Ermittlung der gebildeten Peroxyde: Eine gewogene Menge Sbst. (etwa 0.2—0.3 g) wurde in einem 50-ccm-Kölbchen in 5 ccm Eisessig-Jodwasserstoff-Lösung, die durch Mischen von 3 ccm Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.96) und 7 ccm Eisessig hergestellt war, gelöst. Diese Lösung wurde zugleich mit 5 ccm der Eisessig-Jodwasserstoff-Lösung, die sich in einem Vergleichs-Kölbchen befand, in ein Wasserbad von 90° gebracht und darin 10 Min. gelassen. Dann wurde zu jedem Kölbchen 20 ccm Wasser gegeben und das ausgeschiedene Jod mit  $n/_{10}$ -Thiosulfat unter Zusatz von Stärke-Lösung zurücktitriert<sup>17)</sup>. Die Differenz der Werte der beiden Kölbchen entspricht der durch Umsatz der Peroxyde ausgeschiedenen Jodmenge. Der Quotient aus dem Gewicht des ausgeschiedenen Jods und der eingewogenen Substanz wird in der folgenden Tabelle als Jodwasserstoff-Zahl (J. W. Z.) bezeichnet.

Art der Oxydation	Sbst. g	Tiosulfat ccm verbr.	Summe			Unoxyd. Sbst. J. Z.
			J. W. Z.	J. Z.	J. Z. u. J. W. Z.	
Linolensäure-methylester						
Schüttelversuch .....	0.1906	13.4	89	163	252	259
Stehen an Luft .....	0.1825	5.7	40	220	260	259
Linolensäure						
Schüttelversuch .....	0.1668	19.7	150	135	285	274
Stehen an Luft .....	0.2022	24.5	148	121	269	274
Leinöl <sup>18)</sup>						
Schüttelversuch .....	0.3120	5.5	22	131	153	180
Schüttelversuch <sup>19)</sup> ...	0.2548	5.6	24	132	156	180
Schüttelversuch <sup>20)</sup> ...	0.2291	4.0	22	132	154	180

#### Bestrahlung von Linolensäure.

Reine Linolensäure wurde in ein luftleer gepumptes Quarzgefäß eingeschmolzen. Dies wurde im Abstand von 25 cm durch eine Uviol-Lampe unter dauerndem Drehen 5 Tage bestrahlt. Die Jodzahl änderte sich dabei nicht.

<sup>17)</sup> Durch besondere Versuche wurde ermittelt, daß die in Freiheit gesetzte Jodmenge sich nicht änderte, wenn man länger als 5 Min. und nicht länger als etwa 30 Min. auf 90° erhitze (z. B. J.W.Z. eines Linolensäure-esters nach 5 Min. 18, 10 Min. 21, 30 Min. 16.

<sup>18)</sup> Auch beim Leinöl blieb die J.W.Z. bei längerem Erhitzen konstant.

Erhitzungsdauer Min.	3	7	10	15	20	30
J.W.Z. ....	22.5	23	22	21	24	

<sup>19)</sup> J.W.Z. nach 3-tägigem Stehen des Leinöls der J.W.Z. 22 bestimmt.

<sup>20)</sup> J.W.Z. nach mehrtägigem Stehen des Leinöls der J.W.Z. 22 bestimmt.