

1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadien-(1.5),  $C_{30}H_{26}$ .

Mol.-Gew. ber. 386, gef. 366. Schmp. 108°.

23.04 mg Sbst.: 78.62 mg  $CO_2$ , 13.95 mg  $H_2O$ . $C_{30}H_{26}$ . Ber. C 93.21, H 6.79. Gef. C 93.06, H 6.78.1.1.10.10-Tetraphenyl-decadien-(1.9),  $C_{34}H_{34}$ .

Mol.-Gew. ber. 442, gef. 424. Schmp. 113°.

22.90 mg Sbst.: 77.59 mg  $CO_2$ , 15.95 mg  $H_2O$ . $C_{34}H_{34}$ . Ber. C 92.30, H 7.69. Gef. C 92.41, H 7.79.1.1.18.18-Tetraphenyl-oktadecadien-(1.17),  $C_{42}H_{50}$ .

Mol.-Gew. ber. 554, gef. 534. Schmp. 77°.

21.41 mg Sbst.: 70.86 mg  $CO_2$ , 17.45 mg  $H_2O$ . $C_{42}H_{50}$ . Ber. C 90.91, H 9.09. Gef. C 90.26, H 9.13.

## 170. Karl Weber und Marijan Rac: Die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf das Trocknen des Leinöls.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Kroatien.]  
(Eingegangen am 23. Mai 1941.)

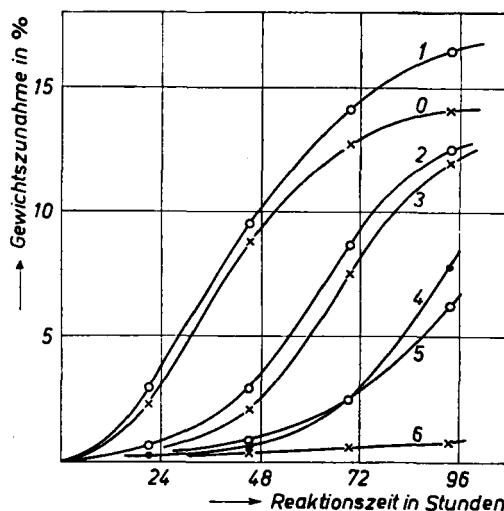
Das autoxydative Trocknen des Leinöls bzw. der Leinölfirnisse besitzt nicht nur eine hervorragende praktische Bedeutung, vielmehr dürften Versuche über diese Erscheinung auch zur Klärung verschiedener theoretischer Fragen über die Autoxydationen überhaupt beitragen. Es ist schon lange bekannt, daß Fremdstoffzusätze in vielen Fällen die Geschwindigkeit des Trocknens in hohem Maße zu beeinflussen vermögen, d. h. diese entweder beschleunigen (Wirkung der Sikkative) oder auch hemmen (Inhibitorwirkung), wobei die beschleunigende Wirkung bisher viel eingehender erforscht wurde als die hemmende<sup>1)</sup>. Dies erscheint verständlich, wenn man berücksichtigt, daß ein rasches Trocknen des Leinöls in der Anstrichtechnik durchaus erwünscht ist, obwohl andererseits ein beschleunigtes Trocknen in bestimmten Fällen nur erreichbar ist bei Ausschaltung hemmender Wirkungen, deren Gesetzmäßigkeiten also auch bekannt sein müssen. So kann ein an sich rasch trocknender Leinölfirnis weitgehend verschlechtert werden, wenn er als Anstrich mit einem Farbstoff verwendet wird, der Autoxydationen gegenüber hemmende Wirkungen zu entfalten vermag. Im folgenden werden deshalb die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mitgeteilt, die sich mit der hemmenden Wirkung einiger Farbstoffe und anderer organischer Verbindungen auf das autoxydative Trocknen des Leinöls im Dunkeln, bei Anwesenheit von Bleiverbindungen als Oxydationsbeschleuniger, befassen. Die als Fremdstoffzusatz verwendeten Farbstoffe bzw. organischen Verbindungen sind durchweg Stoffe, denen anderen Autoxydationen oder verschiedenen chemischen Reaktionen gegenüber ausgeprägte inhibitorische Wirkungen zukommen<sup>2)</sup>, und es

