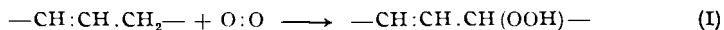


130. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, IV. Mitteil.: Über die refraktometrische Analyse der Sauerstoffanlagerung an die Methylester.

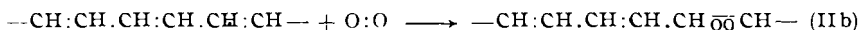
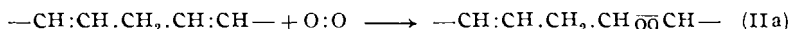
[Aus d. Laborat. Dr. W. Treibs, Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 20. Mai 1942.)

Bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit isolierten Doppelbindungen, z. B. beim Cyclohexen, Menthen und Tetralin¹⁾ und in bedeutend schwächerem Maße auch bei kettenförmigen Olefinen der gleichen Art²⁾ aktivieren die Doppelbindungen die benachbarten Methylengruppen für den Angriff von molekularem Sauerstoff, ohne selbst durch die Autoxydation verändert zu werden: Das Sauerstoffmolekül wird in die reaktionsfähige CH₂-Gruppe eingegliedert. Vorstehende Formulierung übertrug A. Rieche³⁾ auch auf die Peroxyde, die bei der Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren und ihrer Derivate entstehen:



Abweichend von Rieche glaubten R. S. Morrell⁴⁾, St. Goldschmidt und K. Freudenberg⁵⁾ und Franke und Jerchel⁶⁾ bewiesen zu haben, daß bei der Autoxydation der Eläostearin-, Linolen- und Linolsäure jedes zur Reaktion gelangende Sauerstoffmolekül eine Doppelbindung absättigt. Es müßten dann 1.2-Peroxyde entstehen, die von Rieche⁷⁾ Äthylenperoxyde genannt werden.



Goldschmidt und Freudenberg⁵⁾ und Franke und Jerchel⁶⁾ hatten zum Beweis der Formulierung II für verschiedene Sauerstoffaufnahmen die Abhängigkeit der Peroxydgehalte von den Sättigungsgraden ermittelt. Die entstandenen Peroxydmengen wurden durch Titration des aus Jodwasserstoff ausgeschiedenen Jods, die eingetretenen Absättigungen aus dem Rückgang der Jodzahlen errechnet. Gegen beide analytische Methoden können schwerwiegende Bedenken geltend gemacht werden. Der Peroxydnachweis ist nicht spezifisch, da auch Ketol-, Diketo- und Oxydgruppen Jod abscheiden⁸⁾, und da die Jodabscheidung durch Peroxyde keineswegs immer quantitativ erfolgt⁹⁾. Die Jodzahlen aber sind, wie kürzlich Sabalitschka¹⁰⁾ zeigen konnte, wohl für technische Bestimmungen, nicht aber für wissenschaftliche Untersuchungen geeignet. Somit ist die Frage nach dem primären Geschehen der Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren nach wie vor offen.

¹⁾ H. Hock u. W. Susemihl, B. **66**, 61 [1933]; H. Hock u. R. Gänike, B. **71**, 1432 [1938]; H. Hock u. S. Lang, B. **75**, 300 [1942]; R. Criegee, A. **522**, 75 [1936].

²⁾ H. Hock u. A. Neuwirth, B. **72**, 1562 [1939].

³⁾ Angew. Chem. **50**, 520 [1937].

⁴⁾ C. **1937** I, 1829.

⁵⁾ B. **67**, 1589 [1934].

⁶⁾ A. **533**, 46 [1938]; Angew. Chem. **51**, 20 [1938].

⁷⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden-Leipzig 1931, S. 66.


⁸⁾ S. R. Morrell, C. **1939** II, 2988, 4394.

⁹⁾ Vergl. z. B. Bodendorf, Arch. Pharmaz. **271**, 1 [1939].

¹⁰⁾ B. **74**, 1040 [1941].

