

Lösung aus 3.5 g Methyljodid und 1.0 g Magnesium in 15 ccm Äther umgesetzt. Man zersetzt mit Ammoniumchlorid-Lösung, trocknet die Ätherschicht und dampft bei höchstens 50° Badtemperatur ein. Zum Rückstand gibt man dann einen Überschuß von Methyljodid, läßt kurze Zeit stehen, entfernt das nicht umgesetzte Methyljodid im Vak. und erhitzt dann nach Zugabe von 0.2 g Platin 1—1½ Stdn. auf 100—110°. Aus dem Rückstand erhält man durch Extraktion mit heißem Wasser *asymm. o*-Xylenol vom Schmp. 62°. Es gibt mit einwandfreiem Material keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Das Dinitrobenzoat schmilzt bei 182°.

5.144 mg Subst.: 14.810 mg CO₂, 3.780 mg H₂O.

C₈H₁₀O (122.16). Ber. C 78.65, H 8.25. Gef. C 78.57, H 8.24.

Aus dem Hydrochlorid vom Schmp. 191° wird dasselbe Xylenol erhalten. Beide Hydrochloride sind also Stereoisomere der Formel II.

Der Abbau der Hydrochloride vom Schmp. 154° und 92—93° ergab ein bei 75° schmelzendes Xylenol. Es ist nach Analyse, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt vom freien Phenol und vom Dinitrobenzoesäureester (Schmp. 142°) identisch mit *vic. o*-Xylenol.

45. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, II. Mitteil.: Viscosimetrische Analyse der Anlagerung von Sauerstoff an die Methylester.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 11. Februar 1942.)

Wenn man den Autoxydationsverlauf und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte mit den gebräuchlichen chemischen Mitteln aufzuklären sucht, besteht stets die Gefahr, daß empfindliche Primärprodukte verändert werden, was schon durch Lösungsmittel, insbesondere solche polarer Natur, geschehen kann. Diese Möglichkeit besteht z. B. bei der Jodzähl-Bestimmung in Eisessig, ja sogar bei den gebräuchlichen Hydrierverfahren mittels kolloidaler Metalle, die außer den erstrebten Wasserstoffanlagerungen auch unerwünschte Umlagerungen katalysieren können. Man wird deshalb zunächst versuchen müssen, durch physikalische Methoden einen gewissen Einblick in den Ablauf der Autoxydationsvorgänge zu gewinnen, ehe man chemische Mittel anwendet. Aus diesen Erwägungen heraus wurde in der I. Mitteilung¹⁾ das Verhalten der Methylester einiger sauerstoffaktiver Säuren unter der Einwirkung molekularen Sauerstoffs gravimetrisch und volumetrisch festgelegt, wobei sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Eläostearinsäureester einerseits und den Estern der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure zeigte. Bei unkatalysierten Autoxydationen fand nur bei letzteren, nicht aber bei dem erstgenannten Wasserabspaltung im Punkt maximaler Sauerstoffanlagerung statt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß diese Erscheinung durch eine Kondensation zwischen 2 autoxydierten Estermolekülen hervorgerufen wird.

Bei einer Kondensation kann zu dem gebildeten Wasser die eine Esterkomponente eine Hydroxylgruppe, die andere ein Wasserstoffatom, oder die

¹⁾ B. 75, 203 [1942].

eine ein Sauerstoffatom, die andere 2 Wasserstoffatome liefern²⁾). Dabei sind 2 Stufen zu unterscheiden: 1) Zusammenlagerung zweier Moleküle zu einem aldolartigen Dimeren und 2) Übergang in die Kondensationsverbindung durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser. Infolge der dehydratisierenden Wirksamkeit der meisten Kondensationsmittel wird die Stufe 1 übersprungen. Bei den unkatalysierten Autoxydationen ist ein besonderes Kondensationsmittel nicht vorhanden, es sei denn, daß ein solches im Verlauf der Reaktion gebildet wird. Durch die früheren Untersuchungen ist nun zwar der Zeitpunkt des Wasseraustritts festgelegt, nicht aber die Frage beantwortet, ob die Zusammenlagerung zweier Moleküle zu einem Dimeren gleichzeitig mit der Wasserabspaltung oder bereits an einem früheren Reaktionspunkt erfolgt. Es ist zu erwarten, daß sich jede Polymerisation oder Kondensation durch erhebliches Ansteigen der Zähigkeit bei einer viscosimetrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs anzeigt. Demnach muß es auch bei der Einwirkung von Sauerstoff auf die Methylester sauerstoffaktiver Säuren möglich sein, aus Zähigkeitskurven den Zeitpunkt des Zusammentritts zweier oder mehrerer Moleküle festzustellen.

