

30. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, I. Mittel.: Gravimetrischer und volumetrischer Verlauf der Anlage- rung von Sauerstoff an die Methylester.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 16. Januar 1942.)

Als sauerstoffaktive Säuren werden in den folgenden Mitteilungen solche mehrfach ungesättigte Säuren bezeichnet, die auf Grund der besonderen Anordnung ihrer Doppelbindungen bereits bei Zimmertemperatur und ohne Mithilfe von Katalysatoren starke Affinität zu molekularem Sauerstoff zeigen. Ihre theoretisch interessantesten und praktisch wichtigsten Vertreter sind neben der niedermolekularen Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$ 4 höhermolekulare, natürlich vorkommende Säuren, die mit Glycerin verestert die wirksamen Anteile zahlreicher trocknender und halbtrocknender Pflanzenöle und des Lebertrans bilden: 1) Die Eläostearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, als Triglycerid der überwiegende Hauptbestandteil des Holzöls, 2) die Linol- und 3) die Linolensäure, $C_{18}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{30}O_2$, als gemischte Glycerinester die aktiven Bestandteile der meisten anderen trocknenden Pflanzenöle und 4) die mehrfach ungesättigte Säure des Lebertrans. Letztere wurde früher irrtümlicherweise mit der Clupanodonsäure des Sardinentrans und anderer Meerestieröle identifiziert, die leider für die nachfolgenden Untersuchungen nicht beschafft werden konnte. Abweichend von letzterer, einer Pentaensäure der Formel $C_{22}H_{34}O_2$ ¹⁾, nimmt die Lebertransäure bei der katalytischen Hydrierung 12 Wasserstoffatome auf, besitzt also 6 Doppelbindungen²⁾. Diese interessanteste der sauerstoffaktiven Säuren findet sich im Lebertran, ganz ebenso wie die Linol- und Linolensäuren in den Pflanzenölen, in 2 stereoisomeren Formen, die sich durch ihre beiden Dodekabromide charakteristisch unterscheiden und die, mangels eines besonderen Namens, als α - und β -Lebertranhexaensäuren, $C_{22}H_{32}O_2$, bezeichnet werden sollen. Die gegenseitige Lage ihrer Doppelbindungen ist noch nicht geklärt.

In bezug auf ihr Reaktionsvermögen gehören die sauerstoffaktiven Säuren zwei verschiedenen Verbindungsklassen an: Die 2 bzw. 3 Doppelbindungen der Sorbin- und der Eläostearinsäure befinden sich zueinander in 1.3-Stellung, sind also konjugiert. Über das besondere Reaktions- und vor allem Additionsvermögen konjugierter Systeme sind wir durch überaus zahlreiche Arbeiten wohl unterrichtet: Addition findet, je nach dem Charakter des Addenden, in 1.2- und in 1.4-Stellung statt³⁾. Zur gleichen Verbindungsklasse gehört noch die Ricinensäure, $C_{18}H_{32}O_2$, das thermische Dehydrationsprodukt der natürlichen Ricinolsäure des Ricinusöls. Da sie jedoch stets im Gemisch mit der isomeren Linolsäure erhalten wird⁴⁾, wurde ihr Verhalten zu Sauerstoff zunächst nicht näher untersucht. Neuerdings werden Eläostearin- und Ricinensäure aus Ölsäure hergestellt⁵⁾. Im Gegensatz zu den genannten Säuren besitzen die Säuren 2, 3 und 4 Doppelbindungen in gegenseitiger 1.4-Stellung, also jeweils getrennt durch eine Methylengruppe. Die Gründe für die besondere Sauerstoffaffinität dieser Doppelbindungsanordnung sind noch nicht bekannt, da kettenförmige Verbindungen analogen

¹⁾ Tsujimoto, C. 1923 I, 38.

²⁾ F. H. Farmer u. van den Houwel, C. 1939 I, 5076.

³⁾ W. Hückel, Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie I, 333 [1934].

⁴⁾ J. Böseken u. R. Heevers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1165 [1930].

⁵⁾ Vergl. O. M. Behr, C. 1941 II, 119.

Baues bisher noch nicht dargestellt und auf ihr spezifisches Additions- und Autoxydationsvermögen hin geprüft wurden.

Bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs unterscheiden sich die Triglyceride der sauerstoffaktiven Säuren charakteristisch von ihren Estern mit einwertigen Alkoholen, indem nur die ersteren zur Trocknung, d. h. zur Ausbildung von festen elastischen Schichten an der Luft befähigt sind⁶⁾. Wie unten gezeigt werden wird, bildet die Lebertranhexaensäure eine Ausnahme dieser Regel, da sie bereits als Methylester trocknende Eigenschaften besitzt. Die bisherigen Deutungsversuche des Trocknungsvermögens sind recht unbestimmt gehalten und experimentell ungenügend bewiesen: Durch Peroxyde werden neue Bindungen zwischen Glyceridmolekülen zustande gebracht, und durch weitgehende Vernetzung wird die Ausbildung 3-dimensionaler Riesenmoleküle verursacht. Andere Theorien, z. B. die Zweiphasentheorie von Houwinck, beschränken sich gänzlich auf die Deutung der mechanischen und physikalischen Ausdrucksformen des Trocknungsvorganges⁷⁾. In chemischer Hinsicht sind diese Erklärungsversuche, wie bereits hervorgehoben, wenig befriedigend. Zur restlosen Aufklärung der Autoxydation und des Filmbildungsvermögens von Triglyceriden muß zunächst die Sauerstoffanlagerung an die Ester sauerstoffaktiver Säuren mit einwertigen Alkoholen in allen Reaktionsphasen aufgeklärt werden, und hierauf müssen dieselben Untersuchungen an möglichst einheitlichen Glyceriden der gleichen Säuren durchgeführt werden. Erst dann sind wir in der Lage, einwandfrei zu entscheiden, ob sich im Glycerinester die Sauerstoffaufnahmefähigkeiten seiner 3 Säurekomponenten lediglich addieren, d. h. also, ob der Glycerinrest als verbindender Molekülteil der eigentliche Träger der Vernetzung ist, oder ob das Triglycerid als solches eine ihm eigentümliche Autoxydationsfähigkeit besitzt, die es erst zur Trocknung befähigt. Die Kernfrage ist also, ob das Trocknungsvermögen eine additive oder eine konstitutive Eigenschaft der Glycerinester ist.

Zur Verwirklichung vorstehenden Arbeitsplanes war also zunächst der jeweilige Autoxydationsverlauf der Methylester der sauerstoffaktiven Säuren zu ermitteln. Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Linol- und Linolensäure und ihre Ester sind bekanntlich 2 Reaktionsstufen zu unterscheiden: Zunächst Gewichtsvermehrung der Säure bzw. des Esters, dann Abspaltung flüchtiger Produkte und Substanzminderung, bei den Ölen Synärese genannt. Nach Warburg⁸⁾ nehmen von den 3 Doppelbindungen der Linolensäure nur 2 je ein Molekül Sauerstoff auf, dann kommt die durch Eisen katalysierte Reaktion zum Stillstand. Für Linolsäure wird ein gleiches Verhalten angenommen. Die Ester der Eläostearinsäure lagern nach Morell⁹⁾ 1 Molekül Sauerstoff an einer Doppelbindung sehr schnell an, wobei ein polymeres Peroxyd entsteht, dann addieren sie langsam ein zweites Sauerstoffmolekül an einer weiteren Doppelbindung zu einer unbeständigen Peroxydgruppe, die sich in eine Oxy-ketogruppe umlagert. Über die Autoxydationsfähigkeit der Lebertranhexaensäure und ihrer Derivate liegen noch keine Untersuchungen vor.

⁶⁾ Eibner, *Fette Öle*, S. 63 [1922]; E. Fonrobert u. F. Ballauf, *Chem. Umschau* **33**, 44 [1926]; F. Bradley, *C.* **1937** II, 1900.

