

Anionen vorliegt. Trotzdem muß der Flußsäure bei der Bildung der Verbindung eine entscheidende Rolle zukommen, denn bei Abwesenheit von Flußsäure ist Graphit im Fluorstrom bis 400° praktisch indifferent. Ebenso geht aus dem Einfluß des Flußsäure-Partialdruckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ihre Bedeutung für die Reaktion hervor. Es ist vielleicht kein Zufall, daß für die 1. Stufe des Graphitbifluorids, deren Zusammensetzung etwa der Formel $[C_{24}]^{1+}HF_2 \cdot 2 H_2F_2$ entspricht, das Verhältnis C : Gesamtfluor gleichfalls 4 : 1 ist. Der Gedanke liegt daher nahe, daß die aus dem Flußsäure/Fluor-Gasgemisch auf den Graphitkristallen bei Raumtemperatur sich niederschlagende Flußsäure-Flüssigkeitshaut zu einer intermediären Bildung des Bifluorids führt. Dieses kann wegen des Fehlens einer hinreichenden Menge flüssiger Säure nicht stabil sein und geht unter weiterer Oxydation des Graphits in das Tetrakohlenstoffmonofluorid über. Für diese Vorstellung spricht, daß bei 100° die Bildung dieser Verbindung unterbleibt; denn bei erhöhter Temperatur ist die Ausbildung einer Flüssigkeitsschicht auf dem Graphit nicht mehr möglich.

Wir hoffen, den Zusammenhang zwischen diesen beiden Verbindungen noch besser aufklären zu können.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsanordnung für die Darstellung war die gleiche wie sie in der vorangehenden Abhandlung bei den Versuchen mit einem Fluor-Strom von hohem Flußsäure-Partialdruck (200–250 Torr) beschrieben worden ist. Der Graphit, etwa 0.5 g, blieb auf Raumtemperatur. Für die Versuche wurde hauptsächlich die Graphitsorte „Purity“ der Fa. Kropfmühl mit einer Teilchengröße von 0.02–0.05 mm und einem Aschegehalt von < 0.1 % benutzt, in einigen Fällen auch der Flockengraphit S40, 100C Siebfraction 900–4900 M./qcm.

Die Fluorierung wurde solange fortgesetzt, bis der Graphit keine weitere Gewichtszunahme mehr zeigte, was meist nach 1½ Std. der Fall war. Nach Herausziehen des Kupferschiffchens mit dem Präparat aus dem Reaktionsrohr trat infolge der Verdampfung der adsorbierten Flußsäure starke Nebelbildung ein. Die Gewichtszunahme wurde erst bestimmt, wenn diese Nebelbildung aufgehört hatte. Vor der Analyse wurden die Präparate 1–2 Tage im Vakuumexsiccator über Natronkalk aufbewahrt. Hierbei verringerte sich das Gewicht noch geringfügig, nahm aber nach dieser Zeit einen annähernd konstanten Wert an.

Die Analyse erfolgte in der gleichen Weise wie beim Kohlenstoffmonofluorid⁴⁾ durch Zersetzen mit metallischem Natrium im zugeschweißten Eisenröhrchen bei 800° und Bestimmung des Fluors als Bleifluoridchlorid unter genauer Einhaltung der Füllungsbedingungen¹⁾.

65. Wilhelm Treibs: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, X. Mitteil.*): Über Oxo-cyclo-tautomerie bei der monomeren Autoxydation der Eläostearinsäureester.

[Aus dem Privatlaboratorium Dr. W. Treibs, Miltitz.]

(Eingegangen am 15. Januar 1947.)

Aus dem Autoxydationsverhalten der Ricinensäure- und Eläostearinsäureester war auf das Vorhandensein zwischenmolekular wirksamer Kräfte an konjugierten Doppelbindungs-Systemen geschlossen worden. Die Viscositätskurven des Eläostearinsäuremethylesters in Cyclohexan bestätigten diese Schlußfolgerung.

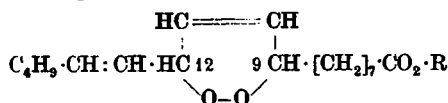
Durch Behandlung mit molekularem Sauerstoff in verdünnter Methanollösung in Gegenwart von Mineralsäuren wurde der Ester in den Methyläther eines 1.4-Lactols (2-Oxy-dihydrofurans) übergeführt. Das Autoxydationsprodukt zeigt also Oxo-cyclo-tautomerie; die Lactolform wird durch Verätherung stabilisiert.