Als Grundlage der viscosimetrischen Analyse des Autoxydationsvorganges wurden zunächst die Zähigkeiten der Methylester der verschiedenen sauerstoffaktiven Säuren und zweier definierter Triglyceride im Capillarviscosimeter bei 14° gegen Wasser (= 1) ermittelt:

Linolensäure-methylester	5.0
Linolsäure-methylester	6.9
Ölsäure-methylester	10.2
Ricinensäure-methylester	13.5
<i>iso</i> -Eläostearinsäure-methylester	15.8
α -Eläostearinsäure-methylester	20.3
Lebertranhexaensäure-methylester	6.3
Dilinolen-linolsäure-glycerid	105.0
Trieläostearinsäure-glycerid	367.0

Die Tafel zeigt bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten. Wählt man die einfach ungesättigte Ölsäure als Ausgangspunkt, so fällt die Viscosität mit wachsender Zahl isolierter und steigt mit wachsender Zahl konjugierter Doppelbindungen. Der Lebertranhexaensäureester ist infolge seines größeren Mol.-Gew. mit den übrigen Methylestern nicht direkt vergleichbar, fügt sich aber im übrigen gut in die Zusammenstellung ein. Der *iso*-Eläostearinsäureester wurde aus Eläostearinsäureester durch Erhitzen in alkoholischer Lösung in Gegenwart von wenig Jod gewonnen. Durch die Isomerisierung, die in einer sterischen Umlagerung bestehen soll, wird ein Gesättigterwerden verursacht, das sich zugleich in einer Erniedrigung der Molrefraktion und einer Abnahme der Zähigkeit ausdrückt. Bemerkenswert ist auch das viscosimetrische Verhalten der beiden Triglyceride; Das Dilinolen-linolsäure-glycerid wurde aus Leinöl über das feste Bromaddukt dargestellt³⁾. Als Tri- α -eläostearinsäure-glycerid wurde ein amerikanisches Holzöl gemessen, das über 85% an α -Eläostearinsäure enthielt. Bei beiden Triglyceriden beträgt die Zähigkeit des Gesamtglycerinesters etwa das

²⁾ Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. II, S. 675 [1922].

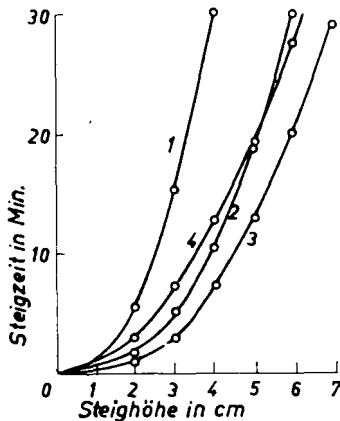
³⁾ Fibner, Bosel u. Jung, C. 1932 I, 1173.

Sechsfache der Summe der Viscositäten der 3 am Aufbau beteiligten Säureketten als Methylester gemessen. Dieser Faktor scheint also den Anteil des Glycerinrestes an der Gesamtviscosität zum Ausdruck zu bringen: Die natürlichen Pflanzenöle, die Linol- und Linolen- und daneben Öl- und Stearinsäure enthalten (Leinöl, Mohnöl, Sojabohnenöl), zeigen Viscositäten etwa der gleichen Höhe wie das Dilinolen-linolsäure-glycerid. In völliger Übereinstimmung mit dem oben geschilderten viscosimetrischen Verhalten der Methylester sauerstoffaktiver Säuren mit isolierten Doppelbindungen werden nach H. P. Kaufmann⁴⁾ auch die Viscositäten der Pflanzenöle durch Doppelbindungen herabgesetzt.