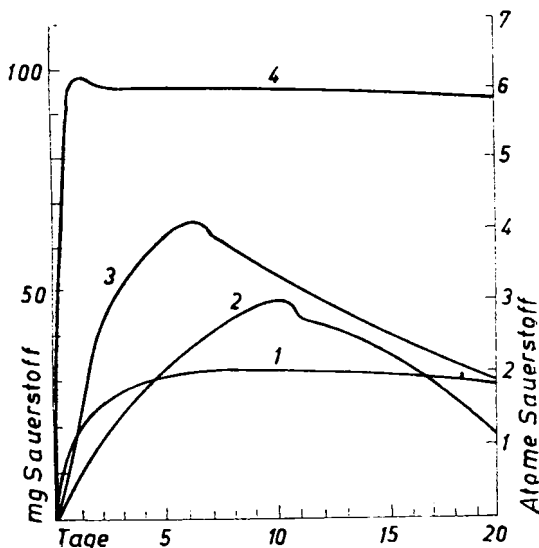
⁷⁾ Blom, *Angew. Chem.* **53**, 40 [1940].

⁸⁾ *Ztschr. physiol. Chem.* **92**, 231 [1914].

⁹⁾ *C.* **1931** I, 2551; **1937** I, 1829.

Zur Darstellung der 4 Säuren wurden folgende Verfahren angewandt: Die α -Eläostearinsäure wurde aus Holzöl durch Verseifen gewonnen und durch Umkristallisieren gereinigt. Die α -Linolsäure wurde aus Mohnöl über ihr festes Tetra-bromid¹⁰⁾, die α -Linolensäure aus Leinöl über ihr kristallisiertes Hexabromid¹¹⁾ und die α -Lebertranhexaensäure aus Lebertran auf genau die gleiche Art über ihr festes Dodekabromid herausgearbeitet. Die sterischen Beziehungen zwischen den ursprünglichen und den aus ihren Bromanlagerungsprodukten regenerierten Säuren sind noch weitgehend ungeklärt. Für die Linolsäure wurde von Hilditch und Jasperson Übereinstimmung der natürlichen α -Säure mit ihrem Bromidregenerat behauptet¹²⁾. Bei der Linolen- und der Hexaensäure besteht bestimmt sterische Verschiedenheit zwischen den natürlichen und den regenerierten Säuren. Letztere dürften eine Gleichgewichtsmischung verschiedener Isomere sein, da ihre Bromanlagerungsprodukte stets Gemische verschiedener Löslichkeit darstellen. Ihre Bezeichnung als α -Säuren führen sie also zu Unrecht. Zwar ist die Lebertranhexaensäure auf Grund ihres hohen Siedepunktes auch durch Destillation als Gemisch des α - und des β -Isomeren darstellbar, doch kann man im Fall der Linol- und der Linolensäure mangels wirksamer physikalischer Gewinnungsverfahren auf die Herausarbeitung über ihre Bromverbindungen leider vorerst nicht verzichten. Nach den bisherigen Beobachtungen zeigen die verschiedenen Formen der gleichen Säure autoxydativ das gleiche Verhalten, so daß die an Bromidregeneraten gewonnenen Erkenntnisse auch für die ursprünglichen Säuren Geltung besitzen dürften.

Um vergleichbare Absorptionsverhältnisse und -kurven zu erhalten, wurden zunächst gravimetrische Autoxydationsversuche auf Glasplatten 9×12 mit Substanzmengen von je etwa $\frac{1}{1000}$ Mol bei indirektem Tageslicht ausgeführt. Die Gewichte wurden, je nach den Absorptionsgeschwindigkeiten, stündlich, halbtäglich, oder täglich ermittelt. Die Gewichtszunahmen wurden auf jeweils genau ein Millimol Ausgangsester umgerechnet (Eläostearinsäure- und Linolensäureester = 0.292 g; Linolsäureester = 0.294 g; Lebertranhexaensäureester = 0.342 g) und als Ordinaten auf den Absorptionszeiten aufgetragen. Selbstverständlich mußte auf möglichste Luftreinheit des Versuchsraumes und auf annähernde Feuchtigkeitskonstanz (60—70%) geachtet werden. Alle 4 Ester zeigten in den verschiedenen Jahreszeiten ein charakteristisch verschiedenes Verhalten, das sich nicht nur in der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch im Kurvenverlauf und in der maximalen Sauerstoffaufnahme ausdrückte. Die Licht-