Bereits in der II. Mitteilung¹¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß bei Anwendung chemischer Untersuchungsmethoden, ja sogar bereits bei Verwendung polarer Lösungsmittel, stets mit Umlagerungen der labilen Primäraddukte gerechnet werden muß. Es besteht dann die Möglichkeit, den Peroxyden Eigenschaften von Umlagerungsprodukten zuzuschreiben. Vermieden werden kann diese Gefahr lediglich durch Benützung physikalischer Verfahren. So konnte in der II. Mitteilung bereits durch viscosimetrische Analyse bewiesen werden, daß der Eläosterarinsäureester sogleich in ein polymeres Peroxyd übergeht, während aus den Methylestern der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure zunächst monomere Monoperoxyde entstehen. Ähnlich wie bei andern Peroxyden¹⁾ müßten die Mol.-Refraktionen auch hier einen Einblick in die Natur der entstehenden Primäraddukte geben und Rückschlüsse auf das Reaktionsgeschehen gestatten.

Grundsätzliche Voraussetzung eines solchen Versuches ist die Kenntnis des Refraktionsäquivalentes der Peroxydgruppe. Nach den eingehenden Untersuchungen der Brechungsverhältnisse der Peroxyde von A. Rieche¹²⁾ beträgt dieses Äquivalent für Hydroperoxyde 3.9, für Dialkylperoxyde 4.0. Mit diesen Werten stimmen auch die von Hock¹⁾ ermittelten Inkremente M_D für die O_2 -Gruppe der Hydroperoxyde des Tetralins, Cyclohexens und Menthens genügend überein. Dagegen fehlen bisher die notwendigen refraktometrischen Unterlagen für die Berechnung des Refraktionsäquivalentes der Peroxydgruppe der Äthylenperoxyde. Die bekannten Vertreter der genannten Körperklasse sind polymere Gebilde zweifelhafter Einheitlichkeit, bei denen die Molekülvervielfältigung durch zwischenmolekulare Peroxydbrücken verursacht sein dürfte. Bereits diese überaus große Polymerisationsneigung der Äthylenperoxyde erweckt Zweifel an der Richtigkeit der obigen Beweisführungen, nach denen die monomeren Peroxyde der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure ebenfalls zu dieser Peroxyd-

klasse gehören sollen. Monomer ist dagegen das Ascaridol , das Per-

oxyd eines Terpinens. Es ist zwar kein 1.2-Peroxyd, aber als 1.4-Peroxyd immerhin den Äthylenperoxyden nahe verwandt. Aus den Konstanten von Wallach¹³⁾ und von Nelson¹⁴⁾ (d_{20}^0 0.9985; n_D^{20} 1.4743 und 1.4769, Mittelwert n_D^{20} 1.4756) ergibt sich seine Mol.-Refraktion zu 47.14, das Refraktionsäquivalent seiner Peroxydgruppe also zu 3.9. Da sich demnach für die verschiedensten Peroxyde das Refraktionsäquivalent der Peroxydgruppe zu 3.9–4.0 errechnet, werden wir es auch ohne grundsätzlichen Fehler für die Primäraddukte der sauerstoffaktiven Säuren zu 4.0 annehmen dürfen.

Der Reindarstellung der monomeren Peroxyde der Linol- und Linolensäureester steht nach Franke und Jerchel⁶⁾ der Umstand entgegen, daß nach Erreichen einer bestimmten Konzentration eine zweite peroxymindernde Reaktion einsetzt. Da der Autoxydationsverlauf des Lebertranhexaensäureesters dem der genannten beiden Säureester überaus ähnelt,

¹¹⁾ B. **75**, 331 [1942].

¹²⁾ Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden-Leipzig 1931, S. 98–100.

¹³⁾ A. **392**, 59 [1912].

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 1406 [1912].

darf für ihn die gleiche Schwierigkeit vorausgesetzt werden. Aus diesen Gründen kommt eine Reindarstellung der Peroxyde und eine direkte Ermittlung ihrer Konstanten nicht in Frage, man wird vielmehr versuchen müssen, letztere zu extrapolieren. Der zunächst unternommene Versuch, die fraglichen Konstanten zeichnerisch aus den zusammengehörigen Zeitkurven der Sauerstoffaufnahmen, Dichten und Brechungen zu ermitteln, scheiterte an der außerordentlichen Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeiten von den wechselnden Temperatur- und vor allem Lichtverhältnissen, die die Erlangung auswertbarer Zeitkurven völlig unmöglich macht. Rechnet man dagegen die Sauerstoffaufnahmen in Atome Sauerstoff je Mol. Ester um, trägt dann auf diesen Zahlen die zugehörigen Dichten und Brechungen als Ordinaten auf und verbindet die so gewonnenen einzelnen Refraktions- bzw. Dichtepunkte miteinander, so sind die Autoxydationszeiten gänzlich ausgeschaltet. Einheitlich verlaufende Reaktionsteile müssen in diesen Kurven als Gerade erscheinen, deren Verlängerung bis zum Schnittpunkt mit den Ordinaten über 2 Atomen Sauerstoff die gesuchten Peroxydkonstanten zeichnerisch ergeben muß.