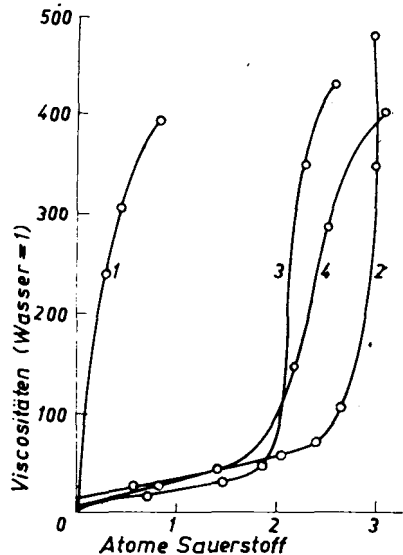
Für eine viscosimetrische Analyse der Autoxydationsverläufe kommt eine Zähigkeitsmessung nach den gebräuchlichen Verfahren nicht in Betracht. Einmal stehen dafür nur Substanzmengen von 0.1—0.3 g zur Verfügung, dann sind sehr häufig hohe Viscositäten zu ermitteln. Für diesen Spezialfall wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Steiggeschwindigkeit der zu messenden Flüssigkeit in Papierstreifen gegen die Erdschwere beruht. Die Genauigkeit ist selbstverständlich geringer als die der üblichen Meßverfahren, da neben der Zähigkeit noch andere Faktoren, wie das Benetzungsvermögen eine Rolle spielen. Doch genügt die Genauigkeit für Reihenversuche am gleichen Methylester in verschiedenen Autoxydationsstufen vollauf, wobei lediglich charakteristische Änderungen des Zähigkeitsverlaufs festgestellt werden sollen. Dieses Steigverfahren wurde folgendermaßen ausgeführt: Quantitatives Filtrierpapier der Firma Schleicher u. Schüll wurde in Streifen von 0.5 cm Breite geschnitten und in der Längsrichtung in Abständen von je 0.5 cm mit Marken versehen. Die einzelnen Autoxydationsversuche wurden auf Glasplatten 9×12 oder in ebenen Petri-Schalen etwa der gleichen Größe mit Mengen von je etwa 1 M. M. Ester vorgenommen, und zwar gleichzeitig je 6—8 Versuche. Die Absorptionsunterschiede zwischen 2 aufeinanderfolgenden Versuchen entsprachen jeweils etwa 0.5 Grammatom Sauerstoff je Mol. Ester. Zwecks Ermittlung der Zähigkeit wurde der autoxydierte Ester auf dem Glasträger mit einem Spatel zu einem Tropfen zusammengestrichen. Der Filtrierpapierstreifen wurde an einer Klammer genau senkrecht hineingehängt, und zwar so weit, daß Benetzung bis zur Marke 0 eintrat. Nun wurde das Aufsteigen der Flüssigkeit gegen eine Mattscheibe, oder bei Dunkelheit gegen eine dahinter aufgehängte mattierte Lampe, beobachtet. Die Durchgangszeiten des Flüssigkeitsmeniscus durch die einzelnen Marken wurden mit der Uhr ermittelt. Man muß selbstverständlich darauf achten, daß der Fuß der Papierstreifen während des ganzen Versuchs von Flüssigkeit umgeben ist. Die Abbild. 1 gibt die Steigkurven des Eläostearin-säure- (Kurve 1), Linolsäure- (Kurve 2), Linolensäure- (Kurve 3) und Lebertranhexensäuremethylesters (Kurve 4) bei 15° wieder. Die ~~Errechnung~~ ^{Berechnung} der Viscositäten geschieht ganz in Analogie zu den gebräuchlichen viscosimetrischen Verfahren. In der Abbild. 1 sind die Steigzeiten durch die Ordinaten gekennzeichnet, die den Höhendifferenzen auf der Abszisse entsprechen. Die Höhendifferenz kann zu Beginn einer Versuchsreihe beliebig gewählt werden. Bei Autoxydationsversuchen wird man sich mit der Beobachtung des Durchgangs durch das zweite oder dritte Zentimeter des Papierstreifens begnügen, um allzulange Beobachtungszeiten zu vermeiden.

⁴⁾ C. 1938 II, 3761.

Wie die Abbild. 1 zeigt, stimmen die mittels dieser Steigmethode erhaltenen Viscositäten genügend mit den durch das Capillarviscosimeter erhaltenen überein. Nur beim Lebertranhexaensäureester werden im ersten Teil der Kurve etwas zu hohe Zähigkeitswerte erhalten. Die Viscositäten



Abbild. 1. Steigkurven des Eläostearinsäure-(1)-, Linolsäure-(2)-, Linolensäure-(3)- und Lebertranhexaensäure-methylesters (4) bei 15°.



Abbild. 2. Viscositätskurven des Eläostearinsäure-(1)-, Linolsäure-(2)-, Linolensäure-(3)- und Lebertranhexaensäure-methylesters (4) bei 15°.

wurden auf den Linolensäureester reduziert, dessen Zähigkeit 5 (gegen Wasser = 1 als Bezugssubstanz) bekannt ist. Ein direkter Vergleich mit Wasser täuscht zu hohe Viscositäten vor, da Wasser infolge seiner viel größeren Benetzungsfähigkeit in Papier relativ schneller ansteigt als die Ester.

