

## Modellversuche zum Standölprozeß\*.

Geschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion von in  
Methylstearat gelöster Elaeostearinsäure.

Von  
**A. Meschka und G. Müller.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(*Ein gelangt am 26. März 1955.*)

Die neben anderen Reaktionen bei der Standölkochung ablaufende Ringschlußreaktion zweier Fettsäureketten nach *Diels-Alder* wird mit  $\beta$ -Elaeostearinsäure bzw. ihrem Methylester als Modellsubstanz in Methylstearat als Lösungsmittel untersucht. Durch geeignete Wahl der Kochtemperatur können Nebenreaktionen praktisch ausgeschaltet werden. Die Untersuchung des chromatographisch isolierten dimeren Reaktionsproduktes legt den Schluß nahe, daß es zu etwa gleichen Teilen nach zwei näher diskutierten Reaktionswegen gebildet wird. Die Geschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion ist im Falle der freien  $\beta$ -Elaeostearinsäure rund doppelt so groß als bei ihrem Methylester.

### Einleitung.

Der Standölprozeß ist ein sehr komplexer Vorgang, bei dem im wesentlichen folgende drei Reaktionen ablaufen<sup>1</sup>:

1. Verschiebung isolierter Doppelverbindungen ungesättigter Fettsäuren in konjugierte, die *Isomerisierung*<sup>2</sup>;
2. Polymerisation im Sinne einer *Ringschlußreaktion* nach *Diels-Alder*<sup>3</sup>;

\* Herrn Professor Dr. E. Abel zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Vgl. etwa Fortschrittsbericht in Fette u. Seifen **53**, 466 (1951), wo sich eine diesbezügliche Literaturzusammenstellung befindet.

<sup>2</sup> J. Scheiber, Farbe u. Lack **1929**, 585.

<sup>3</sup> C. P. A. Kappelmeier, Farben-Ztg. **38**, 1018, 1077 (1933).

3. Molekülvergrößerung durch *Umesterung* der durch die *Diels-Alder*-Reaktion entstandenen, durch Ringe miteinander verbundenen Polyfettsäuren verschiedener Glyceridmoleküle<sup>4</sup>.

Mehrere Arbeiten beschäftigen sich mit der Aufklärung des Standölprozesses<sup>5, 6</sup>; dabei dienten als Versuchsstoffe sowohl die natürlichen trocknenden Öle, wie auch die in ihnen enthaltenen Fettsäuregemische bzw. deren einfache Ester. Bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener ungesättigter Fettsäuren entstehen naturgemäß keine einheitlichen, aber einander ähnlichen Reaktionsprodukte, die schwer zu trennen sind, so daß sich die Untersuchung solch eines Gemisches recht schwierig gestaltet.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, allein die Ringschlußreaktion zwischen zwei definierten Fettsäureketten zu erfassen. Dazu ist es notwendig, mit einer solchen Modellsubstanz zu arbeiten, daß Isomerisierung und Umesterung nicht stattfinden können bzw. wirkungslos bleiben. Wir wählten  $\beta$ -Elaeostearinsäure bzw. deren Methylester (weiterhin kurz als  $\beta$ -ES bzw.  $\beta$ -EE bezeichnet); beide können relativ leicht und in hoher Reinheit hergestellt werden. Zur Erreichung eines leicht meßbaren Reaktionsablaufes wurde nicht die Kochung der Substanzen selbst verfolgt, sondern die ihrer Lösungen im indifferenten Lösungsmittel Methylstearat.

Als Hilfsmittel zur Isolierung und Charakterisierung sowie zur Konzentrationsbestimmung der entstehenden Produkte gelangten zur Anwendung: die Chromatographie, die Bestimmung des Molekulargewichtes (Methode *Rast*<sup>7, 8</sup>), der Jodzahl, der Dichte, der Refraktion und der UV-Absorption.

### Experimentelles.

#### Herstellung der Ausgangsprodukte.

$\beta$ -Elaeostearinsäure bzw. deren Methylester wurden nach der von *Kaufmann* beschriebenen Methode hergestellt<sup>9</sup>:

Holzöl wurde in Leichtbenzin und unter Zusatz von kleinen Jodmengen während mehrerer Tage gekocht. Dabei wandelt sich die  $\alpha$ -ES der Glyceride in die äußerst schwer lösliche  $\beta$ -Form um. Das  $\beta$ -ES-Glycerid wurde mehrmals aus Leichtbenzin umkristallisiert und anschließend mit alkohol. KOH

<sup>4</sup> Vgl. etwa *E. W. Ebey* und *M. W. Formo*, J. Amer. Oil Chem. Soc. **26**, 207 (1949). — *A. Maschka* und *A. Mendl*, J. Polymer Sci. **5**, 429 (1950). — *H. Normann*, D. R. P. 417215.