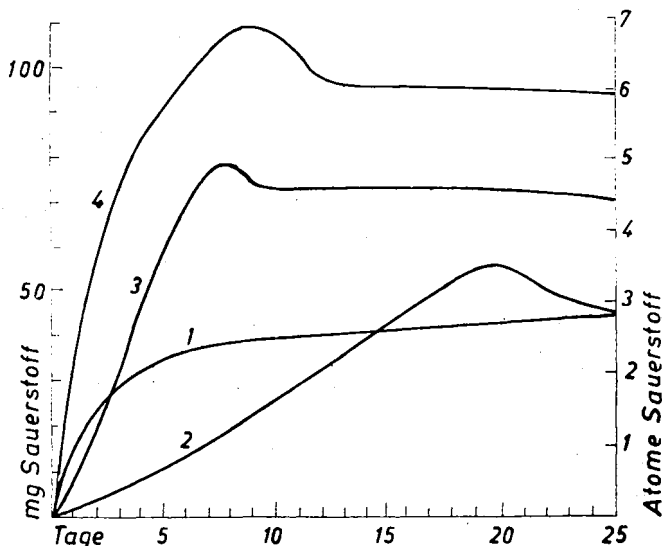
Abbild. 1. Sauerstoff-Absorption der Methyl-ester der Eläostearinsäure (1), Linolsäure (2), Linolensäure (3) u. Lebertranhexaensäure (4). Junikurve.

¹⁰⁾ Rollett, Ztschr. physiol. Chem. **62**, 411 [1909].

¹¹⁾ Wieland u. Francke, A. **464**, 214 [1928].

¹²⁾ C. **1939** II, 2390.

und Temperaturverhältnisse sind also von maßgebendem Einfluß auf den Autoxydationsablauf. Die Abbild. 1 und 2 geben die gravimetrisch ermittelten Sauerstoffabsorptionen der 4 Ester im indirekten Tageslicht eines Zimmers mit Südlage und Doppelfenster im Juni bei 20—22° und im November bei 10—13° wieder. Bei noch niedrigerer Temperatur friert die Autoxydation fast völlig ein. Während auf den linken Ordinaten die Gewichtszunahmen in mg pro Millimol angegeben sind, ist auf den rechten die Zunahme in Sauerstoffatomen pro Mol. Ester ausgedrückt.



Abbild. 2. Sauerstoff-Absorption der Methylester der Eläostearinsäure (1), Linolsäure (2), Linolensäure (3) u. Lebertranhexaensäure (4). Novemberkurve.

In der Junikurve beträgt die maximale molekulare Absorption beim Eläostearinsäureester (Kurve 1) etwa 2, beim Linolsäureester (Kurve 2) etwa 3, beim Linolensäureester (Kurve 3) 4 und beim Lebertranhexaensäureester (Kurve 4) sogar 6 Sauerstoffatome. Der Linolsäureester neigt am meisten, der Hexaensäureester am wenigsten zum sekundären Stoffschwund, zur Synärese. Linol-, Linolen- und Hexaensäureester zeigen an der Stelle maximaler Absorption kleine Ausbuchtungen, die um so deutlicher hervortreten, je öfter die Kontrollwägungen während dieses Reaktionsstadiums ausgeführt werden.

Die Novemberkurve (Abbild. 2) des Eläostearinsäureesters (Kurve 1) entspricht etwa der Autoxydationsformulierung von Morell⁹⁾: Nachdem 2 Sauerstoffatome sehr schnell angelagert sind, erfolgt auch weiterhin Gewichtsanstieg durch Absorption. Doch verläuft er äußerst langsam und kommt bereits vor Erreichung eines weiteren Atoms Sauerstoff fast völlig zum Stillstand. Der Linolsäureester (Kurve 2) verbraucht fast $3\frac{1}{2}$ Sauerstoffatome, dann tritt ein ziemlich schneller Abfall der Kurve ein, so daß die Gewichtszunahme nur noch 3 Atomen entspricht, schließlich folgt die langsamere verlaufende Synärese. Gänzlich weicht die Novemberkurve des Linolensäureesters (Kurve 3) von den gebräuchlichen Vorstellungen ab: Die

maximale molekulare Gewichtszunahme entspricht 5 Atomen Sauerstoff, die Kurve sinkt dann schnell auf $4\frac{1}{2}$ Atome ab und bleibt lange Zeit auf dieser Höhe konstant. Der Lebertranhexaensäureester (Kurve 4) absorbiert fast 7 Atome Sauerstoff und zeigt hierauf eine ziemlich schnelle Gewichtsverminderung, die fast einem Atom Sauerstoff entspricht. Ein weiterer Stoffschwund findet nicht statt.

