

161. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, VI. Mitteil.*): Gesamtanalyse des Autoxydationsgeschehens der Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure mittels Alkylmagnesiumhaloiden und Art der Molekülvervielfachung.

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

(Eingegangen am 3. August 1942.)

In früheren Mitteilungen konnte durch gravimetrische und volumetrische^{1) 2)}, durch viscosimetrische³⁾ und refraktometrische²⁾ Analysen erwiesen werden, daß ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf den Eläostearinsäure-methylester einerseits und auf die Methylester der Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäure andererseits besteht. Im ersteren Fall ist bereits mit der Entstehung der Monoperoxyde ein sofortiger Übergang in eine einzige, definierte Polymerisationsstufe verbunden²⁾, das heißt also: Jedes reagierende Molekül des molekularen Sauerstoffs tritt als Peroxydbrücke zwischen 2 Estermoleküle. Dagegen findet im letzteren Fall die Molekülvervielfachung erst nach Vollendung der monomeren Monoperoxydstufe statt, wobei an den Beispielen des Linolensäure-methylesters²⁾, des Dilinolen-linolsäure- und des Dilinol-ölsäureglycerids⁴⁾ wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß 2 Estermoleküle, bzw. 2 sauerstoffaktive Seitenketten unter Entstehung tertiärer Hydroxylgruppen miteinander verknüpft werden. Diese OH-Gruppen können dann, je nach den wirksamen Einflüssen, ganz oder teilweise als Wasser abgespalten werden. Es liegt also zweifellos eine typische Autoxykondensation vor. Den nächsten Schritt zur völligen Aufklärung des Autoxydationsproblems sauerstoffaktiver Säuren bildet nunmehr die Frage nach der Art der Molekülvervielfachung und nach dem weiteren Schicksal der primär gebildeten Peroxydgruppen, also die analytische Bestimmung der Funktionen der einzelnen Sauerstoffatome.

Zunächst sind hierfür die bestehenden Vorstellungen über die Natur der Peroxyde, sowie die bereits entwickelten Möglichkeiten des Molekülzusammentritts im Verlauf der Trocknungsvorgänge kurz darzulegen. Auf die Anführung der zahlreichen physikalisch-chemischen Deutungen wird bewußt verzichtet. Nur schwierig in eindeutigem Sinne durch Versuche beweisbar, führten sie, wie auf fast allen hochpolymeren Gebieten, zu rein gedanklichen Kombinationen. Erst wenn zuvor die Grundvorgänge strukturell-chemisch geklärt sind, dürften sie geeignet sein, als Hilfsvorstellungen Nutzen zu stiften. Auch die Übertragung des „Funktionsbegriffs“ nach W. H. Carothers⁵⁾ auf die vorliegenden Autoxydationsprobleme⁶⁾ dürfte kaum zur endgültigen Lösung beitragen. Während auf dem Gebiet der Molekülvergrößerung wohldefinierter polyfunktioneller Verbindungen die funktionellen Gruppen bekannter Wirkungsweise den Weg der eintretenden Molekülvervielfachung von vornherein klarlegen, so daß dem Ausgangsmolekül mit vollem Recht ein ganz bestimmter „Funktionswert“ zugeschrieben werden darf, ist dies auf dem Trocknungsgebiet keineswegs der Fall. Hier

*) V. Mitteil.: B. **75**, 953 [1942.]

¹⁾ B. **75**, 203 [1942].

²⁾ B. **75**, 925 [1942].

³⁾ B. **75**, 331 [1942].

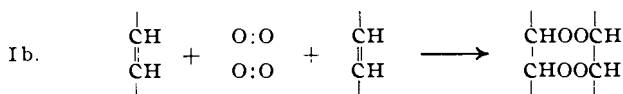
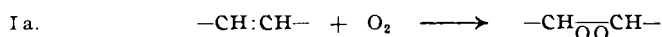
⁴⁾ B. **75**, 953 [1942].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2548 [1929].

⁶⁾ Vergl. z. B. F. T. Bradley, Ind. engin. Chem. **39**, 440, 579 [1937].

entstehen erst im Verlauf der Sauerstoffabsorption unbekannte Wirkungsgruppen unbekannter Zahl und ebenso unbekannter Wirkungsrichtung, so daß die Anwendung des „Funktionsbegriffs“ auf dieses hochpolymere Gebiet doch wohl erst hinterher nach erfolgter strukturchemischer Reaktionsaufklärung einen wirklichen Sinn erhalten dürfte. Theoretisch könnten an jeder einzelnen Doppelbindung 2 neue Bindungskräfte entstehen, die noch dazu nach verschiedenen Seiten gerichtet sein könnten. Man nahm bisher an, daß die Ausbildung fester Filme bei der Sauerstoffeinwirkung auf sauerstoffaktive Säuren nur dann möglich wäre, wenn eine Gruppe von mindestens der Funktionsfähigkeit 3 zugegen sei, also z. B. durch Veresterung mit 3- und mehrwertigen Alkoholen. Dem steht neuerdings die Tatsache entgegen, daß die Lebertranhexaensäure bereits in Form ihrer Ester mit 1-wertigen Alkoholen zur Ausbildung fester Filme befähigt ist¹⁾. Sie muß also bereits für sich allein, ohne jede Mitwirkung sonstiger polyfunktioneller Reaktionsteilnehmer ein polyfunktionelles Gebilde noch unbekannter Funktionsgröße sein. Es entspricht also bestimmt nicht den Tatsachen, wenn F. T. Bradley⁶⁾ ganz allgemein dem gesamten Doppelbindungssystem einer sauerstoffaktiven Seitenkette eines trocknenden Öls die Funktionsfähigkeit 1 zuerteilen will.

Die bisher aufgetretenen Erklärungsversuche sind von Franke und Jerchel⁷⁾ und neuerdings von H. P. Kaufmann⁸⁾ zusammengestellt und kritisch gewürdigt worden. Die zuerst von Fahrion⁹⁾ in Anlehnung an die Theorie von Engler¹⁰⁾ vertretene Auffassung einer primär erfolgenden Peroxydbildung ist durch Arbeiten von R. S. Morrell¹¹⁾, von S. Goldschmidt und K. Freudenberg¹²⁾ und von Franke und Jerchel⁷⁾ bestätigt worden. Damit ist aber noch keineswegs eine stichhaltige Erklärung für das gänzlich verschiedene Autoxydationsverhalten der Eläostearinsäure-Derivate und der Ester der übrigen obenerwähnten sauerstoffaktiven Säuren gegeben. Die Entstehung mono- und dimolekularer Primärperoxyde läßt sich schematisch folgendermaßen wiedergeben:



Das peroxydische Ringsystem in der Formelreihe Ib soll im folgenden der Kürze halber als Perdiooxanring bezeichnet werden. Alle weiterhin erfolgenden Vorgänge sind dagegen noch in fast völliges Dunkel gehüllt, trotzdem ziemlich alle theoretisch möglichen Abwandlungen, jedoch ohne Beibringung überzeugenden Beweismaterials, erörtert wurden. Franke

⁷⁾ A. **533**, 46 [1938].

⁸⁾ Fette u. Seifen **49**, 109 [1942].

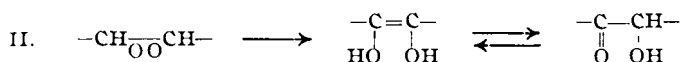
⁹⁾ Chem.-Ztg. **28**, 1196 [1904].

¹⁰⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation [1904].

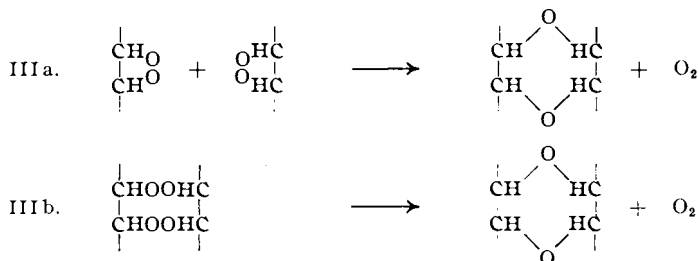
¹¹⁾ Z. B. Fette u. Seifen **46**, 546 [1939].