<sup>5</sup> Vgl. etwa *T. F. Bradley* und *H. F. Pfann*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 694 (1940). — *T. F. Bradley* und *W. B. Johnston*, ibid. **32**, 802 (1940).

<sup>6</sup> *T. F. Bradley* und *D. Richardson*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 963 (1940).

<sup>7</sup> *K. Rast*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922).

<sup>8</sup> *H. Böhme*, Angew. Chem. **52**, 58 (1939).

<sup>9</sup> *H. P. Kaufmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1390 (1926).

unter Benzolzusatz verseift. Die freie Fettsäure wurde so oft aus Methanol umkristallisiert, bis sich Schmelzpunkt und UV-Absorption nicht mehr änderten, und sodann mit absol. Methanol unter Zusatz von Aktivkohle und trockenem Salzsäuregas verestert.  $\beta$ -EE ist flüssig und hatte folgende Kennzahlen:

Dichte  $d_4^{20}$  0,9014, Refraktion  $n_D^{20}$  1,5120, Jodzahl (Wij's) 180,2, Säurezahl 3,0.

Die für Vorversuche verwendeten Methylester der *Holzölfettsäuren* wurden durch Verseifung von Holzöl und Veresterung der freien Säuren mit absol., HCl-haltigem Methanol hergestellt. Anschließend wurde bei 12 mm Hg fraktioniert.

Kennzahlen: Jodzahl nach Wij's 160, Molekulargewicht 530, Gehalt an  $\alpha$ -EE 39,8%, Gehalt an konj. Dienen 5,2%.

*Methylstearat* wurde durch Veresterung gereinigter Stearinäure mit absol., HCl-enthaltendem Methanol hergestellt und bei 4 mm Hg fraktioniert. Da bei längerem Stehen die Jodzahl des Methylstearats von 1,5 auf 2,1 anstieg, wurde vor jeder Verwendung erneut destilliert. Die Jodzahl betrug dann 1,3 bis 1,4.

Da die Verbindungen infolge ihres ungesättigten Charakters leicht oxydabel sind, verwendeten wir bei allen Operationen als Schutzgas Kohlensäure, die einer Bombe entnommen und nach Reinigen mittels Pyrogallol und Schwefelsäure in das Reaktionssubstrat eingeleitet wurde. Die Kochung erfolgte in einem im Luftbad erhitzten Rundkolben, der mit einem absteigenden Kühler versehen war, um kondensierbare flüchtige Bestandteile zu erfassen.

In Tabelle I sind die Bedingungen für die einzelnen Kochungen wiedergegeben. Die günstige Reaktionstemperatur ergab sich aus Vorversuchen zu 250° C.

Die *Konzentrationsbestimmung* der konjuguierten Diene und Triene erfolgte in der üblichen Weise (vgl. etwa<sup>6, 10-13</sup>) auf spektrographischem Wege; die Messungen wurden an einem Universalspektrographen von Zeiß nach der von Scheibe und Mitarbeitern<sup>13</sup> angegebenen Methode vorgenommen. Für die kristallisierte  $\beta$ -ES fanden wir an unserem Präparat für den spezifischen Extinktionskoeffizienten die Werte:  $\log \epsilon' = 2,25$  (2680 Å) und  $\log \epsilon' = 1,22$  (2315 Å), die wir für die weiteren Berechnungen anwendeten. Für die Konju-Diene verwendeten wir den Wert  $\log \epsilon' = 2,075$  (2315 Å)<sup>12</sup>.

Zur qualitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde die *Adsorptionstrennung* durch aktiviertes Aluminiumoxyd herangezogen. Standardisiertes Aluminiumoxyd nach Brockmann (Merck) wurde mit chemisch reinem Aluminiumoxyd (Korngröße 0,06 bis 0,075 mm) im Gewichtsverhältnis 1:2 gemischt. Diese Mischung wurde mit Wasser angeteigt und nach mehrstündigem Stehen auf etwa 300° C erhitzt. Diese Operation wurde einige Male wiederholt.

<sup>10</sup> M. Pestemer, Fette u. Seifen 48, 78 (1941).

<sup>11</sup> H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen 52, 212 (1950).