<sup>1)</sup> Über die Hemmung der Autoxydation trocknender Öle durch Phenole und andere organische Verbindungen vergl. besonders die zahlreichen Arbeiten von Y. Tanaka u. M. Nakamura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 38—37 [1930—1934] (C. 1934 II, 4034 und früher); weiterhin E. De Conno, E. Goffredi u. C. Dragoni, Ann. Chim. appl. 15, 475 [1925]; F. Taradoire, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 61 [1926]; 188, 507 [1926]; die Wirkung der Porphyrine auf die Autoxydation der Leinölsäure untersuchten K. Hinsberg u. Mitarbb., Biochem. Ztschr. 300, 301, 313 [1939].

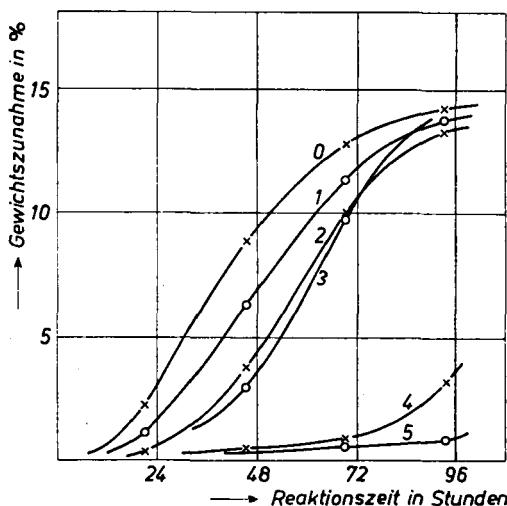
<sup>2)</sup> Vergl. K. Weber, Inhibitorwirkungen, Verlag F. Enke, Stuttgart 1938.

wird versucht, festzustellen, ob die Hemmung des Trocknens des Leinöls durch ähnliche Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird wie die anderen, bisher schon genauer erforschten Inhibitorwirkungen.

In den ersten Versuchsreihen wurden als Fremdstoffe reversibel reduzierbare Farbstoffe mit bekannten Normalredoxpotentialen ( $E_h$ ) verwendet, die Azinfarbstoffe Neutralrot ( $E_h = -0.320$  V) und Phenosafranin ( $E_h = -0.230$  V), das Oxazin Nilblau ( $E_h = -0.080$  V) und die Thiazine Methylenblau ( $E_h = +0.005$  V), Toluidinblau ( $E_h = +0.005$  V) und Thionin ( $E_h = +0.045$  V). Die Wirkung dieser Farbstoffe auf die Sauerstoffaufnahme des Leinöls im Dunkeln bei Anwesenheit von Bleiverbindungen wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, nach einer modifizierten Methode der Gewichtszunahme untersucht. Die Abänderung des Verfahrens bestand darin, daß als Unterlage für das Leinöl während des Trocknens, statt der üblichen Glasplatten, Filterpapierstreifen benutzt wurden, die durch ihr kleines Gewicht eine genauere Bestimmung der zeitlichen Veränderung des Gewichts des aufgetragenen Leinöls ermöglichten. Das Hinzufügen der Farbstoffe zum Öl erfolgte in der Wärme ( $140^\circ$ ), oder aber das verwendete Filterpapier wurde mit Farbstofflösungen imprägniert, getrocknet und dann das Öl aufgetragen. Mit dem ersten Verfahren, das die Anwendung größerer Farbstoffkonzentrationen ermöglicht, wurden die Kurven der Abbild. 1 und 1a erhalten. Die Kurve 0 zeigt die Sauerstoffaufnahme des farbstoff-



Abbild. 1. Hemmung der Autoxydation des Leinöls durch Farbstoffe, Konzentr. 0.05 Mol/l: 0 ohne Farbstoffzusatz, 1 Methylenblau, 2 Thionin, 3 Toluidinblau, 4 Phenosafranin, 5 Neutralrot, 6 Nilblau.