Es muß aber auch möglich sein, aus den Einzelwerten von Sauerstoffabsorption, Dichte und Brechung die Peroxydkonstanten rechnerisch zu ermitteln, wenn wir die Voraussetzung machen, daß sich die Dichten und Brechungen des entstandenen Gemisches von Peroxyd und Ausgangsester streng additiv aus den entsprechenden Konstanten der reinen Gemischbestandteile zusammensetzen.

Angenommen a Gramm eines Esters der Formel A (Mol.-Gew. M, Dichte d_1 , Brechung n_1) nehmen b Gramm Sauerstoff auf: Dann sind je Mol. $b \cdot M/a$ Gramm, oder $b \cdot M/a \cdot 16$ Atome Sauerstoff angelagert worden, oder $b \cdot M/a \cdot 32$ Mol. eines monomolekularen Peroxyds entstanden. Wurde die Dichte dieses Autoxydationsgemisches zu d_2 , die Brechung zu n_2 ermittelt, so errechnen sich die benötigten Konstanten des reinen Peroxyds AO_2 nach folgenden Formeln:

$$\text{Dichte} = d_1 + (d_2 - d_1) \cdot a \cdot 32 / b \cdot M; \text{Brechung} = n_1 + (n_2 - n_1) \cdot a \cdot 32 / b \cdot M$$

Vom zeichnerischen Verfahren ist natürlich von vornherein die größere Genauigkeit zu erwarten, da es die unvermeidlichen Fehler der Einzelbestimmungen weitgehend ausgleicht. Alle Mol.-Refraktionen wurden in wiederholten Versuchsreihen nach beiden Verfahren errechnet und gaben im wesentlichen übereinstimmende Werte. Der Kürze halber sind in der vorliegenden Mitteilung nur die zeichnerisch erschlossenen Zahlen angeführt (in den Abbild. 1—4 durch Kreuze bezeichnet).

Während das refraktometrische Verhalten von Dienen eingehend untersucht wurde, besitzen wir keinerlei Kenntnisse über die optischen Eigenschaften von Doppelbindungs-Systemen nach Art der Linol- und Linolensäure. Man nahm in diesen Verbindungen ein Nebeneinander von 2 und 3 isolierten Doppelbindungen an, ohne damit natürlich für ihr besonderes energetisches Verhalten, nämlich ihre außerordentlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, irgendeine Erklärung zu geben. Um letzteres zu erreichen, wird man vielmehr ihr Doppelbindungs-System als Ganzes betrachten und prüfen müssen. Zunächst war daher festzustellen, ob die unveränderten sauerstoffaktiven Säuren, ähnlich wie die Dien-Systeme, in ihrer Mol.-Refraktion eine zusätzliche Brechung zeigen. Leider sind

diese Säuren ohne Einschaltung chemischer Zwischenstufen aus den natürlichen Gemischen der Pflanzenöle nur äußerst schwierig und langwierig durch fraktioniertes Aus- und Umkrystallisieren bei tiefen Temperaturen darstellbar¹⁵⁾. Auch bieten die Angaben der Literatur, außer über den regenerierten Linolensäure-äthylester¹⁶⁾ (Tafel 1, Nr. 2b) kaum verwertbare Konstanten. So mußten die übrigen Zahlen der Tafel 1 in oftmals wiederholten eigenen Versuchen ermittelt werden:

Tafel 1.