Bereits in den Untersuchungen der I. Mitteilung¹⁾ hatte es sich als zweckmäßig erwiesen, alle Autoxydationsverläufe auf molare Verhältnisse umzurechnen, da letztere am besten Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf gestatten. Auch in den Viscositätskurven der Abbild. 2 wurden alle Gewichtszunahmen durch Sauerstoffabsorption in Atomen Sauerstoff je Mol. Ester umgerechnet (Mol.-Gewichte der Methylester: Eläostearin- und Linolensäure 292, Linolsäure 294, Lebertranhexaensäure 342). Wenn a g Ester vom Mol.-Gew. M an der Luft b g Sauerstoff aufgenommen haben, so sind $\frac{M \times b}{16 \times a}$ Atome Sauerstoff angelagert worden. Auf diesen Sauerstoffatomzahlen als Abszissen wurden die zugehörigen Zähigkeiten als Ordinaten aufgetragen.

Die Abbild. 2 gibt die Viscositätskurven der Autoxydationen der Methylester der Eläostearin- (Kurve 1), Linol- (Kurve 2), Linolen- (Kurve 3) und Lebertranhexaensäure (Kurve 4) wieder. Aus ihnen lassen sich die Zeitpunkte des Molekülzusammentritts bei den Autoxydationsverläufen ablesen. Ein Vergleich der Kurven zeigt zunächst wieder

den grundsätzlichen Unterschied zwischen den Autoxydationsreaktionen des Eläostearinsäureesters und der 3 übrigen Ester. Bei ersterem mit 3 konjugierten Doppelbindungen steigt die Zähigkeit sofort äußerst stark an und erreicht bereits nach geringer Sauerstoffanlagerung unmeßbare Werte. Dieses Verhalten kann nur durch die außerordentlich starke Polymerisationsneigung des entstehenden Monoperoxyds erklärt werden und stimmt demnach mit der Reaktionsformulierung von Morell⁵⁾ überein. Ferner lassen die Kurven 2, 3 und 4 vermuten, daß die Anlagerung von Sauerstoff an die 3 anderen Ester zunächst nach einem gleichartigen Reaktionsschema erfolgt: Eine Molekülvervielfachung findet in der ersten Reaktionsstufe nicht statt, die Viscositäten steigen vielmehr allmählich und gleichmäßig an bis zur Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen, also bis zur Bildung monomerer Monoperoxyde. Bei weiterer Sauerstoffaddition zeigt sich merkwürdigerweise ein ausgesprochener Unterschied des Linolensäureesters (Kurve 2) gegenüber den Estern der Linolen- und Hexaensäure. Bei ersterem setzt sich der allmähliche Viscositätsanstieg noch über die Monoperoxydstufe hinaus ohne Richtungsänderung fort. Eine Molekülvervielfachung findet also noch nicht statt, vielmehr muß die Bildung eines monomeren Diperoxyds in Erwägung gezogen werden, das schließlich einer Kondensation unterliegt. Infolge der Überlagerung zweier oder mehrerer Reaktionen ist der Verlauf dieser Autoxydationsstufe nicht klar erkennbar. Dagegen steigen die Viscositäten der Methylester der Linolen- (Kurve 3) und Hexaensäure (Kurve 4) sofort nach Vollendung der Monoperoxydstufe unter Richtungsänderung stark an. Anlagerung eines 2. Sauerstoffmoleküls zu einem monomeren Diperoxyd findet bestimmt nicht statt, vielmehr muß sofort Molekülvervielfältigung erfolgen.

Das vorliegende Verfahren der viscosimetrischen Analyse gestattet also, recht genau den Reaktionspunkt festzustellen, bei dem die Molekülvervielfältigung einsetzt; es läßt aber nicht erkennen, bei welcher Sauerstoffaufnahme sie beendet ist und ob sie in einer einzigen oder in mehreren Stufen erfolgt. Immerhin beweist die ungerade Zahl von 5 bzw. 7 Sauerstoffatomen, die beim Linolen- bzw. Hexaensäureester bis zur Wasserabspaltung insgesamt zur Einwirkung gelangen¹⁾, daß außer der peroxydischen Anlagerung noch andere Oxydationsvorgänge stattfinden müssen. Der Hexaensäureester ist nach Absorption von 4 Sauerstoffatomen eine zähflüssige klebrige Masse, die durch weitere Anlagerung immer viscoser wird und erst zum Schluß in den festen Filmzustand übergeht. Die Molekülvergrößerung findet hier in mindestens 2 Stufen statt.

Die viscosimetrische Analyse zeigt also, daß der Eläostearinsäuremethylester durch Sauerstoff sogleich in ein polymeres Monoperoxyd übergeführt wird. Dagegen entstehen aus den Methylestern der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure zunächst nur monomere Monoperoxyde, an denen erst bei weiterer Sauerstoffeinwirkung Molekülvervielfältigung und Wasserabspaltung stattfinden.

⁵⁾ C. 1931 I, 2551; 1937 I, 1829.