In der VIII. Mitteil.¹⁾ konnte gezeigt werden, daß die Einwirkung molekularen Sauerstoffs auf Ricinensäure- und Eläostearinsäureester konzentrationsabhängig ist. Ohne

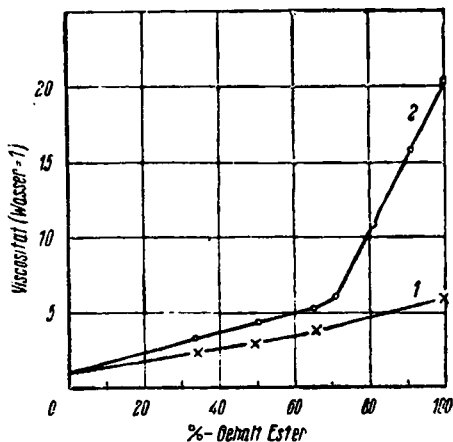
*) IX. Mitteil.: B. 77, 69 [1944].

¹⁾ B. 76, 670 [1943].

Verdünnungsmittel lagern sich jeweils 2 Moleküle Sauerstoff unter Dimerisierung zwischen je 2 Esterketten, die durch zwischenmolekular wirksame Kräfte parallel gelagert sind. Es entstehen vermutlich Perdiozanringe. Verdünnung mit sauerstoffbeständigen Lösungsmitteln (z. B. Aceton) begünstigt durch Verminderung dieser Cybotaxis (Schwarmbildung) das Zustandekommen monomerer Autoxydationsprodukte. Der molekulare Sauerstoff lagert sich hierbei teilweise in 1.2-Stellung an, teilweise übernimmt er aber auch gegenüber dem konjugierten Doppelbindungs-System die Rolle einer ungesättigten philodienen Komponente und addiert in 1.4-Stellung. Durch Hydrierung wurden die 1.4-Peroxyde aus dem Ricinensäure- und aus dem Eläostearinsäureester bzw. ihre Umlagerungsprodukte in das gleiche kristallisierte 1.4-Glykol übergeführt. Damit war der Beweis orbracht, daß die monomere 1.4-Addition des Sauerstoffs beim Eläostearinsäureester an der gleichen Molekülstelle wie beim Ricinensäureester, also an den C-Atomen 9 und 12, erfolgt war:



Aus dem verschiedenartigen Autoxydationsverhalten der beiden Klassen sauerstoffaktiver Säuren war geschlossen worden, daß nur vom konjugierten Doppelbindungs-System zwischenmolekular wirksame und richtende Kräfte ausstrahlen, die bei Sauerstoffeinwirkung durch peroxydische Sauerstoffbrücken Molekülvervielfachung bewirken, nicht aber von isolierten Doppelbindungen¹⁾).



Abbild. Konzentrations-Abhängigkeit der Viscosität von Linolensäuremethylester (1) —x—x— und Eläostearinsäuremethylester (2) —o—o— in Cyclohexan.

den Zähigkeiten der reinen Mischungskomponenten verläuft (Abbild., Kurve 1), fällt die Viscositätskurve des Eläostearinsäuremethylesters mit wachsendem Cyclohexangehalt zunächst steil ab, um dann fast gradlinig mit geringer Neigung zu verlaufen (Abbild., Kurve 2). Die vom konjugierten Triensystem aus-

Diese Schlußfolgerung wird erhärtet durch die Viscositätsabhängigkeiten beider Gruppen von Estern in Mischungen mit Cyclohexan von wechselnder Zusammensetzung (s. die Abbild.)³⁾. Nach den Ergebnissen der II. Mitteilung⁴⁾ werden die Zähigkeiten der unverdünnten Ester mit Vermehrung der isolierten Doppelbindungen etwas erniedrigt, mit Zunahme der konjugierten Doppelbindungen aber erheblich erhöht. Während nun die Viscositätskurve der Mischungen von Cyclohexan mit Linolensäure- und ganz ebenso mit Linolsäure- und mit Hexaensäuremethylester fast gradlinig zwischen

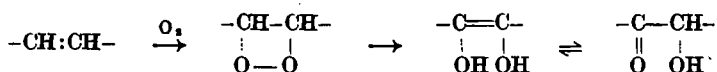
²⁾ VI. Mitteil., B. 75, 1180 [1942].