<sup>12</sup> H. P. Kaufmann, Fette u. Seifen 53, 445 (1951).

<sup>13</sup> G. Scheibe, F. May und H. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1331 (1924).

Die in Leichtbenzin gelösten Proben wurden mittels Tropftrichter aufgegeben. Zur Entwicklung der vorerst nur in einer schmalen obersten Schicht adsorbierten Fettsäureester wurde nun so lange Leichtbenzin nachgegeben, bis sich die Substanz über die ganze Säule verteilt hatte. Unter der UV-Analysenlampe gaben sich durch verschiedene Fluoreszenzfarben mehrere Zonen zu erkennen, die sodann mechanisch sorgfältig getrennt und mit einer Mischung Äther-Aceton 1:1 eluiert wurden. Das Abdampfen des Elutionsmittels erfolgte auf dem Wasserbad; die letzten Spuren wurden im Vak. entfernt. Bei dieser Behandlung veränderte sich die Substanz nicht, wie ein Blindversuch mit Holzölfettsäuren bewies.

*Dichte und Refraktion* wurden nach den üblichen Methoden, aber bei 40°C bestimmt, da die Proben infolge des Gehaltes an Methylstearat bei 20°C fest waren.

Die *Wijssche Jodzahlmethode* liefert bei fast allen natürlichen ungesättigten Fettsäuren theoretische Werte, versagt aber bei drei und mehr konjugierten Doppelbindungen in einer Fettsäurekette. Man findet daher bei der Untersuchung von Elaeostearinsäure nach der *Wijsschen Methode* Werte, die etwas über denen liegen, die sich aus zwei Doppelbindungen berechnen lassen. Die Reproduzierbarkeit der Analysenmethoden betrug bei unseren Untersuchungen:

Jodzahl nach *Wijis*:  $\pm 2\%$  bei niedriger Jodzahl (unter 30),  $\pm 0,5\%$  bei hoher Jodzahl (über 100); Molekulargewicht:  $\pm 6\%$ ; Spektralanalyse:  $\pm 2,5\%$ .

#### Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die *Diels-Alder-Reaktion* der Elaeostearinsäure kann nach zwei Richtungen verlaufen (Abb. 1 und 2): im Sinne einer intramolekularen<sup>14</sup> oder einer intermolekularen Ringbildung. Für die Standölbildung ist vor allem die Reaktion nach Abb. 2 wesentlich, weil dabei aus zwei Molekülen  $\beta$ -EE ein dimeres Produkt entsteht, das zwei durch einen



Abb. 1. Die intramolekulare Ringbildung.

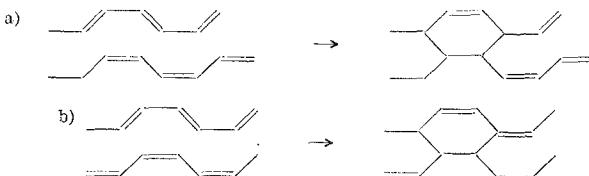


Abb. 2. Die intermolekulare Ringbildung. a) „Ringlinolsäure“ mit konj. Doppelbindungen. b) „Ringlinolsäure“ mit isol. Doppelbindungen.

Ring verbundene Fettsäureketten mit je zwei übriggebliebenen Doppelbindungen enthält. Diese durch einen Ring verbundenen Linolsäurereste

<sup>14</sup> Ch. Chin, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 53, 283, 330 (1950); nach Referat in Fette u. Seifen 53 (1951).

— im folgenden abgekürzt RLS genannt — können zu neuerlichen *Diels-Alder*-Reaktionen Anlaß geben:

1. Als Partner, der mit *zwei* — und zwar konjugierten — Doppelbindungen an einer intermolekularen Reaktion beteiligt ist;
2. als Partner, der nur mit *einer* Doppelbindung an der Reaktion teilnimmt;
3. nach *Bradley* und Mitarbeitern<sup>5, 6</sup> sollen zwei durch einen Ring verbundene Fettsäureketten miteinander noch eine weitere Ringbildung eingehen können, wobei bicyclische Produkte entstehen.

Es wurde getrachtet, ausschließlich jene Cyclohexenringbildung — insbesondere ihren zeitlichen Ablauf — zu erfassen, die durch eine Reaktion zwischen zwei Molekülen  $\beta$ -EE zustande kommt; diese Reaktion wird weiterhin als „Hauptreaktion“ bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Versuche zahlenmäßig wiedergegeben.