Als charakteristisches Merkmal zeigen die Juni- und noch deutlicher die Novemberkurven, daß im Gebiet der maximalen Sauerstoffabsorption der Ester, vor der eigentlichen Synärese, ein flüchtiger Körper entsteht, und zwar in Mengen, die etwa $\frac{1}{2}$ und 1 Atom Sauerstoff entsprechen. Es kann sich also nur um eine Wasserspaltung handeln.

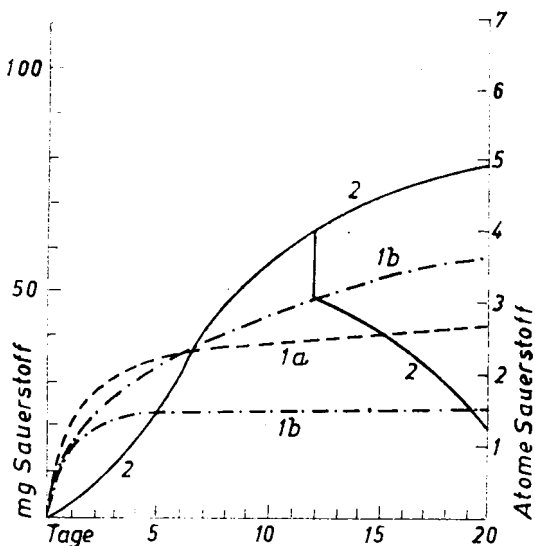
Da sich, wie bereits oben erwähnt, im Gebiet der maximalen Absorption 2 Vorgänge berühren bzw. je nach ihren Reaktionsgeschwindigkeiten mehr oder weniger überlagern, und zwar der substanzmehrende der Sauerstoffaddition und der stoffmindernde der Synärese, so können die beschriebenen gravimetrischen Anlagerungskurven nur ein angenähertes Bild der tatsächlichen chemischen Abwandlungen geben. Zur quantitativen Erfassung des Reaktionsgeschehens muß das Verhältnis der gravimetrisch gemessenen Gewichtszunahmen der Ester zu den volumetrisch festgestellten Sauerstoffverbräuchen bekannt sein. Erst dann ist die Feststellung des additiv verlaufenden Reaktionsteils, des Abspaltungsbeginns, des etwa auftretenden Reaktionswassers und der größeren oder geringeren Flüchtigkeit etwaiger sonstiger Abbauprodukte möglich.

Die quantitativen Versuche wurden in zylindrischen Glasröhren von 50 ccm Inhalt ausgeführt, die an einem Ende zugeschmolzen, am andern mit Außenschliff versehen und durch eine Schliffkappe mit Glashahn verschlossen waren. Die Ester wurden zwecks Herstellung großer Oberflächen auf gereinigter Glaswolle oder auf qualitativem Filtrierpapier verteilt eingewogen, und zwar in Mengen von etwa 2 M.M. Die Röhren wurden dann evakuiert, mit Sauerstoff gefüllt und über ein kurzes Chlorcalciumrohr an ein mit Sauerstoff gefülltes Nitrometer angeschlossen. Das Absorptionsrohr wurde in einen Glashernostaten eingehängt. Alle Versuche wurden bei 20° ausgeführt. Durch diese Anordnung wurde der Sauerstoffverbrauch volumetrisch am Nitrometer und zugleich als Kontrolle gravimetrisch durch Wägung des Glasrohres ermittelt. Nach Aufnahme von jeweils etwa $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff wurde gewogen, evakuiert, erneut mit Sauerstoff gefüllt und zurückgewogen. Wenn sich hierbei leichtflüchtige oder gasförmige Verbindungen durch Gewichtsverminderung anzeigten, wurde erneut evakuiert, nunmehr aber zur Vermeidung unkontrollierbarer Weiteroxydation mit Stickstoff gefüllt, gewogen und dieses Verfahren bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Dann wurde das Absorptionsrohr erneut mit Sauerstoff gefüllt, an das Nitrometer angeschlossen und die Absorption fortgesetzt.