¹²⁾ B. **67**, 1589 [1934].

und Jerchel⁷⁾ nehmen nach dem Beispiel Fahrions⁹⁾ Umlagerung der Primärperoxyde in Gleichgewichtsgemenge von Dienolen und Oxyketonen an:

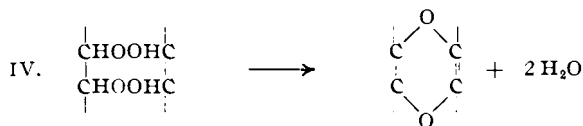


R. S. Morrell und W. R. Davis¹³⁾ sowie H. P. Kaufmann⁸⁾ erörtern die Möglichkeit der Umlagerung der Peroxyde in Dioxansysteme:

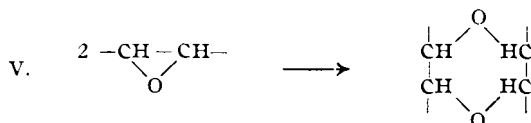


wobei nach dem letztgenannten Forscher die von ihm aufgefundene Tatsache als Stütze dient, daß der ähnlich dem Sauerstoff reagierende Schwefel ungesättigte Fettsäuren in die gleichartig gebauten Dithiane überführt.

W. Treibs konnte durch Versuche beweisen^{1) 2) 4)}, daß bei der Autoxydation von Derivaten sauerstoffaktiver Säuren Wasserabspaltung stattfindet, und zwar nicht als unkontrollierbare Nebenreaktion, sondern als Teil der Hauptumsetzung, ohne oxydative Molekülzersplitterung. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis zieht H. P. Kaufmann⁸⁾ neuerdings einen Übergang primär gebildeter Peroxyde in Abkömmlinge des 1.4-Dioxins in Erwägung. Aus der früher (Gleichung IIIa und IIIb) angenommenen Sauerstoffabspaltung ist also jetzt eine Abspaltung von Wasser geworden:



Schließlich erörtert H. P. Kaufmann⁸⁾ noch eine weitere sehr naheliegende Möglichkeit der Molekülvergrößerung durch Ringschluß. Bekanntlich werden α -Oxyde aus ungesättigten Verbindungen durch Einwirkung von Persäuren erhalten¹⁴⁾. Entsprechend könnten Peroxyde der Autoxydation reaktionsträgere Doppelbindungen in Epoxyde überführen, die dann weiterhin nach dem Beispiel, des Überganges von Äthylenoxyd in Dioxan unter Dimerisierung Dioxane bilden würden. Das Reaktionsergebnis entspräche also einer Abwandlung von IIIa und IIIb:



¹³⁾ Trans. Faraday Soc. **32**, 209 [1935].

¹⁴⁾ Prileschajew, B. **42**, 4811 [1909].

Diese Möglichkeit mag beim Fettverderben eine Rolle spielen. Dagegen müßten sich im Falle ihrer Mitwirkung bei Trocknungsvorgängen die beiden Vorgänge der Peroxydbildung und der Molekülvervielfachung weitgehend überlagern, was durch die Ergebnisse der viscosimetrischen Analyse³⁾⁴⁾ widerlegt ist. H. P. Kaufmann betont wiederholt die rein theoretische Natur aller Deutungen, die zunächst lediglich als Arbeitshypothesen dienen können. Sonstige ältere Erklärungsversuche sind für den vorliegenden Zweck unerheblich, doch muß noch auf die öfter erörterte Möglichkeit der Molekülvervielfachung durch Bildung von Kohlenstoffringen, und zwar von Vier- oder Sechsringen aus 2 oder 3 autoxydierten Säureketten, hingewiesen werden. Nachdem durch die Ergebnisse der I. Mitteil.¹⁾ die Autoxydationen sauerstoffaktiver Säuren als Kondensationsvorgänge erkannt waren, lag es nahe, diese Möglichkeit zu ihrer Erklärung heranzuziehen, doch wird sie durch die Analysenergebnisse der vorliegenden Arbeit widerlegt.

Zur Feststellung des Autoxydationsverlaufs ungesättigter Säuren und ihrer Derivate sowie des Verderbens von Fetten und Ölen wurden bisher die Peroxyd- und Jodzahlen sowie die Carbonylzahlen nach H. P. Kaufmann¹⁵⁾ benutzt. Gegen den Geltungsumfang aller 3 Verfahren können Einwände erhoben werden: Das erste ist unspezifisch, das zweite ungenau, und, was das dritte betrifft, so ist die Einwirkung von Carbonylreagenzien auf Peroxydgruppen noch ungeklärt. Als Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Versuchsreihen diente die Feststellung des aktiven Wasserstoffs nach Tschugaeff-Zerewittinoff¹⁶⁾ während des Verlaufs der Autoxydation. Aus erst später erkannten und weiter unten angeführten Gründen waren damit zunächst keine ausdeutbaren und reproduzierbaren Ergebnisse zu erzielen. Diese Untersuchungen führten schließlich zu einem erweiterten Analysenverfahren, das sich auch bereits bei den verschiedensten andersartigen wissenschaftlichen und technischen Ermittlungen zur Feststellung der unbekannten Funktionen von Sauerstoffatomen bewährt hat, zur Gesamtanalyse sauerstoffhaltiger Verbindungen mittels Alkylmagnesiumhaloiden. Da in Kürze hierüber ausführlich an anderer Stelle berichtet werden wird, soll das Verfahren hier nur so weit beschrieben werden, als für das Verständnis der nachfolgenden Versuchsreihen und Abbildungen notwendig ist.

Die gebräuchliche analytische Erfassung aktiver Wasserstoffatome beruht auf der volumetrischen Messung der Methanmenge, die durch die erstgenannten aus einer Lösung von Methylmagnesiumjodid in Amyläther entbunden wird. Außerdem lagert sich das Grignard-Reagens bekanntlich an die verschiedensten Sauerstoffgruppierungen an: Carboxalkylgruppen setzen sich mit 2 Mol., Keto- und α -Oxydgruppen mit 1 Mol. um. Sonstige ketten- und ringförmige Oxyde treten damit im allgemeinen nicht in Reaktion. Durch eine einfache Erweiterung des bisher üblichen Verfahrens^{16a)} mußte es nun möglich sein, nicht nur den aktiven Wasserstoff, sondern auch die anderen erwähnten Umsetzungen quantitativ zu erfassen: Bestimmt man nämlich zunächst den Gesamtiter einer Lösung von $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ in Amyläther derart, daß man die Menge Methan volumetrisch ermittelt, die ein abgemessenes Volumen der Lösungen beim Zusammenbringen mit

¹⁵⁾ Fette u. Seifen **47**, 506 [1940].

¹⁶⁾ B. **40**, 2027 [1907]. ^{16a)} Vergl. Kohler, Stone u. Fuson, C. **1928** I, 796.

überschüssigem aktiven Wasserstoff entbindet (l ccm), läßt man dann die gleiche Menge des Reagenses unter genau den gleichen Bedingungen auf die Lösung einer abgewogenen Menge (a g) der zu prüfenden Substanz (Mol.-Gew. M) einwirken, wobei m ccm Methan entwickelt werden, setzt man schließlich aus dem dann in der Lösung noch vorhandenen $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ das Methan in Freiheit (n ccm), so ist m das Maß für den in der betreffenden Analysesubstanz vorhandenen aktiven Wasserstoff und $l-(m+n)$ das Maß für die sonstigen zur Umsetzung gelangten Sauerstoffgruppierungen. Werden letztere zunächst insgesamt als Carbonyl gewertet, so sind je Mol.

$\frac{M \times m}{22400 \times a}$ Hydroxylgruppen und $\frac{M \times (l-(m+n))}{22400 \times a}$ Ketogruppen vorhanden.