#### *Vorversuche mit Holzölfettsäuremethylester.*

Die Vorversuche gaben über diejenigen Versuchsbedingungen Aufschluß, durch welche Nebenreaktionen ausgeschaltet werden können.

Die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der ersten Kochungen (Abb. 3) zeigt alle Merkmale einer Standölkochung; der Gehalt an Konju-Trienen nimmt im Laufe der Kochung ab, was bedeutet, daß Reaktionen stattfinden, die Doppelbindungen verbrauchen. Ebenso nimmt die Jodzahl deutlich ab, was auf Nebenreaktionen hinweist, an denen isolierte und einfach konjugierte Doppelbindungen beteiligt sind. Denn hätte nur die Hauptreaktion stattgefunden, so wäre die Jodzahl gleich geblieben, weil ja einerseits die *Wijssche* Jodzahl von 3 konjugierten Doppelbindungen praktisch nur 2 anzeigt und anderseits aus 2 Molekülen EE zwei durch einen Ring verbundene Linolsäuren entstehen, so daß sich die Zahl der erfaßbaren Doppelbindungen nicht ändert.

Besonders aufschlußreich ist der Verlauf der Konzentrationsänderung der Konju-Diene, der ein ausgeprägtes Zwischenmaximum aufweist, was ein Beweis dafür ist, daß auch RLE mit konjugierten Doppelbindungen am Gesamtumsatz maßgeblich sind. Das Auftreten dieses Maximums bei Standölkochungen wurde schon mehrfach (vgl. etwa<sup>15</sup>) beobachtet.

Konju-Diene können auf folgende zwei Arten entstehen:

1. durch Dienreaktion zweier Moleküle EE (vgl. Abb. 2a);
2. durch Isomerisierung isolierter Doppelbindungen. Im ersten Falle müßte die starke Zunahme der Konju-Diene zeitlich zusammenfallen mit dem steilen Konzentrationsabfall der Konju-Triene, was aber nicht

<sup>15</sup> *M. Pestemer und J. Tschinkel, Fette u. Seifen* **50**, 153 (1943).

zutrifft. Demnach kann die Zunahme der Konju-Diene nur durch Isomerisierung entstanden sein. Um sowohl diese Reaktion, wie auch das Abreagieren der entstandenen Konju-Diene zu verhindern, wurde die

Tabelle 1.

1. Kochung. Etwa 15 g Holzölfettsäurenmethylester (wesentl. Bestandteil  $\alpha$ -EE) in 100 g Methylstearat; 285°C.

| Kochdauer<br>(Stdn.) | Konzentration $c$ (Gew.-%) |             | Jodzahl | Dichte<br>$d_4^{40}$ | Refraktion<br>$n_D^{40}$ |
|----------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------------|
|                      | Konju-Triene               | Konju-Diene |         |                      |                          |
| 0                    | $c_0^* = 3,16$             | 0,99        | 20,2    | 0,8546               | 1,4402                   |
| 1                    | 1,26                       | 1,09        | 19,9    | 0,8558               | 1,4400                   |
| 2                    | 0,80                       | 1,14        | 17,9    | 0,8560               | 1,4398                   |
| 3                    | 0,63                       | 1,63        | 16,8    | 0,8562               | 1,4398                   |
| 4                    | 0,40                       | 1,82        | 16,3    | 0,8564               | 1,4395                   |
| 6                    | 0,25                       | 1,13        | 15,2    | 0,8570               | 1,4394                   |
| 8                    | 0,19                       | 1,01        | 14,8    | 0,8574               | 1,4395                   |
| 10                   | 0,06                       | 0,94        | 14,7    | 0,8575               | 1,4396                   |

2. Kochung. Etwa 15 g Holzölfettsäurenmethylester (wesentl. Bestandteil  $\alpha$ -EE) in 100 g Methylstearat; 250°C.

| Kochdauer<br>(Stdn.) | Konzentration $c$ (Gew.-%) |             | Jodzahl | Dichte<br>$d_4^{40}$ | Refraktion<br>$n_D^{40}$ | Mol.-<br>Gewicht |
|----------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------------|------------------|
|                      | Konju-Triene               | Konju-Diene |         |                      |                          |                  |
| 0                    | $c_0^* = 4,08$             | 0,86        | 17,6    | 0,8540               | 1,4412                   | 390              |
| 1                    | 3,16                       | 0,89        | 17,4    | 0,8546               | 1,4405                   | —                |
| 2                    | 2,57                       | 0,91        | 16,8    | 0,8556               | 1,4404                   | —                |
| 3                    | 2,04                       | 1,07        | 16,8    | 0,8558               | 1,4405                   | —                |
| 4                    | 1,70                       | 1,09        | 16,3    | 0,8560               | 1,4406                   | —                |
| 6                    | 1,35                       | 0,95        | 16,0    | 0,8565               | 1,4408                   | —                |
| 8                    | 1,25                       | 0,67        | 15,8    | 0,8570               | 1,4410                   | 480              |