Beide Trägerstoffe der Methylester, Glaswolle wie Filtrierpapier, zeigen charakteristische Vor- und Nachteile. Glaswolle greift zwar in den Oxydationsprozeß nicht meßbar ein, doch ist die Verteilung auf ihr stets ungleichmäßig. Da Flüssigkeitsfilme die aufeinanderfolgenden Teilreaktionen des Autoxydationsverlaufs um so schärfer getrennt und um so genauer wiedergeben, je dünner sie sind, zeitigt ungleichmäßige Verteilung einen unregelmäßigen und verwischten Kurvenverlauf, bei dem sich Teilreaktionen überlagern können. Filtrierpapier bewirkt zwar sehr gleichmäßige Verteilung der Methylester und ergibt regelnäßige und gut reproduzierbare Kurven, greift aber aktiv in den Autoxydationsprozeß ein: Es zeigt nämlich, besonders zu Anfang, eine deutlich

verzögernde Wirkung auf die Absorptionsgeschwindigkeit und beschleunigt zugleich katalytisch die Wasserabspaltung im Gebiet der maximalen Absorption. Außerdem wird es in den ersten Reaktionsstadien selbst von Sauerstoff angegriffen, was sich durch Entwicklung von Kohlensäure kundtut. Zweifellos werden hierbei freiliegende Endgruppen des Cellulosemoleküls oxydativ abgespalten. Zur Vermeidung dieses Übelstandes mußte die Trägercellulose daher vor den Versuchen längere Zeit der Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre und darauf einem kräftigen Vakuum ausgesetzt werden. Über die Zusammenhänge zwischen Bleichgrad des Filtrierpapiers, Menge der entwickelten Kohlensäure und katalytischer Einwirkung auf den Autoxydationsablauf wird gesondert berichtet werden.

Die Volumina und Gewichte der Versuche wurden in gleicher Weise wie bei den gravimetrischen Messungen auf je 1 M.M. des betreffenden Esters umgerechnet und als Ordinaten auf den entsprechenden Autoxydationszeiten aufgetragen. Vom Gabelpunkte aus zeigt der obere Ast jeder Kurve demnach die Gesamtsauerstoffabsorptionen, der untere den tatsächlichen jeweiligen Gewichtszuwachs des Esters an. Der Eläostearinsäuremethylester ergibt ganz verschiedene Kurven, je nachdem als Träger Glaswolle oder Filtrier-

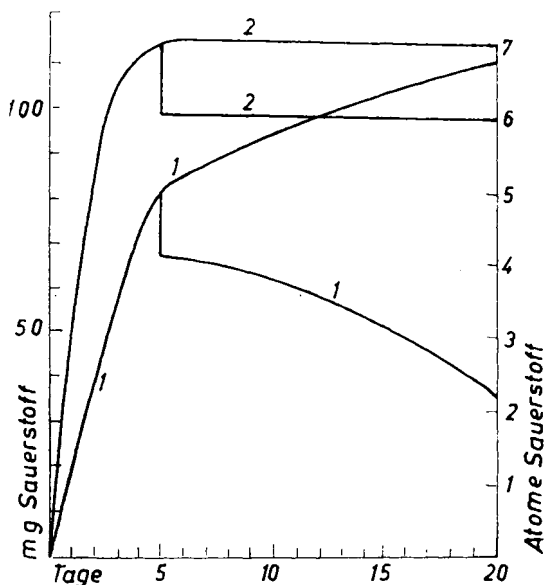


Abbild. 3. Sauerstoff-Absorption von Eläostearinsäuremethylester (1a u. 1b) u. von Linolsäuremethylester (2).