Die Bestimmungen wurden auf die gebräuchliche Art und in der üblichen Apparatur zur Ermittlung des aktiven Wasserstoffs ausgeführt¹⁷⁾. Ein zweischenkliges Glasgefäß, in dem die Umsetzungen vorgenommen wurden, wurde unter Dazwischenschaltung eines kurzen Chlorcalciumrohrs an ein Lungesches Nitrometer angeschlossen, in dem das entwickelte Methan aufgefangen und gemessen wurde. Zum Lösen der Substanzen ist Amyläther infolge seiner beschränkten Lösungsfähigkeit wenig geeignet. Als sehr brauchbar erwies sich dagegen wiederholt über Natrium destilliertes Tetralin, das auch stark autoxydierte Ester genügend löste. Alle Versuche müssen durch Blindversuche unter genau den gleichen Bedingungen ergänzt werden. Erhitzt man also z. B. den Hauptversuch, so muß auch der Blindversuch vor Ausführung der Titer-Feststellung der $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ -Lösung genau die gleiche Zeit auf genau die gleiche Temperatur erhitzt werden.

Die Grignard-Lösung wurde wie üblich¹⁸⁾ aus 50 ccm Amyläther, 4 g Magnesium und 17 g Methyljodid bereit. 2 ccm entwickelten bei der Titer-Feststellung 70 bis 85 ccm Methan (1 ccm). Bei dieser Umsetzung muß man die $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ -Lösung langsam zu der Lösung eines Alkohols in Tetralin oder in dem sonstigen später benutzten Lösungsmittel fließen lassen, so daß sich ein gleichmäßiger Methanstrom entwickelt.

Vor der Analyse beließ man den zu prüfenden Stoff 24 Stdn. bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Phosphorpentoxyd im Vakuum. Dann wurden 0.1—0.25 g Sbst. im längeren Schenkel des Umsetzungsgefäßes in 2.5 ccm Tetralin gelöst, was bei Zimmertemperatur und viscosen Produkten längere Zeit in Anspruch nahm. Die Höhe der Einwage (a g) richtete sich selbstverständlich nach der Zahl reaktionsfähiger Gruppen, mußte also mit fortschreitender Autoxydation kleiner gewählt werden. Nachdem man in den kürzeren Schenkel die gleiche Menge des Grignard-Reagenses eingefüllt hatte, wie sie zuvor für die Titer-Bestimmung verwandt worden war, schloß man das Umsetzungsgefäß an das Nitrometer an und brachte es in ein Bad konstanter Temperatur. Bei allen Operationen ist auf peinlichen Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Hierauf ließ man die Tetralinlösung langsam unter dauerndem Schütteln zur $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ -Lösung hinüberfließen und las nach erfolgtem Temperatúrausgleich das entbundene Methanvolumen ab (m ccm). Dann brachte man die Gesamtlösung in den längeren Schenkel, löste den Verschluschkorken des Entwicklungsrohres und ließ unter Neigen des Rohres ein Glasröhrchen, das zur Hälfte mit einem Alkohol gefüllt war, nach sorgfältigem äußerem Abtrocknen in den leeren kürzeren Schenkel gleiten. Als Alkohol wurde Butylalkohol oder zweckmäßiger ein hochsiedender Alkohol geringen Dampfdrucks, wie z. B. Benzylalkohol oder auch Phenol gewählt. Nun schloß man das Reaktionsgefäß wiederum an das Nitrometer an und ließ nach erfolgtem Temperatúrausgleich die Reaktionsmischung aus dem längeren Schenkel langsam zum Alkohol im kürzeren Schenkel fließen. Nach Temperatúrausgleich erfolgte Ablesung des neuerdings entbundenen Methanvolumens (n ccm).

¹⁷⁾ Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 21. Aufl., S. 74.

¹⁸⁾ Z. B. C. 1925 I, 954; 1930 I, 1116.

Aus dem umfangreichen, später mitzuteilenden Beobachtungsmaterial über diese Methode der Gesamtanalyse sauerstoffhaltiger Körper mittels Alkylmagnesiumhaloiden seien hier nur die notwendigen Ergebnisse mitgeteilt: Hydroxyl-, Keto- und α -Oxydogruppen setzen sich augenblicklich und quantitativ mit je 1 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ um. Die $\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ -Gruppen der Eläostearin-, Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäuremethylester reagieren etwas langsamer, doch ist ihre Umsetzung stets nach 10 Min. Stehenlassen bei 20–25° oder 1 Min. Erhitzen auf 80° beendet, wobei sie erwartungsgemäß 2 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ beanspruchen. Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen wurde im Gegensatz zu den Beobachtungen Grignards¹⁸⁾ eine wesentliche Enolisierung von Ketogruppen nicht beobachtet.

Die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Peroxyd-Verbindungen ist bisher außer zur Ermittlung des aktiven Wasserstoffs anscheinend noch nicht untersucht worden. Es erwies sich daher zunächst als notwendig, das entsprechende Verhalten bekannter Peroxyde zu prüfen. Nach H. Hock¹⁹⁾ besitzen die Hydroperoxyde des Tetralins, Cyclohexens und Menthens je 1 aktives Wasserstoffatom, das sich durch Entwicklung von je 1 Mol. Methan aus Methylmagnesiumjodid zu erkennen gibt. An den gleichen Hydroperoxyden, für deren freundliche Überlassung ich Herrn Prof. Hock zu Dank verpflichtet bin, wurde die beschriebene Gesamtanalyse mittels Grignard-Reagenses vorgenommen. Alle Volumenangaben von Methan geben bereits die reduzierten Werte (0°, 760 mm) wieder. Der hieraus ermittelte OH-, CO- und $\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ -Gehalt wurde stets mittels der obenangegebenen Formeln auf Äquivalente je Mol. umgerechnet, da diese Zahlenangaben übersichtlicher sind als die meist benutzten Prozentzahlen. Letztere werden von uns nur verwendet, um die Sauerstofffunktionen von Gemischen unbekannter Zusammensetzung zu charakterisieren.

Tetralin-hydroperoxyd $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. 164).

Gesamttitert: 2 ccm Grignard-Lösung	entwickeln	82.0 ccm CH_4 (l)
Aktiver Wasserstoff: 0.148 g Sbst.		19.8 ccm CH_4 (m)
Restlösung		39.4 ccm CH_4 (n)
Gef. OH = 0.98 Äquiv., CO = 1.13 Äquiv.		

Cyclohexen-hydroperoxyd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. 114).

Gesamttitert: 2 ccm	entwickeln	82.0 ccm CH_4
Aktiver Wasserstoff: 0.137 g Sbst.		24.6 ccm CH_4
Restlösung		31.0 ccm CH_4
Gef. OH = 0.91 Äquiv., CO = 0.98 Äquiv.		

Menthen-(3)-hydroperoxyd-(2) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. 170).

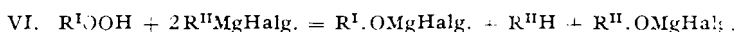
Gesamttitert: 2 ccm	entwickeln	82.0 ccm CH_4
Aktiver Wasserstoff: 0.160 g Sbst.		19.2 ccm CH_4
Restlösung		38.0 ccm CH_4
Gef. OH = 0.91 Äquiv., CO = 1.18 Äquiv.		

Die 3 Hydroperoxyde verhalten sich also anscheinend wie Oxyketone, indem sie 2 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ beanspruchen und dabei 1 Mol. Methan entbinden.

Um nun festzustellen, auf welche Weise das 2. Mol. zur Umsetzung gelangt, wurde 0.1 Mol. Cyclohexenperoxyd mit einem Überschuß von

¹⁹⁾ B. 66, 61 [1933]; 71, 1432 [1938]; 75, 300 [1942].