	Formel	Dichte	Refraktion	Mol.-Refraktion		Differenz
				gef.	ber.	
1a) Natürl. Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2\overline{2}$	0.903 (20°)	1.4699	86.52	85.91	0.61
1b) Künstl. Linolsäure-methylester	$C_{18}H_{34}O_2\overline{2}$	0.894 (15°)	1.467	91.24	90.66	0.58
2a) Künstl. Linolensäure-methylester	$C_{18}H_{32}O_2\overline{3}$	0.9042 (15°)	1.4737	90.72	90.18	0.54
2b) Künstl. Linolensäure-äthylester ¹⁶⁾	$C_{20}H_{34}O_2\overline{3}$	0.8919 (20°)	1.4675	95.33	94.76	0.57
3) Künstl. Lebertranhexaensäure-methylester	$C_{23}H_{34}O_2\overline{6}$	0.934 (15°)	1.4997	107.70	107.20	0.50
4) Natürl. α -Eläostearinsäure-methylester	$C_{19}H_{32}O_2\overline{3}$	0.906 (15°)	1.5080	96.07	90.18	5.89

Eine zusätzliche Brechung (letzte Spalte) scheint also auch bei der Linol-, Linolen- und Hexaensäure vorhanden zu sein. Im Gegensatz zu den Polyenen ist ihr Betrag aber stets annähernd gleich und erfährt mit wachsender Zahl von Doppelbindungen im Molekül keine Steigerung.

Die Autoxydationsversuche wurden auf Glasplatten 9×12 cm, mit Estermengen von je etwa $\frac{1}{2}$ M.M., im März bei 12–13° in einem Zimmer mit Doppelfenster und Südlage, bei sonnigem Wetter und indirektem Tageslicht ausgeführt. Höhere sommerliche Temperaturen führen zu vorzeitigen Umlagerungen im Sinne einer refraktometrisch nachweisbaren Absättigung. Dunkelversuche und schlechte Lichtverhältnisse haben ähnliche Folgen, da sie bei übermäßiger Verzögerung der Autoxydation die unvermeidbaren katalytischen Einflüsse verstärkt hervortreten lassen, also ebenfalls im Sinne einer Absättigung wirken. Je 6–8 Versuche wurden gleichzeitig angesetzt. Auf die Notwendigkeit gleichmäßig dünner Flüssigkeitsfilme muß nochmals hingewiesen werden, um reproduzierbare Werte zu erlangen, obgleich Unterschiede sich erst im 2. Teil der Autoxydation mit zunehmender Zähigkeit bemerkbar machen. Infolge starken Ausbreitungsbestrebens zeigt der Linolensäureester die unangenehme Neigung, über die Ränder der Glasplatten hinauszukriechen, während der Lebertranhexaen- und der Eläostearinsäureester einer gleichmäßigen Verteilung durch Zusammenziehen entgegenwirken. Zur Bestimmung der Dichten wurden die autoxydierten Ester sehr vorsichtig, ohne daß Luftbläschen eingeschlossen wurden, mit einem Spatel zu einem Tropfen zusammengeschoben und in Wägeröhrchen von etwa 0.15 ccm Inhalt

¹⁵⁾ J. Frankel u. J. B. Brown, C. 1942 I, 1244.

¹⁶⁾ Erdmann u. Bedford, B. 42, 1331 [1909].

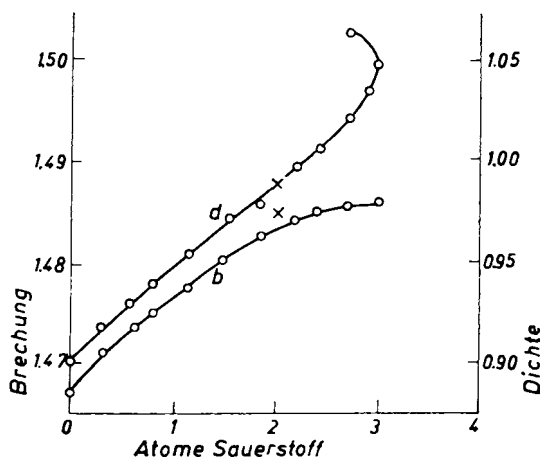
eingesaugt, was bei den stärker mit Sauerstoff beladenen hochviscosen Produkten mit erheblicher Kraftanstrengung verbunden war. In den Abbild. 1—4 sind die Brechungs- und Dichtekurven der 4 Methylester wiedergegeben, und zwar sind die Werte der Brechungen auf der linken, die der Dichten auf der rechten Ordinate abzulesen.