papier verwandt wird. Auf Glaswolle (Abbild. 3, Kurve 1a) nimmt er in Übereinstimmung mit der Vorstellung von Morell⁹⁾ 2 Sauerstoffatome schnell auf, die weitere Absorption erfolgt äußerst langsam, Wasserabspaltung findet keine statt. Auf Filtrierpapier (Abbild. 3, Kurve 1b) setzt dagegen bereits nach Anlagerung von $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff Wasserabspaltung ein, und zwar merkwürdigerweise derart, daß die gravimetrische Kurve nunmehr parallel zur Abszisse verläuft. Es muß sich also um eine einheitliche Reaktion handeln. Bei den 3 übrigen Säuren sind die Autoxydationsvorgänge auf beiden Trägerstoffen wesentlich gleich, und nur die Zeitdauer von Sauerstoffanlagerung und von Wasserabspaltung ist aus

den zuvor angeführten Gründen verschieden. Die Versuche der Abbild. 3 und 4 wurden auf Filtrierpapier ausgeführt. Zunächst sei das quantitative Absorptionsbild des Linolensäureesters beschrieben (Abbild. 4, Kurve 1), da es übersichtlicher als das des Linolsäureesters ist. 4 Sauerstoffatome werden aufgenommen, ohne daß Auftreten von Wasser oder flüchtigen Stoffen feststellbar ist. Nach mit fast unverminderter Geschwindigkeit erfolgter Aufnahme eines fünften Atoms tritt bei wiederholtem Abpumpen eine Gewichtsverminderung ein, die einem Atom Sauerstoff entspricht, ohne daß bis zu diesem Zeitpunkt Zerfallsprodukte aldehydischen oder sauren Charakters durch den Geruch wahrnehmbar sind. Bringt man, statt abzupumpen, nach

Absorption von 5 Sauerstoffatomen ein kleines gewogenes Chlorcalciumrohr in die Schliffkappe der Absorptionsröhre und evakuiert, so zeigt letzteres nach kurzer Zeit eine Gewichtsvermehrung. Die plötzliche Gewichtsabnahme wird also durch Abspaltung eines Mols Wasser verursacht. Von nun an läßt die Absorptionsgeschwindigkeit stark nach, und zugleich macht sich der Eintritt der Synärese durch Abfallen der Gewichtskurve und das Auftreten durchdringend aldehydisch und sauer riechender Zerfallsprodukte bemerkbar. Doch sind letztere so flüchtig, daß sie jeweils bereits durch 1- bis 2-maliges Abpumpen völlig entfernt werden. Der Linolensäuremethylester lagert 3 Atome Sauerstoff ohne Nebenreaktionen an (Abbild. 3, Kurve 2). Nach Absorption eines 4. Atoms findet beim wiederholten Abpumpen bis zur Gewichtskonstanz eine Gewichtsabnahme statt, die einem Atom Sauerstoff entspricht und ebenfalls durch Abspaltung eines Moleküls Wasser verursacht wird. Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff nimmt die Aufnahmegeschwindigkeit stark ab, und es treten durchdringend riechende Abspaltungsprodukte aldehydischen und sauren Charakters auf. Doch zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Vergleich zum analogen Verhalten des Linolensäureesters. Die Zerfallsprodukte des Linolensäureesters sind äußerst schwer durch Abpumpen zu entfernen, so daß man das Vakuum jedesmal längere Zeit einwirken lassen muß, auch ist der Abfall der Gewichtskurve im Verhältnis zum entsprechenden Sauerstoffverbrauch größer als beim Linolensäureester. Da demnach die Spaltstücke des Linolensäureesters viel höhermolekular als die des Linolensäureesters sind, muß die Synärese bei beiden Estern an den Doppelbindungen angreifen, die von den beiden Carboxymethylgruppen am weitesten entfernt sind. Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim Lebertranhexaensäureester, obgleich man bei diesem auf Grund seiner zahlreichen Doppelbindungen die stärkste Neigung zur Zersplitterung erwarten sollte. Gerade das Gegenteil ist der Fall. 6 Sauerstoffatome werden ohne alle Nebenreaktionen aufgenommen, nach Absorption des 7. Atoms wird 1 Mol. Wasser durch wiederholtes Abpumpen entfernt, dann findet kein Sauerstoffverbrauch mehr statt (Abbild. 4, Kurve 2).



Abbild. 4. Sauerstoff-Absorption von Linolensäuremethylester (1) und Lebertranhexaensäuremethylester (2).