3. Kochung. Etwa 18 g  $\beta$ -Elaeostearinsäure in 80 g Methylstearat; 250°C.

| Kochdauer<br>(Stdn.) | Konzentration $c$ (Gew.-%) |             | Jodzahl | Dichte<br>$d_D^{40}$ | Refraktion<br>$n_D^{40}$ |
|----------------------|----------------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------------|
|                      | Konju-Triene               | Konju-Diene |         |                      |                          |
| 0                    | $c_0^* = 6,45$             | 0,32        | 13,2    | 0,8564               | 1,4420                   |
| 1                    | 4,17                       | 0,85        | 13,0    | 0,8570               | 1,4422                   |
| 2                    | 3,55                       | 0,92        | 13,0    | 0,8575               | 1,4423                   |
| 3                    | 3,02                       | 0,97        | 12,8    | 0,8578               | 1,4426                   |
| 4                    | 2,57                       | 1,00        | 12,8    | 0,8580               | 1,4428                   |
| 6                    | 1,86                       | 1,07        | 12,8    | 0,8583               | 1,4428                   |
| 8                    | 1,48                       | 1,06        | 12,8    | 0,8585               | 1,4428                   |

\* Als Anfangskonzentration  $c_0$  wird der Gehalt (Gew.-%) der jeweils 1. Probe bezeichnet, die nach Erreichen der Reaktionstemperatur dem Substrat entnommen wurde.

4. Kochung. Etwa 25 g  $\beta$ -Elaeostearinsäuremethylester in 100 g Methylstearat; 250°C.

| Kochdauer<br>(Std.) | Konzentration <i>c</i> (Gew.-%) |             | Jodzahl | Dichte<br>$n_D^{40}$ | Refraktion<br>$n_D^{40}$ | Mol.-Gewicht |      |
|---------------------|---------------------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------------|--------------|------|
|                     | Konju-Triene                    | Konju-Diene |         |                      |                          | ber.**       | gef. |
| 0                   | $c_0^* = 20,0$                  | 1,15        | 43,3    | 0,8618               | 1,4514                   | 298          | 286  |
| 1                   | 12,9                            | 3,26        | 42,1    | 0,8659               | 1,4501                   | —            | —    |
| 2                   | 8,3                             | 3,45        | 41,1    | 0,8666               | 1,4496                   | 333          | 345  |
| 4                   | 5,75                            | 3,61        | 40,7    | 0,8685               | 1,4491                   | 338          | 330  |
| 6                   | 4,5                             | 3,31        | 40,5    | 0,8694               | 1,4487                   | —            | —    |
| 8                   | 3,6                             | 3,00        | 40,2    | 0,8701               | 1,4487                   | 345          | 358  |
| 10                  | 2,95                            | 2,95        | 40,0    | 0,8706               | 1,4487                   | 348          | 340  |
| 12                  | 2,45                            | 2,92        | 39,9    | 0,8710               | 1,4488                   | 350          | 367  |

5. Kochung. Etwa 13 g  $\beta$ -Elaeostearinsäuremethylester in 100 g Methylstearat; 250°C.

| Kochdauer<br>(Std.) | Konzentration <i>c</i> (Gew.-%) |             | Jodzahl | Dichte<br>$d_4^{40}$ | Refraktion<br>$n_D^{40}$ | Mol.-Gewicht |      |
|---------------------|---------------------------------|-------------|---------|----------------------|--------------------------|--------------|------|
|                     | Konju-Triene                    | Konju-Diene |         |                      |                          | ber.**       | gef. |
| 0                   | $c_0^* = 8,3$                   | 0,46        | 17,5    | 0,8542               | 1,4424                   | 392          |      |
| 1                   | 6,6                             | 0,94        | 17,1    | 0,8553               | 1,4419                   | —            |      |
| 2                   | 5,25                            | 1,24        | 17,0    | 0,8559               | 1,4418                   | —            |      |
| 4                   | 3,8                             | 1,15        | 16,9    | 0,8565               | 1,4416                   | 320          |      |
| 6                   | 3,0                             | 1,07        | 16,8    | 0,8569               | 1,4416                   | —            |      |
| 8                   | 2,45                            | 1,05        | 16,5    | 0,8572               | 1,4417                   | —            |      |
| 10                  | 2,04                            | 1,14        | 16,3    | 0,8575               | 1,4417                   | —            |      |
| 12                  | 1,72                            | 1,10        | 16,0    | 0,8577               | 1,4418                   | 340          |      |