In den Kurven fällt zunächst wieder der grundsätzliche Unterschied zwischen dem Eläostearinsäureester und den Estern der 3 übrigen Säuren ins Auge: Die Brechungskurve des ersten fällt (Abbild. 4), während die Refraktionskurven der 3 letzteren ansteigen.

Beim Linolsäure-methylester lassen sich die Konstanten des Monoperoxyds $C_{19}H_{34}O_4$ (Mol.-Gew. 326) mit guter Genauigkeit

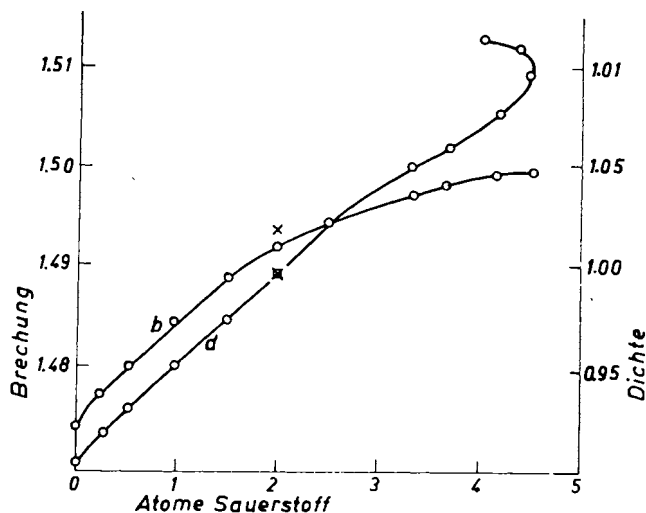
aus den geradlinig verlaufenden Kurvenstücken der Abbild. 1 zeichnerisch extrapolieren: d_{15} 0.990; n_D^{15} 1.485. Die Mol.-Refraktion des Peroxydes beträgt also 94.36, während sie sich für ein Monoperoxyd mit 2 Doppelbindungen $C_{19}H_{34}O_4 \cdot 2$ zu 94.66, für ein solches mit einer Doppelbindung $C_{19}H_{34}O_4 \cdot 1$ zu 92.97 errechnet. Durch die Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff an den Linolsäureester ist also eine refraktometrisch nachweisbare Absättigung nur in ganz geringem Maße eingetreten. In der II. Mitteilung¹¹⁾ wurde bereits gezeigt, daß nach Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff eine Molekülvervielfachung stattfindet, deren Art und Größe wir zunächst noch nicht kennen. In den Kurven der Abbild. 1 kommt dieser Reaktionsteil in verstärktem Anstieg der Dichtekurve bei starkem Zurückbleiben der Brechungskurve, also in starker Absättigung, zum Ausdruck. Das letzte rückläufige Stück der Dichtekurve zeigt an, daß sich die Polymerisation auch in die Phase des Stoffschwundes hinein fortsetzt. Eine Auswertung der Konstanten der Oxydationsstufe $C_{19}H_{34}O_5$ ist vorerst noch nicht möglich. Zu Beginn der Autoxydation wurde stets ein etwas stärkerer Anstieg der Kurven, besonders der Dichtekurve, beobachtet, der darauf hindeuten scheint, daß die Ausbildung des Peroxydes über eine labile Vorstufe erfolgt.

Noch übersichtlicher liegen die Verhältnisse beim Linolensäure-methylester. Die Konstanten seines Monoperoxydes $C_{19}H_{32}O_4$ (Mol.-Gew. 324) lassen sich mit großer Genauigkeit aus den Kurven der Abbild. 2 extrapolieren: d_{15} 0.999; n_D^{15} 1.493. Seine Mol.-Refraktion wurde also zu 94.25 gefunden, während sich für ein Peroxyd $C_{19}H_{32}O_4 \cdot 3$ der Wert 94.18 errechnet. Durch die Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff an den Linolensäure-methylester hat also unter den Versuchsbedingungen keine refraktometrisch hervortretende Absättigung stattgefunden. Im Gegensatz zum Linolensäure-ester macht sich die nach Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff auftretende Mole-



Abbild. 1. Linolsäureester
(d = Dichte, b = Brechung).