0.3 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ in stark verd., äther. Lösung unter guter Wasserkühlung auf die übliche Art umgesetzt. Außer einer geringen Menge nichtflüchtiger, also polymerisierter Produkte wurde merkwürdigerweise nur Cyclohexenol festgestellt. Das 2. peroxydische Sauerstoffatom des Hydroperoxyds muß demnach auf das 2. verbrauchte Molekül $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ oxydierend eingewirkt haben. Nunmehr wurde die gleiche Umsetzung mit der entsprechenden Menge Phenylmagnesiumbromid vorgenommen, in der Erwartung, als Oxydationsprodukt Phenol vorzufinden. Letzteres war auch neben höhermolekularen Phenolen in geringer Menge nachweisbar; als hauptsächliche Oxydationsprodukte des peroxydischen Sauerstoffs wurden aber in erster Linie Diphenyl, daneben erhebliche Mengen höhermolekularer Alkohole festgestellt, die ihre Entstehung zweifellos einer gemeinsamen oxydierenden Kondensation des als Lösungsmittel vorhandenen Äthyläthers mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ verdanken. Das Phenylmagnesiumbromid verhält sich demnach gegenüber diesem peroxydischen ganz ähnlich wie gegen molekularen Sauerstoff²⁰⁾. Die Umsetzung der Hydroperoxyde mit Alkylmagnesiumhaloiden läßt sich also schematisch durch die folgende Gleichung wiedergeben:



Während die beschriebene Umsetzung der Hydroperoxyde bei wechselnden Temperaturen gleichartig verlief, war dies beim Ascaridol nicht der Fall. Dieses cyclische 1.4-Peroxyd trägt an den beiden Kohlenstoffatomen, zwischen denen die Peroxydbrücke verläuft, keinerlei H-Atome, die durch den peroxydischen Sauerstoff aktiviert werden könnten. Trotzdem setzt es sich, je nach den Reaktionstemperaturen und Verdünnungsgraden, mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ unter Entbindung wechselnder Mengen Methan um:

Ascaridol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (Mol.-Gew. 168).

Gesamt-Titer der Grignard-Lösung: 2 ccm 68.5 ccm CH_4 (l)

a) Reaktionstemperatur 15°.

Aktiver Wasserstoff: 0.148 g Sbst. 7.5 ccm CH_4 (m)

Restlösung 30.5 ccm CH_4 (n)

Gef. OH = 0.38 Äquiv., CO = 1.55 Äquiv.

b) Reaktionstemperatur 25°.

Aktiver Wasserstoff: 0.132 g Sbst. 10.5 ccm CH_4

Restlösung 32.5 ccm CH_4

Gef. OH = 0.60 Äquiv., CO = 1.44 Äquiv.

c) Sbst. unverdünnt und Reaktionsprodukt kurz auf Wasserbad erhitzt.

Aktiver Wasserstoff: 0.156 g Sbst. 20.5 ccm CH_4

Restlösung 25.5 ccm CH_4

Gef. OH = 0.98 Äquiv., CO = 1.08 Äquiv.

Der Gesamtverbrauch an $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ beträgt also ebenfalls stets etwa 2 Mol., doch werden mit steigender Temperatur wachsende Mengen Methan bis zu einem Grenzwert von 1 Mol. entbunden. Zweifellos findet auch hier eine oxydative Einwirkung des Peroxydsauerstoffs auf das Methylmagnesium-

²⁰⁾ Bodroux, Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 158 [1903]; H. Wuyts, Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 930 [1909].

haloid statt, daneben dürfte irgendein Wasserstoffatom des Sechsrings enolisiert werden. Eine genauere Untersuchung ist augenblicklich mangels Materials nicht möglich. Das beschriebene Verhalten des Ascaridols ähnelt dem einiger Peroxyde sauerstoffaktiver Säuren.

Für die Übertragung des Verfahrens auf die vorliegenden Autoxydationsvorgänge ist der Umstand günstig, daß die Umsetzung dieser Ester langkettiger Monocarbonsäuren mit Methylmagnesiumjodid, wie bereits oben angegeben, schon nach 10 Min. Stehenlassen bei 20° oder 1 Min. Erwärmen auf 80° beendet ist, während bei den Estern von Polycarbonsäuren die Verhältnisse verwickelter liegen:

Gesamt-Titer aller 4 Versuche: 2 ccm Grignard-Lösung ... 75.2 ccm Methan (l) ..

Fläostearinsäure-methylester $C_{19}H_{32}O_2$ (Mol.-Gew. 292).

Aktiver Wasserstoff: 0.179 g Sbst. 0.0 ccm CH_4 (m)

Restlösung 45.9 ccm CH_4 (n)

Gef. CO = 2.13 Äquiv.

Linolsäure-methylester $C_{18}H_{34}O_2$ (Mol.-Gew. 294).

Aktiver Wasserstoff: 0.191 g Sbst. 0.0 ccm CH_4

Restlösung 44.1 ccm CH_4

Gef. CO = 2.14 Äquiv.

Linolensäure-methylester $C_{19}H_{32}O_2$ (Mol.-Gew. 292).

Aktiver Wasserstoff: 0.181 g Sbst. 0.0 ccm CH_4

Restlösung 45.7 ccm CH_4

Gef. CO = 2.13 Äquiv.

Lebertranhexaensäure-methylester $C_{23}H_{34}O_2$ (Mol.-Gew. 342).

Aktiver Wasserstoff: 0.224 g Sbst. 0.0 ccm CH_4

Restlösung 45.8 ccm CH_4

Gef. CO = 2.01 Äquiv.

Die Autoxydationsversuche wurden genau so wie früher auf Glasplatten der Größe 9×12 cm mit Estermengen von 0.5—1 MM im April, bei 15—16° in einem Zimmer mit Südlage, im hellen, indirekten Tageslicht ausgeführt. Die autoxydierten Ester beließ man in kleinen Glasröhren 24 Stdn. in Gegenwart von Phosphorpentoxid im Vakuum. Hierbei zeigte sich die Anwesenheit von abgespaltenem Wasser oder von flüchtigen Zersetzungsprodukten durch anfängliche Schaumbildung an. Die Analysen wurden, wie oben beschrieben, ausgeführt. Beim Mischen der beiden Lösungen im Umsetzungsrohr machten sich hohe Oxydationsstufen durch gallertartige Ausscheidungen bemerkbar, die die völlige Umsetzung erschwerten und hierzu Erwärmen und starkes Schütteln benötigten.

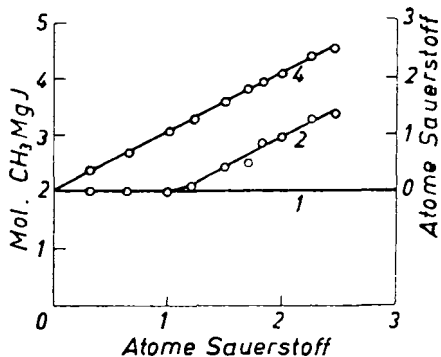
Die Abbild. 1—4 geben die Reaktionskurven der 4 Methylester wieder. Die molekulare Sauerstoffanlagerung der einzelnen Versuche wurde wiederum nach der Formel $\frac{M \times b}{a \times 16}$ errechnet, wobei M das Mol.-Gew., a die

Menge des ursprünglichen Esters auf der Glasplatte und b die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs bedeutet. Auf diesen Sauerstoffäquivalent-Zahlen als Abszissen wurde der jeweilige Verbrauch an Methylmagnesiumjodid, ebenfalls umgerechnet in Äquivalente (s. o.), als Ordinate aufgetragen. Die Kurve 1 zeigt den im Verlauf der Autoxydation stets gleichbleibenden Verbrauch der Estergruppe in Höhe von 2 Mol. $CH_3 \cdot MgJ$ an. Auf dieser

parallel zur Abszisse verlaufenden Esterkurve wurden einerseits die Äquivalent-Zahlen an aktivem Wasserstoff (Kurve 2), andererseits die Summen der OH- und CO-Äquivalente (Kurve 3) aufgetragen. Der jeweils aufgenommene Gesamtsauerstoff ist schließlich nochmals durch die geradlinig verlaufende Kurve 4 angegeben. Sein Wert in Atomen ist auf dem Maßstab der rechten Ordinate abzulesen. Errichtet man also auf einem beliebigen Abszissenpunkt eine Ordinate, so geben deren Schnittpunkte mit den Kurven 1—4 jeweils einen Analysenquerschnitt des angelagerten Sauerstoffs, gegliedert nach Estersauerstoff (Ordinatenstück 0—1), Hydroxylsauerstoff (Ordinatenstück 1—2), Ketonsauerstoff (Ordinatenstück 2—3) und schließlich an nicht reaktionsfähigem Oxydsauerstoff (Ordinatenstück 3—4). Durch sinngemäße Auswertung der Kurven läßt sich das Autoxydationsgeschehen direkt ablesen. Die zahlenmäßige Anführung aller einzelnen Analysenergebnisse war natürlich nicht möglich.