Kochtemperatur gesenkt. Bei 250°C — 2. Kochung — tritt dieses Zwischenmaximum kaum noch in Erscheinung (Abb. 4). Die folgenden Kochungen wurden deshalb bei 250°C durchgeführt.

#### Hauptversuche mit $\beta$ -Elaeostearinsäure(methylester).

Zur 3. Kochung wurde  $\beta$ -ES, bei der 4. und 5. Kochung  $\beta$ -EE verwendet, um feststellen zu können, ob ein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der freien Säure und ihres Esters besteht. Die Kochungen verliefen einander sehr ähnlich; die Vorgänge werden an Hand der Ergebnisse der 4. Kochung — mit der höchsten Konzentration an reaktionsfähiger Substanz — diskutiert (Abb. 5).

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der chromatographischen Trennung der Endprodukte dieser Kochung wiedergegeben.

\*\* Berechnet auf Grund der Annahme, daß durch Abreagieren der Konju-Triene Dimere gebildet werden.

Tabelle 2. Chromatogramm des Endproduktes der 4. Kochung. 5 ml Probe, gelöst in 50 ml Leichtbenzin, entwickelt mit 250 ml Leichtbenzin; Länge der Kolonne 33 cm.

| Schicht | Schicht-dicke (cm) | Fluoreszenz-farbe | Mol.-Gewicht | Jodzahl | Gehalt (Gew.-%) an |              |
|---------|--------------------|-------------------|--------------|---------|--------------------|--------------|
|         |                    |                   |              |         | Konju-Trienen      | Konju-Dienen |
| I       | 1                  | lila              |              |         |                    |              |
| II      | 2                  | gelb              |              |         |                    |              |
| III     | 8                  | rotviolett        | 310          | 164     | 70,0               | 23,0         |
| IV      | 20                 | rotbraun          | 530          | 150     | 1,9                | —            |
|         |                    |                   | 286          | 38      | —                  | 0,8          |

Die Eluate der Schichten I und II wurden wegen der geringen Substanzmengen gemeinsam untersucht. Das Spektrogramm zeigte, daß das Eluat zum größten Teil aus nicht umgesetztem  $\beta$ -EE bestand.

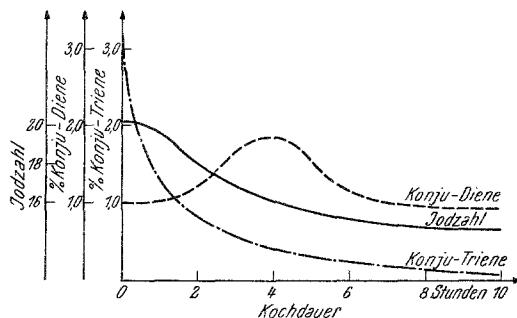


Abb. 3. Reaktionsverlauf der 1. Kochung (285° C).

Das Eluat der Schicht III, ein hellgelbes Öl von auffallend hoher Viskosität, enthielt dimeres Reaktionsprodukt, wie an Hand des hohen Molekulargewichtes und der Jodzahl zu ersehen ist, außerdem aber noch Methylstearat, und zwar etwa 15%, wie aus Jodzahl und Molekulargewicht berechnet werden kann. Aufschlußreich ist der hohe Gehalt an Konju-Dienen: Wie in Abb. 2 dargestellt, können zwei Moleküle  $\beta$ -EE nach zwei Arten miteinander reagieren:

a) Eines der beiden Moleküle beteiligt sich mit einer, und zwar mit einer *endständigen* Doppelbindung. Aus diesem Molekül entsteht ein RLE mit konj. Doppelbindungen. Aus der UV-Adsorption ergibt sich für das Eluat der Schicht III ein Gehalt von 23 Gew.-% Konju-Dienen — also Fettsäureketten mit 2 konjugierten Doppelbindungen —, die offenbar in Form von Konju-RLE vorliegen. In dem dimeren Produkt kann nur einer der beiden RLE konj. Doppelbindungen enthalten. Daraus folgt, daß 46% des Eluats aus dimerem Reaktionsprodukt bestehen, das durch diese Reaktion entstanden ist.

b) Eines der  $\beta$ -EE-Moleküle beteiligt sich mit der *mittelständigen* Doppelbindung an der Reaktion, wodurch RLE mit isolierten Doppelbindungen gebildet wird.