Abbild. 1a. Hemmung der Autoxydation des Leinöls durch Farbstoffe, Konzentr. 0.01 Mol/l: 0 ohne Farbstoffzusatz, 1 Neutralrot, 2 Thionin, 3 Toluidinblau, 4 Phenosafranin, 5 Nilblau.

freien Leinöls, während die anderen Kurven mit Farbstoffkonzentrationen von  $0.01 \text{ Mol/l}$  bzw.  $0.05 \text{ Mol/l}$  erhalten wurden. Es ist ersichtlich, daß außer dem Methylenblau, das die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme erhöht, alle verwendeten Farbstoffe diese Geschwindigkeit, z. Tl. in sehr hohem Maße, herabsetzen. Die Kurven der Abbild. 2 wurden mit dem zweiten Verfahren — Imprägnierung des Papiers mit den Farbstoffen — erhalten, wobei sich die Farbstoffkonzentrationen, bezogen auf die verwendete Ölmenge, der Größenordnung nach zu  $5 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$  ergaben. Auch in diesem Falle wirken Methylenblau be-

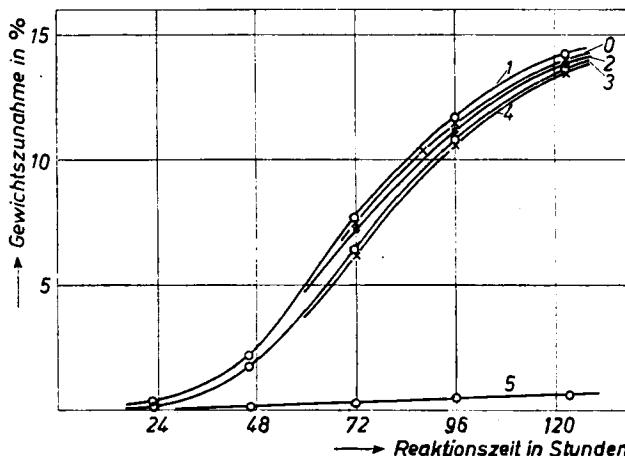


Abbildung 2. Hemmung der Autoxydation des Leinöls durch an Papier adsorbierte Farbstoffe. 0 ohne Farbstoffzusatz, 1 Methylenblau  $0.4 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ , 2 Thionin  $0.8 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$  und Toluidinblau  $0.4 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ , 3 Phenosafranin  $0.5 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ , 4 Neutralrot  $0.6 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ , 5 Nilblau  $0.2 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ .

schleunigend, die anderen Farbstoffe hemmend, wenn auch — mit Ausnahme des Nilblaus — in bedeutend geringerem Maße. Die schwächere Wirkung dürfte teilweise durch die kleinere Konzentration, dann aber auch durch den mangelhafteren Kontakt zwischen dem am Papier adsorbierten Farbstoff und dem Öl verursacht sein. Merkwürdig ist die sehr stark hemmende Wirkung des Nilblaus, das, sowohl als freie Base als auch als Sulfat verwendet, selbst in einer Konzentration von nur  $2 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$  die Autoxydation des Leinöls fast vollständig verhindert.

Es sei nun versucht, die Wirkung der Farbstoffe auf die Autoxydation mit ihrer Reduzierbarkeit — die in den Zahlenwerten der Normalredoxpotentiale zum Ausdruck kommt — in Beziehung zu bringen. Berücksichtigt man die ungewöhnlichen Wirkungen des Methylenblaus und Nilblaus nicht, so ergibt sich — bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, also auch für gleiche Konzentrationen — folgende Reihenfolge der Farbstoffe mit zunehmender hemmender Wirkung: Thionin < Toluidinblau < Phenosafranin < Neutralrot, und es ist bezeichnend, daß auch die Normalredoxpotentiale der Farbstoffe dieselbe Reihenfolge ergeben, wobei negativere Potentiale stärkeren hemmenden Wirkungen entsprechen. Je schwerer der Farbstoff also reduziert werden kann,