külvervielfachung¹¹⁾ in der Dichtekurve d wenig bemerkbar, doch tritt die damit verbundene Absättigung im Refraktionsverlauf deutlich in Erscheinung. Nach den Kurven muß das Linolensäure-peroxyd ein ebenso stabiles Zwischen-



Abbild. 2. Linolensäureester (d = Dichte, b = Brechung).

produkt sein wie das Peroxyd des Linolensäureesters (Abbild. 1). Der scheinbare Widerspruch zu dem Befund von Franke und Jerchel¹⁶⁾, daß das letztgenannte Peroxyd bei der Autoxydation stärker angereichert werde als das erstere, dürfte seine Ursache einmal darin haben, daß die genannten Forscher Filterpapier als Trägersubstanz verwendeten, dann auch im Zusatz von Beschleunigern, die zur Überschneidung und damit zur Verfälschung von Einzelphasen führen können. Die im Verlauf der Aufnahme des 5. Sauerstoffatoms durch den Linolensäureester stattfindende Abspaltung von 1 Mol. Wasser hat, wie das rückläufige Stück der Dichtekurve d zeigt, eine starke Dichtezunahme, also eine weitere Molekülervielfachung zur Folge. Scheinbar findet die Polymerisation also in 2 Stufen statt.

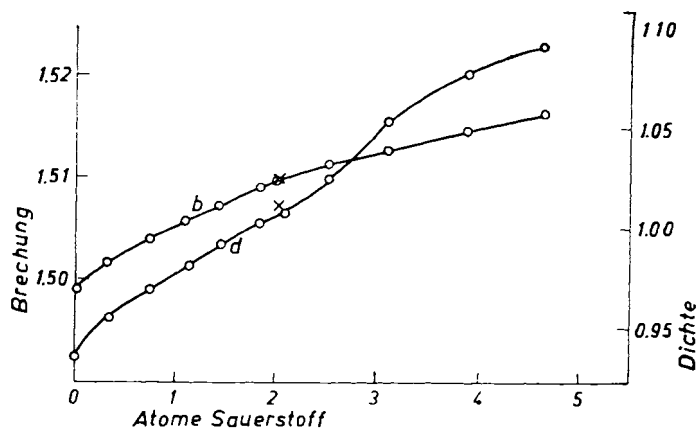
An dieser Stelle sei noch in Ergänzung der I. Mitteil.¹⁷⁾ (Abbild. 1, Kurve 3, und Abbild. 2, Kurve 3) erwähnt, daß es inzwischen gelungen ist, die Anlagerungsstufe von 5 Atomen Sauerstoff an den Linolensäure-methylester ($C_{19}H_{32}O_7$)_x, die bisher nicht erhalten worden war, darzustellen und über mehrere Wochen ohne Wasserabspaltung zu bewahren. Nimmt man nämlich die Autoxydation bei 0—5° im hellen, indirekten Tageslicht, in staubfreier Luft, auf gut gereinigten Glasplatten vor, so entsteht obige Oxydationsstufe. Dagegen werden durch Autoxydation bei 10—12° 1 Mol. und bei 20—22° 2 Mol. Wasser aus 2 Mol. obiger Oxydationsstufe spontan abgespalten. Die Anlagerungsstufe von 5 Atomen Sauerstoff kann aber auch bei 20° erhalten werden, wenn man alle katalytischen Einflüsse, z. B. durch Vornahme der Autoxydation in geschlossenen Glasgefäßen, ausschließt. Damit dürfte aber auch die wechsel- und widerspruchsvolle Beladungsfähigkeit von Lein-

¹⁷⁾ B. 75, 203 [1942].

ölen für Sauerstoff je nach Herkunft und Alter seine Erklärung finden. Ursache ist die mehr oder weniger starke Dehydratation infolge der im Öl auf der Unterlage oder in der Trockenluft vorhandenen wasserabspaltenden Katalysatoren.

Die naheliegendste Erklärung für diese stufenweise Dehydratation des Anlagerungsproduktes von 5 Sauerstoffatomen an 1 Mol. Linolensäureester ist die Annahme, daß bei der Molekülvervielfachung 2 Moleküle Ester unter Entstehung von 2 tertiären Hydroxylgruppen verknüpft werden, und daß das Reaktionsprodukt je nach den wirksamen Einflüssen 1 oder 2 Moleküle Wasser freiwillig abspaltet.