³⁾ Die Viscositäten der unverdünnten und verdünnten Ester wurden mit dem Capillarviscosimeter gemessen.

⁴⁾ B. 75, 332 [1942].

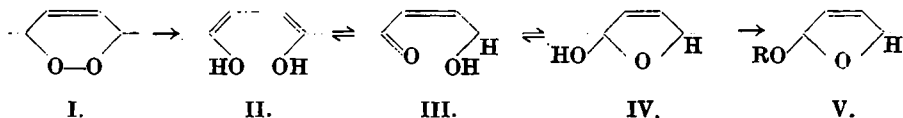
strahlenden, zwischenmolekular ausrichtenden und infolge von Schwarmbildung viscositätserhöhenden Kräfte kurzer Reichweite werden also durch Verdünnung schnell unwirksam gemacht.

1.2-Peroxyde, die durch absättigende Anlagerung molekularen Sauerstoffs an Doppelbindungen entstehen, können sich unter Stabilisierung in Dienole und α -Ketole umlagern:



In entsprechender Weise lag für die bei der Autoxydation der Ricinensäure- und Eläostearinsäureester in Verdünnungsmitteln entstandenen monomeren 1.4-Peroxyde (I) Umlagerung in 1.4-Dienole II und 1.4-Oxy-ketone III sowie die Tautomerisierung der letztgenannten Verbindungen zu 1.4-Lactolen IV im Bereich der Möglichkeit.

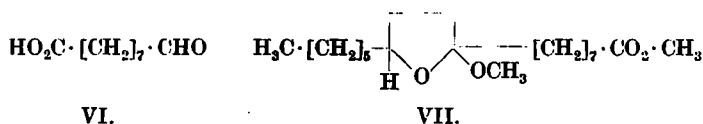
Im Falle einer solchen Oxo-cyclo-tautomerie mußte sich aber das tautomere Gleichgewicht zwischen III und IV nach den bekannten Beispielen der 1.4- und 1.5-Oxy-aldehyde- und Oxy-ketone⁵⁾ sowie der Zucker durch Verätherung mittels Alkohol und Mineralsäure vollständig nach der Seite der Cycloform hin verlagern und es mußten sich die so entstandenen Lactoläther V durch Analyse und Zuwachs an Alkoxyll leicht und einwandfrei nachweisen lassen.



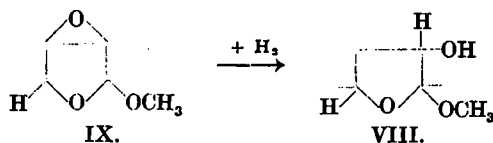
Der Versuch bewies die Richtigkeit dieser Überlegung: Eläostearinsäuremethylester wurde unter den üblichen Bedingungen mit feinverteilten Sauerstoff behandelt. Das zu 80% monomere Autoxydationsprodukt wurde hydriert und in 3 Hauptfraktionen zerlegt. Den niedrigsiedenden Anteilen von starkem Aldehyd-Charakter konnte der Methyl-ester der Azelalinaldehydsäure (VI) über die kristallisierte Natriumhydrogensulfid-Verbindung entzogen werden. Er wurde als Semicarbazon charakterisiert und ist zweifellos das Spaltprodukt des monomeren 9.10-Peroxyds. Die Mittelfraktion $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ zeigte den berechneten erhöhten Methoxylgehalt, enthielt also neben der Estergruppe eine OCH_3 -Gruppe. Das vierte analytisch nicht nachweisbare oxydische Sauerstoffatom mußte Glied eines Ringsystems sein. Zweifellos lag also der erwartete 1.4-Lactol-methyläther V vor. Die höchste Fraktion entsprach der Analysenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_5$. Diese Verbindung enthielt neben den gleichen Gruppen wie die Verbindung V eine acetylierbare Hydroxylgruppe, war also ein Oxy-1.4-lactol-methyläther. In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen dürfte auch bei dieser Versuchsanordnung die primäre 1.4-Peroxyd-Bildung

⁵⁾ Helferich u. Mitarbeiter, B. 52, 1123 [1929]; 55, 702 [1922]; 56, 729 [1923].

an den C-Atomen 9 und 12 der Eläostearinsäure stattgefunden haben, so daß dem hydrierten Lactol $C_{20}H_{38}O_4$ die Strukturformel VII zukommt.