A) Eläostearinsäure-methylester.

Die Gesamtanalyse der Autoxydation des Eläostearinsäure-methylesters mittels Methylmagnesiumjodids soll hier zuerst beschrieben werden, da die Untersuchungsergebnisse bei ihm besonders einfach und übersichtlich



Abbild. 1. Autoxydation des Eläostearinsäure-methylesters.

sind. Wie der erste Kurventeil (Abbild. 1) zeigt, unterscheidet sich sein Monoperoxyd im Verhalten gegen CH_3MgJ grundsätzlich sowohl von den Monoperoxyden der 3 übrigen Ester, wodurch die Ergebnisse der volumetrischen, viscosimetrischen und refraktometrischen Analyse erneut bestätigt werden, als auch von den oben beschriebenen Hydroperoxyden des Tetralins usw. und vom Ascaridol: Es setzt sich nämlich weder bei Zimmertemperatur noch beim Erwärmen damit um, so daß anfangs die Kurven 2 und 3 mit 1 zusammenfallen, und die Analyse lediglich die Estergruppe erfaßt.

Für dieses abweichende Verhalten gibt es nur eine einzige Auslegung, die sich mit der Erklärung dieses Reaktionsteils durch R. S. Morrell²¹⁾ völlig deckt (Gleichung Ib): Jedes Mol. aufgenommenen Sauerstoffs setzt sich als Peroxydbrücke zwischen 2 Estermoleküle. Da die Refraktionskurve anfangs völlig geradlinig verläuft²¹⁾, die Molekülvervielfachung also in einer einzigen Stufe erfolgt, so kann nur ein dimeres Peroxyd mit 2 Peroxydbrücken zwischen 2 Estermolekülen entstanden sein. (Hier sei erwähnt, daß die molekulare refraktometrische Autoxydationskurve des α -Phellandrens, das bei der Einwirkung molekularen Sauerstoffs ebenfalls sofort ein polymeres Peroxyd bildet, einen ganz andersartigen Verlauf zeigt: Sie ist von Anfang an stark gekrümmt; hier findet also eine mehrstufige Molekülvervielfachung statt.) Die Mol.-Refraktion des Monoperoxyds des

²¹⁾ IV. Mitteil.: B. 75, 925 [1942]. Abbild. 4.

Eläostearinsäureesters²⁾ ($C_{19}H_{32}O_4$: Ber. Mol.-Refr. 92.45, gef. 94.01) zeigt, daß durch die Absorption von 1 Mol. Sauerstoff zwar eine Doppelbindung abgesättigt wurde, daß aber noch eine Exaltation vorhanden ist. Da eine Anlagerung in 1.4-Stellung jede Konjugation aufheben würde, kommt also nur eine solche in 1.2-Stellung in Frage. Die 1. Stufe der Autoxydation des Eläostearinsäure-methylesters besteht demnach in der Entstehung eines dimeren Primärperoxyds, also eines Perdioxan-Derivats, und wird durch die Gleichung Ib wiedergegeben.

Der weitere Kurvenverlauf beweist, daß bereits vor Vollendung der Monoperoxydstufe eine 2. umlagernde Reaktion einsetzt, die zur Entstehung aktiven Wasserstoffs (Abbild. 1, Kurve 2), aber nicht von Keto-Gruppen führt. In der Refraktionskurve²¹⁾ kündete sich diese Umlagerung etwa an der gleichen Stelle durch Abweichung vom geradlinigen Verlauf an. Sie ist bereits nach Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff je Mol. Ester beendet, indem nunmehr 1 Mol. $C_{19}H_{32}O_4$ 1 Mol. Methan entbindet, wogegen das 2. Sauerstoffatom nicht nachweisbar ist. Dieser 2. Autoxydationsteil kann also nur so ausgelegt werden, daß sich jede Peroxyd-Brücke in eine Oxyoxydogruppe umlagert, daß aus dem Perdioxanring des dimeren Peroxyds ein Dioxy-dioxanring entstanden ist:



Daß bei der Autoxydation des Eläostearinsäureesters tertiäre Oxygruppen gebildet werden, zeigte bereits die volumetrische Analyse²²⁾, indem auf Filtrierpapier nach Aufnahme von 1.5 Atomen Sauerstoff Wasserabspaltung einsetzte. Man sieht, daß sich die einzelnen, auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Erfahrungen gegenseitig ergänzen und beweisen. Eine der beiden tertiären Oxygruppen ist zweifellos leichter in Form von Wasser abspaltbar als die zweite, was wohl durch ihre relative Lage zum noch vorhandenen Doppelbindungssystem verursacht sein dürfte. Die Analyse mittels $CH_3 \cdot MgJ$ vermittelt also von diesem 2. Autoxydationsteil ein wesentlich anderes Bild als die Formulierung von R. S. Morrell und W. R. Davis¹³⁾ (Gleichung IIIb).

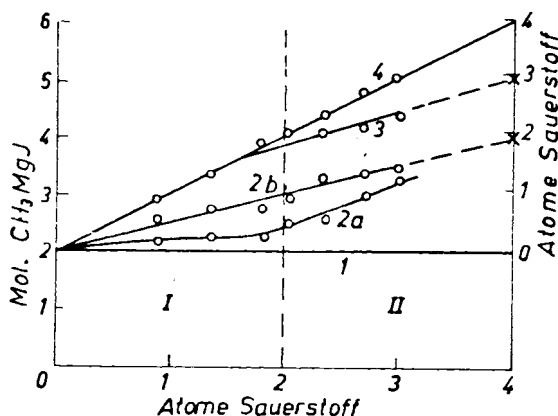
Der 3. Reaktionsteil ist schließlich durch weiteres Ansteigen des aktiven Wasserstoffs gekennzeichnet, wobei das Auftreten von Keton-Sauerstoff nicht bestimmt nachweisbar ist. Da er nicht zu Ende verläuft, ist er nicht mit Sicherheit auszudeuten; er dürfte im übrigen auch für die wichtigste Autoxydationsfolge, die Molekülvervielfachung, ohne Bedeutung sein.

B) Linolsäure-methylester.

Etwas weniger übersichtlich als beim Eläostearinsäure-methylester liegen die Verhältnisse beim Methylester der Linolsäure, da bei ihm, wie bereits früher wiederholt gezeigt, die 2. Stufe, also die Molekülvervielfachung, infolge der stets spontan erfolgenden Wasserabspaltung weniger scharf erfaßbar ist als bei den übrigen Estern. Hierzu kam anfangs eine weitere Schwierigkeit, die auch beim Linolensäureester genau so festgestellt wurde:

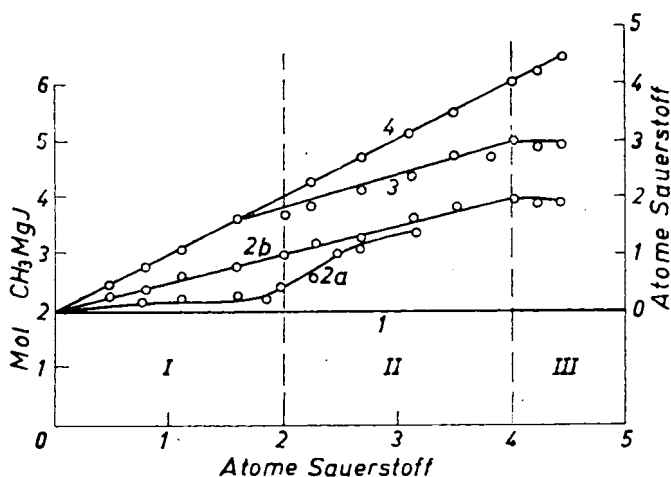
²²⁾ I. Mitteil.: B. 75, 208 [1942], Abbild. 3, Kurve 1b.

Als versucht wurde, auf die übliche Art durch Ermittlung des aktiven Wasserstoffs einen Einblick in die einzelnen Reaktionsphasen zu erhalten, waren zwischen den verschiedenen Versuchsreihen außerordentliche Abweichungen



Abbild. 2. Autoxydation des Linolsäure-methylesters.