um so stärker hemmt er die Autoxydation. Ja, es scheint sogar eine quantitative Beziehung zwischen der Reduzierbarkeit und der hemmenden Wirkung vorhanden zu sein, da sich — in ähnlicher Weise wie bei anderen Inhibitorwirkungen<sup>3)</sup> — bei der graphischen Darstellung der in bestimmten Reaktionszeiten gehemmten Sauerstoffaufnahme in Abhängigkeit vom Normalredoxpotential des hemmenden Farbstoffs ein linearer Kurvenverlauf ergibt. Dies ist aus der Abbild. 3 ersichtlich, in welcher die Abszissen die Normalpotentiale der hemmenden Farbstoffe und die Ordinaten den Unterschied der Sauerstoffaufnahme in Prozenten ( $\Delta O_2 \%$ ) gegenüber der Autoxydation ohne Farbstoffzusatz nach einer Reaktionszeit von 93 Stdn. darstellen. — Somit kann man wohl feststellen, daß auch bei der Hemmung der Autoxydation des Leinöls die hemmende Wirkung in gesetzmäßiger Weise vom Redoxpotential des Inhibitors mitbestimmt wird, wenn auch ausdrücklich darauf hingewiesen werden muß, daß einige der untersuchten Farbstoffe (Methylenblau und Nilblau) sich dieser Regel nicht unterwerfen.

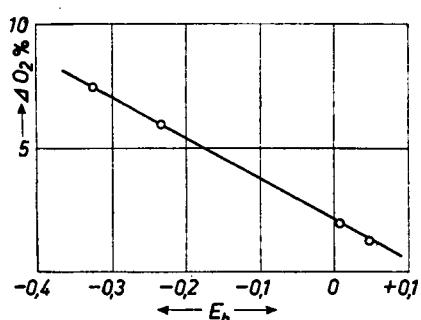


Abbildung 3. Einfluß des Normalredoxpotentials auf die Hemmung durch Farbstoffe.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß reduzierend wirkender Verbindungen auf das Trocknen des Leinöls untersucht. Es gelangten die *L*-Ascorbinsäure, Barbitursäure, Thiosinamin und Diäethylthiosinamin in Konzentrationen von 0.01 Mol/l bis 0.1 Mol/l zur Verwendung. Wie aus dem Verlauf der Kurven der Sauerstoffaufnahme in der Abbild. 4 ersichtlich ist, wirkt die Ascorbinsäure nur schwach hemmend auf die Autoxydation; bedeutend stärker wirkt die Barbitursäure und die beiden Thiosinamine verhindern die Sauerstoffaufnahme auch in sehr kleinen Konzentrationen fast vollständig. Letztere Feststellung ist deshalb merkwürdig, weil Thiosinamin die Autoxydation des Benzaldehyds<sup>4)</sup> und auch die photochemische Autoxydation des

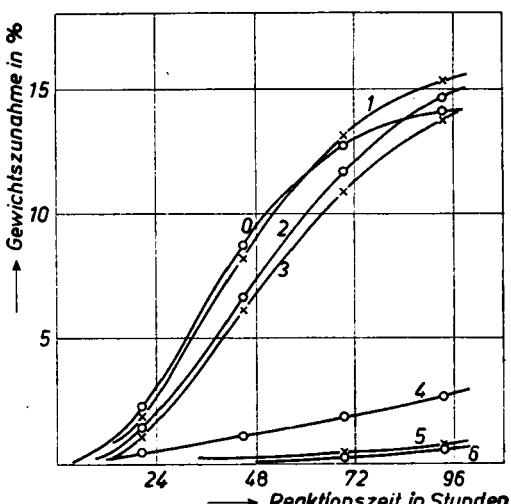


Abbildung 4. Hemmung der Autoxydation des Leinöls durch Reduktionsmittel. 0 ohne Fremdstoffzusatz, 1 Ascorbinsäure 0.01 Mol/l, 2 Barbitursäure 0.01 Mol/l, 3 Ascorbinsäure 0.1 Mol/l, 4 Barbitursäure 0.1 Mol/l, 5 Diäethylthiosinamin 0.05 Mol/l, 6 Thiosinamin 0.05 Mol/l.