Die freie Oxygruppe von $C_{20}H_{38}O_5$ dürfte am Tetrahydrofuranring stehen (Teilformel VIII). Über ihr Zustandekommen, etwa aus einem α -Oxydring (Teilformel IX), kann vorerst noch keine bestimmte Aussage gemacht werden.



Vorstehende Versuchsergebnisse beweisen die vermutete Oxo-cyclo- (Ketten-Ring)-tautomerie bei der Autoxydation des Eläostearinsäuremethylesters in verdünnter Lösung im Sinne der Formelreihe I bis V. Unter den gleichen Versuchsbedingungen zeigte der Linolensäuremethylester mit 3 isolierten Doppelbindungen im Gegensatz zum Eläostearinsäuremethylester keine wesentliche Sauerstoffaufnahme. Über die Autoxydation ähnlicher Polyenverbindungen unter den gleichen Versuchsbedingungen wird demnächst berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

30 g Eläostearinsäuremethylester wurden in 300 ccm Methanol, dem 10 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt waren, 24 Stdn. bei 40° mit durch eine Glasritze feinverteiltem Sauerstoff behandelt. Nach dem genauen Neutralisieren der Mineralsäure und Abdampfen des Methanols, Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels zeigte das Autoxydationsprodukt folgende Kennzahlen:

d_4^{20} 0.9906; n_D^{20} 1.4749; OCH_3 -Geh. 19.15%.

Es wurde in 100 ccm Methanol im Druckautoklaven mittels 5 g neutralen Nickelkatalysators bei 60° und 70 Atm. 1 Stde. hydriert, wobei 5 l, entsprechend etwa 2 Mol. Wasserstoff je Mol. Ester, aufgenommen wurden. Das Hydrierungsprodukt wurde durch 3-malige fraktionierte Destillation bei 9 Torr in folgende Hauptfraktionen zerlegt:

1) Sdp.₉ 60—125° (3 g): d_4^{20} 0.9600; n_D^{20} 1.4495; reduziert ammoniakal. Silberlösung unter Spiegelbildung und Fehlingsche Lösung. Ketongehalt⁶⁾: 0.3 g verbr. 2 ccm $n/2$ KOH.

2) Methylester der Azelinaldehydsäure: Sdp.₉ 125—145°; d_4^{20} 0.9535; n_D^{20} 1.4570; der Ester wurde über die schwerlösliche, krystallisierte Natriumhydrogensulfat-Verbindung gereinigt und als Semicarbazon vom Schmp. 108° (Mischschmp.) charakterisiert.

3) Lactolmethyläther VII: Sdp.₉ 220—230°, d_4^{20} 0.9735, n_D^{20} 1.4650.

$C_{20}H_{38}O_4$ (342.5) Ber. C 70.12 H 11.19 2 OCH_3 18.13 Äquiv.-Gew. 342.5

Gef. C 69.97 H 10.80 OCH_3 18.30 Äquiv.-Gew. 336.0 (Verseifung).

4) Oxy lactolmethyläther VIII: Sdp.₉ 260—270°, d_4^{20} 1.0206, n_D^{20} 1.4722.

$C_{20}H_{38}O_5$ (358.5)

Ber. C 67.00 H 10.60 2 OCH_3 17.30 akt. Wasserstoff (Äquiv.) 1.0 Äquiv.-Gew. 358.5.
Gef. C 66.83 H 10.74 OCH_3 17.30 akt. Wasserstoff (Äquiv.) 0.97 Äquiv.-Gew. 348.0 (Verseifung).

⁶⁾ Der Ketongehalt wurde stets durch Titration in alkohol. Lösung von überschüss. Hydroxylaminhydrochlorid mittels $n/2$ alkohol. KOH (Indicator Bromphenolblau) ausgeführt.