Es gibt doppelt so viele Möglichkeiten für die Reaktion nach a, weil die Zahl der endständigen Doppelbindungen zweimal so groß ist als die der mittelständigen. Tatsächlich verlaufen aber beide Reaktionen — wie sich aus

46% RLE mit konj. Doppelbindungen ergibt — etwa im gleichen Ausmaß.

Bei dieser Kochung fällt — wie Abb. 5 zeigt — die Periode des steilen Abfalles der Konzentration der Konju-Triene zusammen mit der Zunahme

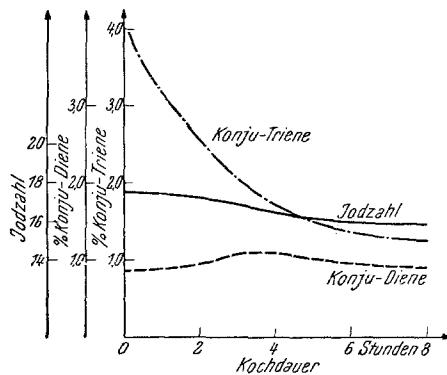


Abb. 4. Reaktionsverlauf der 2. Kochung (250°C).

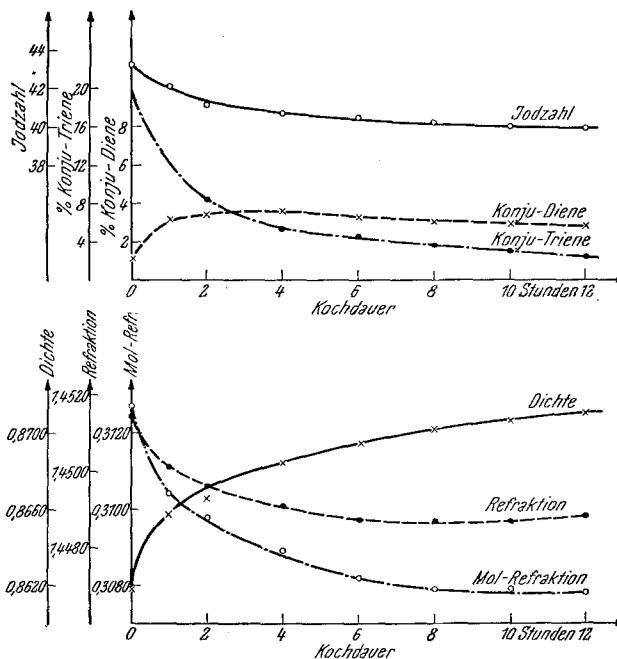


Abb. 5. Reaktionsverlauf der 4. Kochung (250°C).

der Konju-Diene. Dieses zeitliche Zusammenfallen spricht dafür, daß die Konju-Diene nicht durch Isomerisierung, sondern durch Reaktion a entstehen. Die Schicht IV enthielt zum größten Teile Methylstearat.

Ein trimeres Produkt konnte nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig wurde ein bicyclisches Produkt (vgl. Abb. 6) gefunden, wie es unter anderem *Bradley* und Mitarbeiter<sup>5, 6</sup> bei der Kochung von Holzölfettsäureestern erhalten hatten.

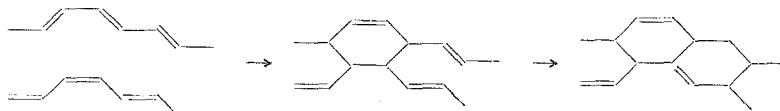


Abb. 6. Die Bildung bicyclischer Reaktionsprodukte.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes: Durch die Kochung entsteht vorwiegend dimeres Reaktionsprodukt. Die Jodzahl zeigt, daß jede Fettsäurekette noch zwei Doppelbindungen enthält. Da ein Teil