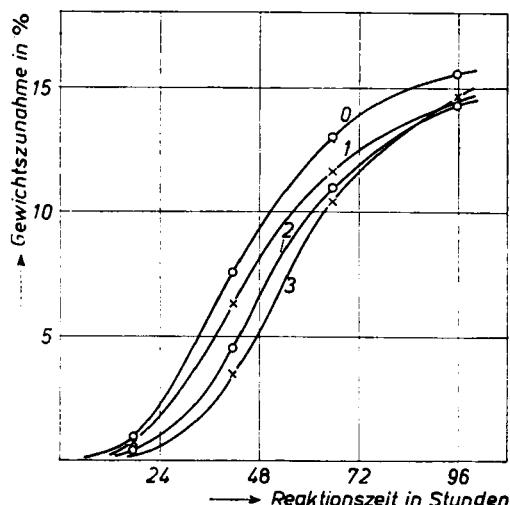
<sup>3)</sup> Vergl. K. Weber, Ztschr. Elektrochem. **48**, 633 [1937]; Ztschr. physik. Chem. [B] **30**, 69 [1935]; [A] **172**, 459 [1935]; [B] **25**, 363 [1934].

<sup>4)</sup> Ch. Moureu, Ch. Dufraisse u. M. Badoche, Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 237 [1924].

Chlorophylls<sup>5)</sup> nur in bedeutend größeren Konzentrationen verhindert, und außerdem konnte K. Täufel<sup>6)</sup> bei der Autoxydation der Nahrungsfette für eine Reihe von Thioverbindungen prooxydative Wirkungen feststellen.

Zum Schluß konnte noch die hemmende Wirkung von natürlichen Inhibitoren, die in Form eines Petrolätherextraktes aus Hafermehl nach Angaben von W. Diemair und H. Fox<sup>7)</sup> gewonnen wurden, auf die Autoxydation des Leinöls festgestellt werden. Diese Inhibitoren, die wohl vorwiegend aus Tokopherolen und ähnlichen Stoffen bestehen, denen gleichfalls schwach reduzierende Wirkungen zukommen, vermögen das durch Bleiverbindungen beschleunigte Trocknen des Leinöls — wie aus dem Verlauf der Kurven der Abbild. 5 hervorgeht — gleichfalls zu hemmen, wenn auch nicht in besonders hohem Maße.

Die Ergebnisse der besprochenen Versuche zusammenfassend kann man feststellen, daß das autoxydative Trocknen des Leinöls nicht nur — wie schon früher bekannt war — durch Phenole, Amine und ähnliche Stoffe gehemmt wird, vielmehr wirken in diesem Sinne auch andere, vorwiegend reduzierende Verbindungen und Farbstoffe. Besonders letzterem Befund kann gegebenenfalls in der Anstrichtechnik eine gewisse Bedeutung zukommen. Diese Ergebnisse beziehen sich aber nur auf das durch Bleiverbindungen beschleunigte Trocknen des Leinöls im Dunkeln. Bei Belichtung und Anwesenheit von anderen, prooxydativen Stoffen können sich, besonders in quantitativer Beziehung, vielleicht andere Verhältnisse ergeben<sup>8)</sup>. Von den bekannten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Inhibitorwirkungen konnte bei diesen Versuchen nur der Ein-



Abbild. 5. Hemmung der Autoxydation des Leinöls durch natürliche Inhibitoren. 0: ohne Inhibitorzusatz, 1: 1 g Inhibitor/l Öl, 2: 5 g Inhibitor/l Öl, 3: 10 g Inhibitor/l Öl.

fluß des Redoxpotentials ermittelt werden. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Inhibitorkonzentration — die bei anderen Reaktionen charakteristischen Gleichungen gehorcht — ist hier, mit Rücksicht auf den autokatalytischen Verlauf der Geschwindigkeitskurven, einer genaueren rechnerischen Erfassung kaum zugänglich.

<sup>5)</sup> K. Weber, B. **69**, 1026 [1936].

<sup>6)</sup> K. Täufel, Angew. Chem. **58**, 302 [1940].

<sup>7)</sup> W. Diemair u. H. Fox, Angew. Chem. **52**, 484 [1939].

<sup>8)</sup> So haben W. Diemair u. Mitarbb., Ztschr. Unters. Lebensmittel **79**, 23 [1940], festgestellt, daß Petrolätherauszüge des Hafermehls die Autoxydation des reinen Leinöls kaum hemmen, während hier bei Anwesenheit von Bleiverbindungen — wie beschrieben — eine geringe hemmende Wirkung beobachtet wurde.