Für den Lebertranhexaensäure-methylester wurden die Konstanten seines Monoperoxyds $C_{23}H_{32}O_4$ (Mol.-Gew. 374) aus den Brechungs- und Dichtekurven der Abbild. 3 zu d_{15}^0 1.010; n_D^{20} 1.511 ermittelt, woraus sich

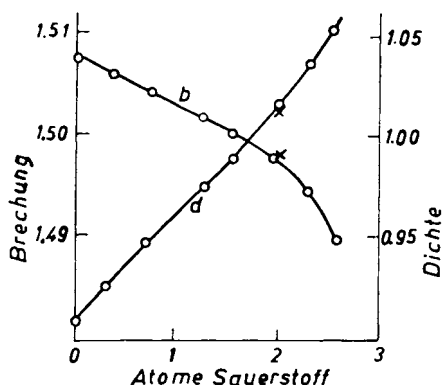


Abbild. 3. Lebertranhexaensäureester (d = Dichte, b = Brechung).

als Wert der Mol.-Refraktion 111.0 ergibt. Da sich letztere für ein Monoperoxyd mit 6 Doppelbindungen $C_{23}H_{32}O_4$ zu 111.27 errechnet, so wird auch hier der refraktometrische Sättigungszustand durch die Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff kaum geändert. Ebenso wie beim Linolensäureester findet gleich zu Anfang ein unverhältnismäßig starker Anstieg beider Kurven, besonders der Dichtekurve statt, der auf das Vorhandensein einer labilen Vorstufe des Peroxyds hindeutet. Die Polymerisation nach erfolgter Anlagerung von 1 Mol. Sauerstoff drückt sich in der Abbild. 3 durch steileren Anstieg der Dichtekurve aus. Die rechnerische Erfassung dieser 2. Autoxydationsstufe wird erst möglich sein, wenn es gelungen ist, die Funktionen der verschiedenen Sauerstoffatome analytisch zu erfassen. Hierüber wird in Kürze an dieser Stelle berichtet werden. Der völligen Aufnahme der Dichten und Brechungen bis zur Anlagerung von 6 Sauerstoffatomen steht im vorliegenden Fall die schließlich eintretende Verfilmung im Wege.

Wie bereits oben erwähnt, weicht der Eläostearinsäure-methylester durch den Verlauf seiner Brechungskurve völlig von den vorhergehenden Estern ab (Abbild. 4). Die Lichtempfindlichkeit seiner Autoxydationsreaktion ist viel größer als die der übrigen sauerstoffaktiven Säuren. Seine Dunkel-

reaktion ist bei 12° ganz außerordentlich gering. Während die Sauerstoffabsorption am Tageslicht bei dieser Temperatur keinerlei Anlaufzeit benötigt, sondern sogleich mit großer Geschwindigkeit einsetzt (I. Mitteil.¹⁷), Abbild. 2, Kurve 1), ist im Dunkeln an der Luft erst nach mehreren Tagen



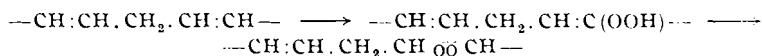
Abbild. 4. Eläostearinsäureester
(d = Dichte, b = Brechung).

eine geringe Gewichtszunahme feststellbar. Zur Anlagerung von 1,5 Atomen Sauerstoff, die im hellen indirekten Tageslicht in 3—5 Stdn. stattfindet, werden 4 Wochen benötigt, worauf die Reaktion gänzlich zum Stillstand kommt.