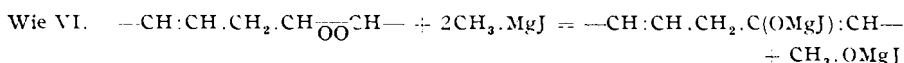
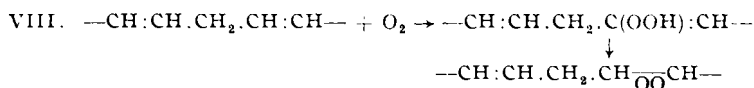
vorhanden. Als Ursache wurde schließlich der Einfluß der Temperatur auf die Umsetzung des peroxydischen Sauerstoffs erkannt, der ungefähr den beim Ascaridol (s. o.) angetroffenen Verhältnissen entspricht, aber noch ausgesprochener in Erscheinung tritt. Die Anfangsstadien der Autoxydation entbinden nämlich bei einer Badtemperatur von 10° nur wenig Methan aus



Abbild. 3. Autoxydation des Linolensäure-methylesters.

$\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$, das durch den wahren aktiven Wasserstoff der Autoxydationsprodukte verursacht sein dürfte. Diese Werte sind in den Abbild. 2 und 3 jeweils durch die Kurve 2a wiedergegeben. Dagegen setzt sich das monomere

Monoperoxyd des Linolsäureesters bereits bei 20° genau so mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ um wie die früher beschriebenen Hydroperoxyde des Tetralins usw. Die Kurven 3 und 4 fallen zusammen, da Oxydsauerstoff noch nicht vorhanden ist. Je Mol. aufgenommenen Sauerstoff werden 2 Mol. des Grignard-Reagens verbraucht (Abbild. 2, Kurve 4), wovon eines als Methan in Erscheinung tritt (Kurve 2b). Für diese Reaktionsart sind 2 Erklärungen möglich: Entweder es findet unter der Wirkung des Metallalkyls Umlagerung in eine Oxyoxoverbindung statt, oder aber ein Sauerstoffatom der Peroxydgruppe oxydiert 1 Mol. $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$, während das zweite unter Entbindung von 1 Mol. Methan 1 benachbartes Wasserstoffatom enolisiert. In diesem Falle wäre das Ergebnis der Umsetzung also eine Reduktion des monomeren Monoperoxyds zum Enolester. Auf Grund der Untersuchungen an den Hydroperoxyden und am Ascaridol besitzt die 2. Formulierung größere Wahrscheinlichkeit. Sie wird demnächst durch Versuche nachgeprüft werden. Dagegen scheint der bereits bei 10° reagierende echte aktive Wasserstoff durch eine labile Vorstufe des Monoperoxyds verursacht zu sein, die auch in der refraktometrischen Kurve²³⁾ in Erscheinung trat, und für die in einer späteren Abhandlung der analytische Beweis geführt werden wird. Die Entstehung dieser labilen Vorstufe wird vorerst so erklärt, daß sich das Sauerstoffmolekül zunächst asymmetrisch, also enolartig an die reaktionsfähige Doppelbindung anlagert, womit naturgemäß eine Wasserstoffaktivierung verbunden ist, und daß dann spontane Umlagerung in eine symmetrische Peroxydform erfolgt, die zur Aktivierung von Wasserstoffatomen nicht mehr fähig ist. Die 1. Autoxydationsstufe (Abbild. 2, I) und die Umsetzung des Monoperoxyds mit $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$ werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

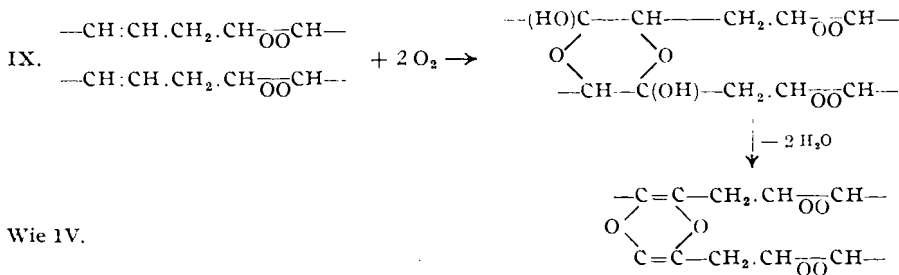


Bei der Entstehung des monomeren Monoperoxyds entspricht die aufgenommene Sauerstoffmenge genau dem gesamten $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$, das durch Estergruppe, aktiven Wasserstoff und scheinbaren Ketonsauerstoff gemeinsam verbraucht wird. Im 2. Reaktionsteil (Abbild. 2, II), also der Molekülvervielfachung, bleibt diese Menge (Kurve 3) immer mehr hinter der Sauerstoffaufnahme (Kurve 4) zurück: Es entsteht also nun oxydischer, nicht reaktionsfähiger Sauerstoff, der nur als Oxydbrücke zwischen 2 Molekülen autoxydierten Esters gedeutet werden kann, und der demnach die Ursache der Molekülvervielfachung ist. Zugleich erfolgt ein starker Anstieg des bei 10° entwickelten wahren aktiven Wasserstoffs, dessen Kurve 2a bereits nach einer Gesamtaborption von 3 Sauerstoffen die Kurve 2b, also die Summe von echtem und peroxydischem aktivem Wasserstoff, erreicht. An diesem Punkt vermittelt die Ordinate durch ihre Schnittpunkte mit den Kurven 1—4 folgenden Reaktionsquerschnitt: Je Mol. des Autoxydationsproduktes von 3 Sauerstoffatomen sind vorhanden: 1 Carboxymethyl-,

²³⁾ IV. Mitteil.: B. 75, 925 [1942], Abbild. I.

1 Keto-, 1.5 Oxy- und 0.5 Oxydogruppen. Infolge der spontanen Wasserabspaltung ist zwar der erwünschte Reaktionsquerschnitt am Abschluß des 2. Reaktionsteils, also bei 4 Sauerstoffatomen, nicht möglich. Doch lassen sich für diesen Punkt die folgenden Mengen an funktionellen Gruppen zeichnerisch extrapolieren (in der Abbild. 2 durch Kreuze bezeichnet): 1 $\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$, 2 Hydroxyle, 1 $\text{CO}-$, 1 Oxydogruppe. Demnach ist die Monoperoxydgruppe des 1. Reaktionsteils noch unverändert vorhanden. Sie kann sich höchstens ganz oder teilweise in die mit $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ gleichartig reagierende Oxyketogruppe umgelagert haben. Neu entstanden ist durch das 2. Sauerstoffmolekül eine Oxyoxydogruppe, die als Ursache der Molekülvervielfachung anzusehen ist. Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, daß sich 2 Sauerstoffmoleküle zwischen 2 Estermoleküle, die energetisch durch die 1. Reaktionsphase hierfür vorbereitet wurden, unter Ausbildung eines labilen Perdioxanrings einschieben, und daß sich letzterer in den Dioxy-dioxanring umlagert. Demnach bildete hier der 1. Reaktionsteil lediglich die unbedingt notwendige sterische und energetische Vorbereitung der wichtigen 2. Autoxydationsstufe, ohne selbst weiter an dieser beteiligt zu sein.

Durch die freiwillig erfolgende Abspaltung von 2 Mol. Wasser wird schließlich dieser Dioxy-dioxanring im Sinne von H. P. Kaufmann⁸⁾ zu einem 1.4-Dioxinring dehydratisiert, womit der aufbauende Reaktionsteil abgeschlossen ist. Die 2. Autoxydationsstufe läßt sich also durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Die wahrscheinliche Umlagerung der monomeren Peroxydgruppe in die Oxyoxogruppe ist, da noch unbewiesen, in diesen Formeln nicht berücksichtigt.