**Beschreibung der Versuche.**

Die Versuche wurden mit käuflichem Leinöl durchgeführt, das nur sehr langsam trocknete und also möglicherweise natürliche Inhibitoren enthielt. Da die hemmende Wirkung zugesetzter Fremdstoffe nur bei großer ursprünglicher Trockengeschwindigkeit leicht verfolgt werden kann, wurde dem Öl nach der üblichen Weise als Sikkativ Bleioxyd hinzugefügt. Zu diesem Zweck wurden zu je 100 ccm Leinöl in der Hitze (bei etwa 240°) 0.4 g Mennige zugegeben und weiter erwärmt, bis sich letzteres vollkommen auflöste. Der so erhaltene Firnis wurde, gleichfalls noch in der Wärme, mit der gleichen Menge Leinöl vermischt und auf diese Weise ein Öl erhalten, das bei Zimmer-temperatur im Dunkeln in etwa 100 Stdn. vollkommen trocknete. Die Gewichtszunahme dieses Öls beim Trocknen wird durch den Verlauf der Kurve 0 der Abbildungen wiedergegeben. Die Raumtemperatur während des Trocknens betrug bei allen Versuchen  $14^{\circ} \pm 2^{\circ}$ . — Zur Verfolgung der Sauerstoffaufnahme wurden zunächst einige Versuche mit der in der Literatur allgemein angegebenen Methode der Gewichtszunahme bei Verwendung von Glasplatten (Platten photographischer Negative) vorgenommen, wobei sich ergab, daß bei diesen Versuchen das Gesamtgewicht (Platte + Öl) im Verhältnis zum Öl-gewicht viel zu groß war, wodurch keine genaue Bestimmung der prozentualen Gewichtszunahme des Öls möglich wurde. In den darauffolgenden Versuchen wurden deshalb als Unterlage für das Öl stets Streifen gewöhnlichen Filtrier-papiers von der Größe  $6 \times 14$  cm verwendet. Diese konnten mit Hilfe kleiner Klammern aus Aluminiumdraht aufgehängt werden und hatten ein Durch-schnittsgewicht (mit den Klammern) von 0.7 g. Etwa die gleiche Ge-wichtsmenge Öl konnte auf das Papier aufgetragen werden, das beim voll-ständigen Trocknen eine Gewichtszunahme von mindestens 0.1 g aufwies, bei einem Gesamtgewicht des gewogenen Objektes von etwa 1.5 g. Bei dieser Arbeitsweise konnte die Gewichtszunahme mit großer Genauigkeit ermittelt werden. — Das Auftragen des Öls erfolgte, indem man das Papier auf eine Glasplatte legte, das Öl aufgoß und mit einem Glasstab verteilte. Ein Ab-tropfen des Öls vom Papier beim Aufhängen wurde durch Verwendung von relativ kleinen Ölmengen stets vermieden. Die Farbstoffe wurden dem warmen Öl beigefügt und in einer Reibschaale damit gut vermischt; es ergaben sich teil-weise echte Lösungen, aber in einigen Fällen auch Suspensionen des Farbstoffs in Öl. Letztere wurden auf beide Seiten des Papiers aufgetragen, um Kon-zentrationsveränderungen beim Durchdringen des Öls durch das Papier möglicht zu vermeiden. Eine teilweise Adsorption der Farbstoffe am Papier fand aber wohl bei den meisten Versuchen statt und beeinflußte vielleicht etwas die Versuchsergebnisse. Eine Versuchsreihe mit nur adsorbierten Farbstoffen wurde — wie schon besprochen — ebenfalls durchgeführt. Dabei wurden die Filtrierpapierstreifen mit Farbstofflösungen bekannter Kon-zentration getränkt und die aufgenommene Farbstoffmenge colorimetrisch ermittelt. Das Hinzufügen der anderen Fremdstoffe erfolgte durch Auf-lösen derselben im Öl bei gewöhnlicher Temperatur. Alle angeführten Fremd-stoffkonzentrationen beziehen sich auf Mole derselben je Liter Öl.

Hrn. Prof. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

---