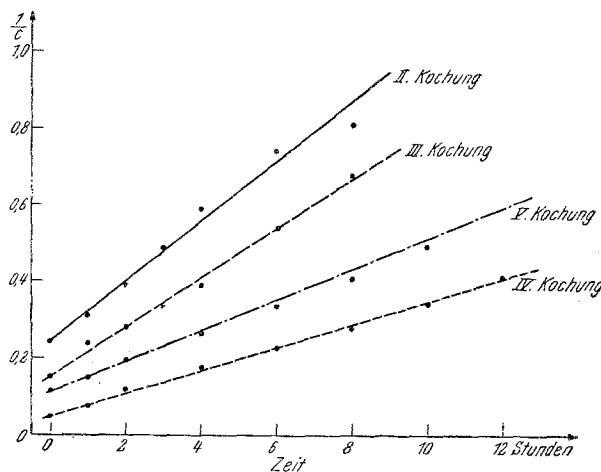


Abb. 7. Die Kinetik der *Diels-Alder*-Reaktion von  $\beta$ -Elaeostearinsäure. ( $1/c$  gegen  $t$ ,  $c$  in Gew.-%.)

der Doppelbindungen in konjugierter Form vorliegt, hat  $\beta$ -EE nach beiden der diskutierten Reaktionsmöglichkeiten reagiert. Aus dem Fehlen eines trimeren Produktes folgt, daß das Ausmaß der Nebenreaktionen zwischen  $\beta$ -EE und den Dimeren gering ist, was sich auch aus der nur geringen Abnahme der Jodzahl im Verlaufe der Kochungen ergibt.

#### Reaktionsgeschwindigkeit der *Diels-Alder*-Reaktion.

Die kinetische Auswertung der Versuchsdaten erlaubt es, die Ordnung der Ringschlußreaktion zwischen 2 Molekülen  $\beta$ -EE und den Geschwindigkeitskoeffizienten zu ermitteln. Legt man das Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung

$$-\frac{dc}{dt} = k c^2$$

Tabelle 3. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

| Reaktionszeit<br>(Min.) | Konzentration<br>der Triene = $c$<br>(Gew.-%) | $\frac{1}{c}$ | $k = \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$ |
|-------------------------|---|---------------|--|
|-------------------------|---|---------------|--|

## 3. Kochung.

|     |      |       |                      |
|-----|------|-------|----------------------|
| 0   | 6,45 | 0,155 |                      |
| 60  | 4,17 | 0,240 | $1,42 \cdot 10^{-3}$ |
| 120 | 3,55 | 0,282 | 1,06                 |
| 180 | 3,02 | 0,331 | 0,98                 |
| 240 | 2,57 | 0,389 | 0,98                 |
| 360 | 1,86 | 0,538 | 1,06                 |
| 480 | 1,48 | 0,676 | 1,08                 |

Mittelwert:  $1,10 \cdot 10^{-3}$ 

## 4. Kochung.

|     |      |       |                      |
|-----|------|-------|----------------------|
| 0   | 20,0 | 0,050 |                      |
| 60  | 12,9 | 0,078 | $0,47 \cdot 10^{-3}$ |
| 120 | 8,3  | 0,120 | 0,58                 |
| 240 | 5,75 | 0,174 | 0,52                 |
| 360 | 4,5  | 0,222 | 0,48                 |
| 480 | 3,6  | 0,278 | 0,47                 |
| 600 | 2,95 | 0,339 | 0,48                 |
| 720 | 2,45 | 0,408 | 0,50                 |

Mittelwert:  $0,50 \cdot 10^{-3}$ 

## 5. Kochung.

|     |      |       |                      |
|-----|------|-------|----------------------|
| 0   | 8,3  | 0,120 |                      |
| 60  | 6,6  | 0,152 | $0,53 \cdot 10^{-3}$ |
| 120 | 5,25 | 0,191 | 0,59                 |
| 240 | 3,8  | 0,263 | 0,59                 |
| 360 | 3,0  | 0,333 | 0,59                 |
| 480 | 2,45 | 0,408 | 0,60                 |
| 600 | 2,04 | 0,491 | 0,62                 |
| 720 | 1,72 | 0,582 | 0,64                 |

Mittelwert:  $0,60 \cdot 10^{-3}$ 

zugrunde und setzt für  $c$  die spektrographisch bestimmten Werte der Konzentration von  $\beta$ -EE, dann erhält man, wie Tabelle 3 und Abb. 7 zeigen, innerhalb eines Versuches gangfreie Werte. Die Übereinstimmung zwischen den vergleichbaren Versuchen 4 und 5 ist hinreichend.

Wie sich aus dem gegenüber Versuch 4 und 5 annähernd doppelt so großen Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der 3. Kochung ergibt, reagiert freie  $\beta$ -ES wesentlich schneller als ihr Methylester.