Auf Grund früherer Feststellungen ist auch eine Aussage darüber möglich, welche der beiden Doppelbindungen durch den 1. und welche durch den 2. Autoxydationsteil beansprucht wird. In der III. Mitteil.²⁴⁾ wurde gezeigt, daß das Filmbildungsvermögen des Dilinöl-säure-glycerids durch den beginnenden Stoffschwund nicht beeinträchtigt wird, daß es sich also bei der Entstehung flüchtiger Spaltprodukte nur um die oxydative Abspaltung von Endgruppen solcher Säureketten handeln kann, die bereits durch zwischenmolekulare Bindungen verknüpft sind. Demnach dürfte die Entstehung der monomeren Monoperoxydgruppe an der carboxylfernen, die Ausbildung des 1.4-Dioxinrings an der carboxylnahen Doppelbindung erfolgen.

²⁴⁾ B. 75, 632 [1942].

C) Linolensäure-methylester.

Bei der Autoxydation verbraucht der Linolensäureester insgesamt 5 Sauerstoffatome¹⁾. Er bildet zunächst ein monomeres Monoperoxyd, dann tritt Molekülvervielfachung ein³⁾, und schließlich spaltet der peroxydierte Ester der Bruttoformel $C_{18}H_{32}O_7$ aus je 2 Mol. je nach den wirkenden Einflüssen 1 oder 2 Mol. Wasser ab²⁾. Wie früher wiederholt gezeigt wurde, ist der peroxydierte Ester bzw. sein 1. Dehydratationsprodukt beim Fehlen solcher katalytischer Wirkungen recht beständig. Daher ist in diesem Fall nicht nur die 1. Stufe der Monoperoxydbildung, sondern auch die folgende der Molekülvervielfachung analytisch quantitativ durch $CH_3 \cdot MgJ$ erfaßbar.

Wie Abbild. 3, I zeigt, erfolgt die Einwirkung der Monoperoxydstufe auf Methylmagnesiumjodid erwartungsgemäß genau so wie beim Linolensäure-methylester: Bei 10° wird echter aktiver Wasserstoff, verursacht durch die labile Vorstufe, nur in geringer Menge entbunden (Kurve 2a). Dagegen setzt sich das monomere Monoperoxyd bei 20° genau so mit $CH_3 \cdot MgJ$ um wie die Hydroperoxyde des Tetralins usw. und wie die entsprechende Autoxydationsstufe des Linolsäureesters: Da noch kein Oxydsauerstoff nachweisbar ist, fallen die Kurven 3 und 4 zusammen. Für jedes aufgenommene Sauerstoffmolekül werden 2 Mol. des Grignard-Reagens verbraucht (Kurve 4), wovon das eine als Methan in Erscheinung tritt (Kurve 2b). Auch hier erfolgt also unter dem Einfluß des Metallalkyls entweder Umlagerung in die Oxyoxoverbindung, oder, was wahrscheinlicher ist, es findet Reduktion des Monoperoxyds zum Enolester statt.

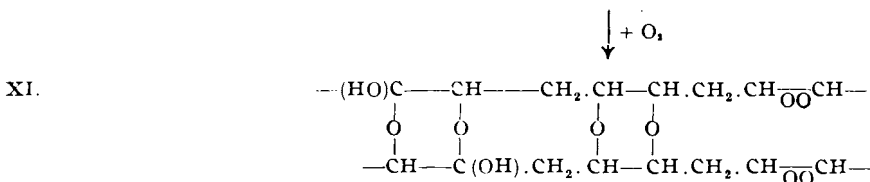
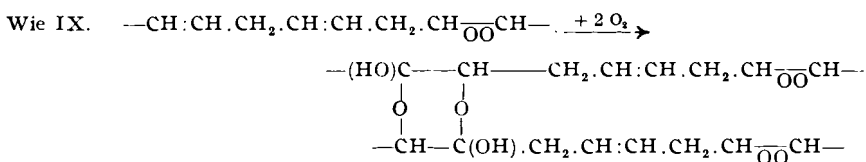
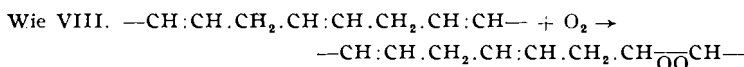
Auch die 2. Reaktionsstufe (Abbild. 3, II), also der Molekülzusammentritt, ließ sich sehr übersichtlich durch die Umsetzung mit $CH_3 \cdot MgJ$ erfassen. Genau wie beim Linolsäureester erfolgte bei der Umsetzung bei 10° schneller Anstieg des aktiven Wasserstoffs (Kurve 2a) als Zeichen der Entstehung echter Oxygruppen. Während aber beim Linolsäure-methylester infolge spontaner Wasserabspaltung nur ein Reaktionsquerschnitt bei 3 Sauerstoffatomen möglich war und der erwünschte bei 4 Sauerstoffatomen extrapoliert werden mußte, gestattete der viel übersichtlichere ohne jede Wasserabspaltung stattfindende Kurvenverlauf des Linolensäureesters auch die direkte Feststellung der Sauerstoff-Funktionen nach Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen. Die Schnittpunkte der betreffenden Ordinate mit den Kurven 1—4 vermittelten folgende Mengen der funktionellen Gruppen: 1 $CO_2 \cdot CH_3$ (Ordinatenstück 0—1), 2 Hydroxyle (1—2), 1 Ketogruppe (2—3) und 1 nichtreaktionsfähige Oxydgruppe (3—4). Genau so wie in der gleichen Autoxydationsstufe des Linolsäureesters sind auch hier eine Peroxyd- oder Oxyoxogruppe und eine Oxyoxydogruppe vorhanden. Der Reaktionsverlauf muß also genau so wie dort derart gedeutet werden, daß das 2. einwirkende Sauerstoffmolekül 2 Estermoleküle durch 2 Peroxyd-Brücken zu einem labilen Perdioxyanring verknüpft, und daß sich letzterer spontan zum Ringsystem des Dioxy-dioxans umlagert.

Die quantitative Erfassung der anschließenden 3. Autoxydationsstufe wird durch die Schwerlöslichkeit der stark autoxydierten Reaktionsprodukte und durch gelatinöse Ausscheidungen bei der Umsetzung mit $CH_3 \cdot MgJ$ erschwert. Bereits zu Beginn der Untersuchungen über die Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren war der Verbrauch eines ungeraden 5. bzw. 7. Sauerstoffatoms beim Linolen- bzw. Hexaensäureester völlig unerklärlich. Da

dieses ungerade 5. Sauerstoffatom den einzigen zahlenmäßig feststellbaren Unterschied zwischen den Autoxydationsverläufen des Linolen- und des Linolsäureesters bildet, so konnte man lediglich vermuten, daß es die Ursache der viel größeren Beständigkeit des peroxydierten Linolensäureesters und Dilinolen-linolsäure-glycerids^{2) 4)} sei. Die nächstliegende Erklärung, daß es an einer aktiven oder aktivierten Methylengruppe ein Hydroxyl erzeuge, wurde dadurch widerlegt, daß der aktive Wasserstoff im Verlauf der Reaktionsstufe III keine Zunahme zeigte, wohl aber der Oxyd-Sauerstoff. Daher läßt sich die Aufnahme dieses 5. Sauerstoffatoms vorläufig am besten folgendermaßen erklären: Die beiden noch vorhandenen Doppelbindungen des dimeren Autoxydationsproduktes werden durch das Sauerstoffmolekül unter primärer peroxydischer Anlagerung und folgendem Übergang in 2 weitere Oxydbrücken abgesättigt, womit natürlich eine bedeutende Stabilisierung des Autoxydationsproduktes verbunden ist. Wenn diese Annahme vorläufig auch nur den Sinn einer Arbeitshypothese haben kann, so erklärt sie doch genügend die ganz verschiedene Beständigkeit der autoxydierten Ester und Glyceride der Linolen- und der Linolsäure.

Bei Anwesenheit katalytisch wirksamer Stoffe kann der Dioxy-dioxanring in 1 oder 2 Stufen bis schließlich zum 1.4-Dioxinring dehydratisiert werden. Diese Wasserabspaltung erfolgt aber keineswegs zwangsläufig wie scheinbar beim Linolsäureester.