Bei der Auswertung der Brechungs- und Dichtekurven der Abbild. 4 müssen die noch unbekannten Polymerisationsgrade des Peroxyds unberücksichtigt bleiben. Ihre Kenntnis würde lediglich eine entsprechende Vervielfachung sowohl der gefundenen als auch der berechneten Mol.-Refraktions-Werte bedeuten. Beide Kurven verlaufen zunächst geradlinig. Mit der Entstehung des Peroxydes ist also ein sofortiger

Übergang in eine ganz bestimmte Polymerisationsstufe verbunden. Im Falle einer allmählichen stufenweisen Molekülvervielfachung müßten beide Kurven von Anfang an gekrümmt verlaufen. Noch vor völliger Anlagerung von 2 Atomen Sauerstoff gibt sich eine 2. Reaktion oder eine Umlagerung, die zu einem Zustande größerer Sättigung führt, durch entsprechende Abweichung vom geradlinigen Verlauf zu erkennen. Für das Monoperoxyd werden aus den beiden Kurven folgende Konstanten extrapoliert: d_{15}^0 1,012; n_D^{20} 1,4991. Seine Mol.-Refraktion beträgt also 94,01, während sich dieselbe für ein Monoperoxyd $C_{19}H_{32}O_4$ zu 94,18 errechnet. Durch die Peroxydbildung ist demnach die große, durch das konjugierte Triensystem verursachte Exaltation von 5,89 (Tafel I, letzte Spalte) zum Verschwinden gebracht worden, also zweifellos eine starke Absättigung eingetreten. Sie kann gut nach dem Reaktionsschema von Morell⁸) durch Addition eines Sauerstoffmoleküls an eine Doppelbindung unter Bestehenbleiben der Konjugation der verbleibenden beiden Doppelbindungen erklärt werden. Nach den Autoxydationsversuchen von Bodendorf⁹) an den Dien-Systemen des α -Phellandrens und α -Terpinens und auf Grund des chemischen Baus des natürlich vorkommenden Ascaridols wäre allerdings auch beim Eläostearinsäureester eine Anlagerung des Sauerstoffmoleküls in 1,4- und nicht in 1,2-Stellung wahrscheinlicher. Führt man die Autoxydation des Esters in sehr hellem Tageslicht aus, so erhält man bei etwa gleicher Dichtekurve wie in Abbild. 4 eine viel steiler abfallende Refraktionskurve, also viel größere Absättigung bei gleichem Sauerstoffgehalt des Autoxydationsproduktes. Vielleicht findet unter den Lichtverhältnissen der Abbild. 4 vorwiegend Sauerstoffaddition in 1,2-, in starkem Licht aber in 1,4-Stellung statt. Die Deutung der Dichte- und Brechungskurven ist also beim Eläostearinsäureester infolge der Exaltationen durch konjugierte Systeme viel schwieriger als bei den 3 übrigen Säuren.

Ebenso wie die volumetrische, gravimetrische und viscosimetrische Verfolgung des Autoxydationsgeschehens beweist also auch die refraktometrische Analyse, daß zwischen der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf den Eläostearinsäure-methylester einerseits und auf die Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure andererseits ein grundsätzlicher Unterschied besteht. Nach Erreichung der Monoperoxydstufe ist bei ersterem Ester eine starke Doppelbindungsabsättigung festzustellen, während bei den letzteren sich der Sättigungsgrad in refraktometrisch nachweisbarem Grade nicht, oder kaum vermindert hat. Die einfachste Erklärung für dieses Verhalten des Linol-, Linolen- und Hexaensäureesters wäre die Annahme, daß sich das aktivierte Sauerstoffmolekül in eine reaktionsfähige Methylengruppe zwischen 2 Doppelbindungen eingegliedert hat (Gleichung I). Sie würde also der Formulierung von Rieche³⁾ entsprechen, steht aber in Widerspruch zu den Befunden von Goldschmidt und Freudenberg⁵⁾ und von Franke und Jerchel⁶⁾. Vielleicht erfolgt zunächst unsymmetrische enolartige Einlagerung des Sauerstoffs in eine Doppelbindung, die sich unter dem Einfluß polarisierender Agenzien (also z. B. bei der Jodzahl-Bestimmung) in die Äthylenperoxyd-Gruppierung umlagert:



Es muß auch noch mit der weiteren Möglichkeit gerechnet werden, daß das autoxydationsfähige Doppelbindungssystem als Ganzes mit einem Sauerstoffmolekül reagiert.

Berichtigung.

Jahrg. 71 (1938), Heft 8, S. 1747, letzter Addend d. Zählers d. Ullrichschen Näherungsgleichung, lies $T (\sum_{\text{cp Anf}} \text{---} \sum_{\text{cp End}})$ statt $(S_{\text{Anf}} \text{---} S_{\text{End}})$.