In bezug auf das Filmbildungsvermögen nehmen α - und β -Lebertranhexaensäureester eine Sonderstellung ein. Während die peroxydierten Linol- und Linolensäureester viskose Flüssigkeiten sind und der peroxydierte Eläostearinsäureester eine gelartige Struktur zeigt, stellen die peroxydierten

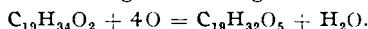
Hexaensäureester feste, elastische Filme dar. Auf Grund ihrer vielen Doppelbindungen besitzen diese Säuren also bereits als Ester einwertiger Alkohole eine Fähigkeit, die den übrigen sauerstoffaktiven Säuren erst durch Vervielfältigung ihrer Doppelbindungen nach der Veresterung mit Glycerin zuteil wird. Im Gegensatz zu letzteren sind diese Säuren also schon für sich mehrfunktionelle Gebilde. Für den verhältnismäßig niedermolekularen Bau ihrer Trocknungsfilme spricht die Tatsache, daß letztere zwar in Äther und in Petroläther unlöslich, in Methanol und in Aceton aber leicht und niedrigviscos löslich sind. Die Filme besitzen hydrophilen Charakter, da sich ihre Lösungen sehr weitgehend mit Wasser verdünnen lassen, ohne daß Ausfällung erfolgt.

Wie oben dargetan, wird bei der Autoxydation der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäureester im Punkte maximaler Sauerstoffanlagerung Wasser abgespalten. Für diese Erscheinung bestehen 3 Erklärungsmöglichkeiten: 1) Entstehung einer Oxydgruppe aus 2 Hydroxylgruppen, wovon die eine auch enolischen Charakter haben kann. 2) Oxydation eines Hydroxyls zur Ketogruppe. 3) Abspaltung einer Hydroxylgruppe unter Bildung einer Doppelbindung. Die beiden ersteren Reaktionen beschränken sich auf ein Molekül und ändern an der Molekülgröße nichts. Die letztgenannte Erklärungsmöglichkeit kann monomolekular erfolgen, sie kann aber auch Teil einer bimolekularen Kondensationsreaktion sein. Zur Entscheidung ist die Beobachtung von grundsätzlicher Bedeutung, daß bei der Autoxydation des Linolensäureesters, je nach den Bedingungen, pro Mol. 1 (Abbild. 4, Kurve 1) oder $\frac{1}{2}$ (Abbild. 2, Kurve 3) Mol. Wasser abgespalten wird. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß im Verlauf der Autoxydation zwischen 2 verschiedenen Estermolekülen an einer bzw. zwei Molekülstellen Kondensationen unter Austritt von 1 oder 2 Mol. Wasser stattfinden. Dabei könnte im letzteren Falle eine bimolekulare cyclische Verbindung entstehen. Für obige Auffassung wird in weiteren Mitteilungen Beweismaterial beigebracht werden.

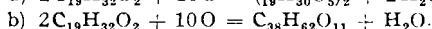
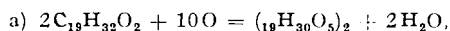
Demnach ergibt sich für die unkatalysierte Einwirkung von Sauerstoff auf die Methylester der sauerstoffaktiven Säuren folgendes Gesamtbild:

1) Der Eläostearinsäureester absorbiert schnell 2 Atome Sauerstoff. Die weitere Aufnahme erfolgt sehr langsam und kommt bereits vor Anlagerung eines 3. Atoms zum Stillstand. Im Gegensatz zu den übrigen Säuren findet bei Abwesenheit von Katalysatoren keine Wasserabspaltung statt. Eine solche wird aber bereits durch Luftverunreinigungen und Filtrierpapier als Esterunterlage herbeigeführt.

2) Der Linolensäureester lagert 4 Atome Sauerstoff an und spaltet 1 Mol. Wasser ab. Bei weiterer Sauerstoffeinwirkung entstehen größere Bruchstücke:



3) Der Linolensäureester verbraucht 5 Mol. Sauerstoff und spaltet je nach den Bedingungen aus 2 Mol. 1 oder 2 Mol. Wasser ab. Die Synärese führt zu kleinen Spaltstücken:



4) Der Lebertranhexaensäureester nimmt 7 Sauerstoffatome auf und spaltet 1 Mol. Wasser ab. Weiterer oxydativer Angriff findet nicht statt:



Über die Anwendung der vorangehenden Untersuchungsverfahren auf die Glycerinester sauerstoffaktiver Säuren wird demnächst berichtet werden.