Die beschriebenen Reaktionsstufen bei der Autoxydation des Linolensäure-methylesters werden schematisch durch die folgenden Formelreihen wiedergegeben:



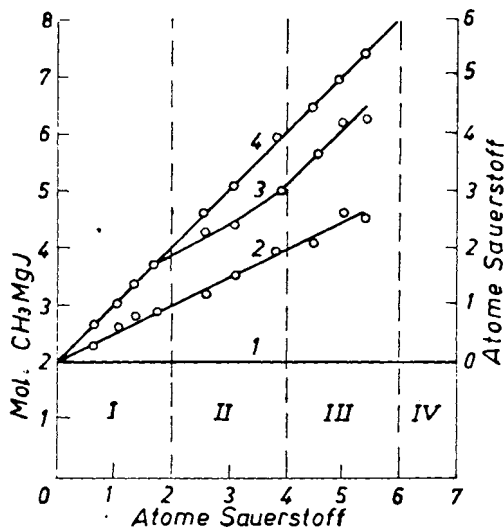
D) Lebertranhexaensäure-methylester.

Der Lebertranhexaensäureester verbraucht bei der Autoxydation insgesamt 7 Sauerstoffatome³⁾. Genau so wie der Linol- und Linolensäureester bildet er zunächst ein monomeres Peroxyd, unterliegt dann einer Molekülvervielfachung*) und spaltet schließlich bei Anwesenheit katalytischer Einflüsse aus seiner peroxydierten Form der empirischen Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_9$ 1 Mol. Wasser ab. Er unterscheidet sich grundsätzlich von allen anderen sauerstoffaktiven Säuren durch die Ausbildung eines festen, härtbaren Trocknungsfilms. Die dabei eintretende Molekülvervielfachung erfolgt

mindestens in 2 Stufen. Durch seine vielen Doppelbindungen besitzt diese Säure also bereits eine autoxydative Vervielfältigungsfähigkeit, die den anderen sauerstoffaktiven Säuren erst durch die Veresterung mit Glycerin zuteil wird.

Wie aus den Kurven 2 und 4 der Abbild. 4 hervorgeht, verbraucht das monomere Monoperoxyd des Lebertranhexaensäureesters (Abbild. 4, I) bei 20° 2 Mol. CH_3MgJ , wovon das eine als Methan in Erscheinung tritt. Die Umsetzung bei niedrigerer Temperatur wurde hier nicht untersucht. Bei der 1. Molekülvervielfachung (Abbild. 4, II) tritt reaktionsunfähiger Oxyd-Sauerstoff auf, wie das Ordinatenstück zwischen den Kurven 3 und 4 zeigt. Der Reaktionsquerschnitt nach Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen ergibt das Vorhandensein folgender Mengen von funktionellen Gruppen: 1 Carboxymethyl, 2 Hydroxyle, 1 Keto-Gruppe und eine nicht reaktionsfähige Oxydgruppe. Die monomere Peroxydgruppe des 1. Autoxydationsteils ist demnach noch unverändert vorhanden oder vielleicht schon ganz oder teilweise in eine Oxyoxogruppe umgelagert; an dem Molekülzusammentritt ist sie nicht direkt beteiligt. Durch das 2. Sauerstoffmolekül ist eine Oxyoxydgruppe neugebildet worden, die die Ursache der Molekülvervielfachung ist. Letztere ist also auch hier wieder durch Bildung des labilen Perdioxyanrings aus 2 Estermolekülen, der sich freiwillig in einen Dioxy-dioxanring umlagert, zu erklären. Bis zu diesem Punkt verhält sich also der Hexaensäureester genau so wie der Linolensäureester. Demnach enthält er zweifellos die gleiche reaktionsfähige Doppelbindungsgruppierung.

Der 3. Reaktionsteil (Abbild. 4, III) ist infolge der wiederholt angeführten Schwierigkeiten nur noch teilweise verfolgbar. Nach Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen wurde zunächst weiteres Ansteigen des aktiven Wasserstoffs (Kurve 2) und zugleich des scheinbaren Ketonsauerstoffs (Kurve 3) festgestellt, während der Oxydsauerstoff keine Zunahme erfährt. Das 3. Sauerstoffmolekül wird also wiederum genau so wie das 1. und im Gegensatz zum 2. in ziemlich beständiger Peroxyd-Form angelagert, ohne daß feststellbar ist, ob damit eine Molekülvergrößerung verbunden ist. Da die Ausbildung eines festen Films aber erst ganz zum Schluß der Sauerstoffaufnahme eintritt, so dürfte die 2. Stufe der Molekülvervielfältigung wohl erst unter der Einwirkung des 7. Sauerstoffatoms durch Ausbildung weiterer zwischenmolekularer Oxydbrücken bewirkt werden.



Abbild. 4. Autoxydation des Lebertranhexaensäure-methylesters.

Soweit sich das Autoxydationsgeschehen des Lebertranhexaensäureesters an Hand der beschriebenen analytischen Methode verfolgen läßt, ist festzustellen, daß die Einwirkung des molekularen Sauerstoffs in 4 gegenseitig ziemlich gut abgegrenzten Stufen, die sich nur wenig überlagern, erfolgt. Jede einzelne Stufe muß also die notwendige Vorbedingung der folgenden sein. Sowohl beim Linolen- als auch beim Hexaensäureester erfolgt die Einwirkung eines einzelnen Sauerstoffatoms nur scheinbar. In Wahrheit geschieht die Anlagerung auch in diesem Fall molekular an den vorher im 2. Reaktionsteil dimerisierten Ester.

Da die Strukturformel der Lebertranhexaensäure noch nicht aufgeklärt ist, so ist eine, wenn auch nur formale Darstellung ihres Autoxydationsgeschehens durch Reaktionsgleichungen vorerst noch nicht möglich.

Zusammenfassung.

Die Gesamtanalyse des Autoxydationsgeschehens der Methylester sauerstoffaktiver Säuren liefert die Unterlagen zur Formulierung der einzelnen Reaktionsteile. Insbesondere erklärt sie den grundsätzlichen Unterschied im autoxydativen Verhalten zwischen dem Eläostearinsäureester und den Estern der übrigen Säuren:

1) Die sofort eintretende Molekülvergrößerung des Eläostearinsäureesters besteht in der Dimerisierung durch Ausbildung eines Perdioxanrings, der sich bald in einen Dioxy-dioxanring umlagert.

2) Beim Linol-, Linolen- und Lebertranhexaensäureester entsteht dagegen zunächst über eine labile Vorstufe ein monomeres Monoperoxyd, dessen Peroxyd-Gruppe an der folgenden Molekülvervielfachung nicht direkt beteiligt ist, sondern sie lediglich vorbereitet. Die eigentliche Molekülvergrößerung besteht dann genau so wie beim Eläostearinsäureester in der Ausbildung eines labilen Perdioxanrings, der sich freiwillig in einen Dioxy-dioxanring umlagert.

Die bedeutungsvollste Autoxydationsstufe, nämlich die Molekülvervielfachung, erfolgt also bei allen sauerstoffaktiven Säuren gleichartig. Der charakteristische Unterschied besteht lediglich darin, daß das konjugierte Doppelbindungssystem bereits in sich die notwendige Fähigkeit zur gegenseitigen Ausrichtung der Moleküle besitzt, die die notwendige Vorbedingung der Dimerisierung zum Perdioxanring ist. Dagegen wird bei den Doppelbindungssystemen der übrigen Säuren diese notwendige Ausrichtung erst durch den Übergang in die monomere Peroxydstufe bewirkt. Mit anderen Worten: Beim Eläostearinsäureester sind die zur Ausbildung dimerer Peroxydbrücken notwendigen zwischenmolekularen Richtungskräfte bereits durch das konjugierte System vorhanden, in den übrigen Estern müssen sie zuvor durch die monomere Monoperoxystufe erzeugt werden.

In einer weiteren Mitteilung wird die Anwendung der beschriebenen Untersuchungsmethoden auf die Umsetzung der Licansäure mit molekularem Sauerstoff beschrieben werden. Vielleicht wird sich die Ermittlung der Sauerstoff-Funktionen mittels Methylmagnesiumjodids auch nutzbringend auf das technisch wichtige Gebiet der Fettverderbung anwenden lassen, da alle dort auftretenden Peroxydgruppen durch dieses Reagens analytisch erfaßt werden.
