

Table 7

Activation Energy of Thermal Decomposition

Sample	Location of double bond relative to acetoxy group	Activation energy [kcal/mole]
Methyl acetylricinolate	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{AcO} \end{array}$	44.55
Methyl ester mixture of vicinally unsaturated acetoxyoctadecenoates	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{AcO} \end{array}$	27.81
Methyl ester mixture of vicinally unsaturated acetoxyoctadecadienoates	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH}_2\text{---CH=CH---CH---CH}_2\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{AcO} \qquad \qquad \qquad \text{AcO} \end{array}$	23.33

that the elimination of the acetoxy group given in Table 6 has arisen exclusively from the conjugated components comprising 38.8% of the original acetoxyoctadecadienoate mixture, the rate constant $k \times 10^4$ for the thermal decomposition of the vicinally conjugated acetoxyoctadecadienoate mixture can be calculated as 6.4 at 120°C, 15.5 at 130°C and 35.0 at 140°C. From these values, the activation energy for the vicinally conjugated acetoxyoctadecadienoate mixture can be estimated as 22.99 kcal/mole.

Remarkable differences in the rate constant and activation energy for the three samples are interpreted as being due to the difference of the location of the ethenoid bond with respect to the acetoxy-substituted carbon. Acetylricinolate has a double bond at a β -carbon relative to the acetoxy-substituted carbon. The methyl ester mixture of acetoxyoctadecadienoates has two double bonds of which at least one is located at α -carbon relative to the acetoxy-substituted carbon and 38.8% of two double bonds form a conjugated diene system at α -carbon relative to the acetoxy-substituted carbon. It is generally accepted that the thermal decomposition of

acetoxy-esters arises from the breaking of the carbon-oxygen bond (deacetoxylation) and the breaking of α -carbon-hydrogen bond. When a double bond is located at α -carbon, as is the case with the acetoxyoctadecenoate mixture, its electron-donating effect tends to weaken the carbon-oxygen bond and increase the rate of deacetoxylation. Such effect is expected to be more marked when a conjugated diene system is located adjacent to the acetoxy-substituted carbon, as is the case with the acetoxyoctadecadienoate mixture. On the other hand, when the double bond is located at β -carbon, as is the case with acetylricinolate, the electron-donating effect is intercepted by the intermediate methylene group. Accordingly, the activation energy for acetylricinolate does not differ much from the values of activation energy reported for saturated acetates, namely 46.3 kcal/mole for isopropyl acetate¹³, 40.5 kcal/mole for tert.-butyl acetate¹⁴, and 48.0 kcal/mole for ethyl acetate¹⁵.

¹³ E. U. Emovon and A. Maccoll, J. chem. Soc. [London] 335 [1962].

¹⁴ C. E. Rudy and P. Fugassi, J. physic. Chem. 52, 357 [1948].

¹⁵ A. T. Blades, Canad. J. Chem. 32, 366 [1954].

Umsetzung langkettiger Epoxide mit Schwefelwasserstoff*

Von Dr. W. Umbach, Dr. R. Mehren und Dr. W. Stein

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Henkel & Cie GmbH, Düsseldorf

Es wird über die durch Basen katalysierte Reaktion langkettiger end- und innenständiger Epoxide mit Schwefelwasserstoff zur Gewinnung von Hydroxyalkylmercaptanen und/oder Bis-(hydroxyalkyl)-sulfiden berichtet. Nach einer eingehenden Erläuterung des Einflusses der Faktoren Temperatur, Druck, Lösungsmittel sowie Art und Konzentration des Katalysators auf die Produktzusammensetzung werden die Eigenschaften und Umsetzungsmöglichkeiten der bisher unbekanntenen Reaktionsprodukte aufgezeigt.

Reaction of Long-Chain Epoxides with Hydrogen Sulfide

Base catalyzed reactions of hydrogen sulfide with long-chain terminal or internal epoxides for the preparation of hydroxyalkyl mercaptans and/or bis-(hydroxyalkyl)-sulfides are reported. After a thorough explanation of the influence of temperature, pressure, solvent as well as nature and concentration of catalyst on the composition of the product, the properties and further scopes for the conversion to hitherto unknown products of reaction are dealt with.

* Vortrag anlässlich des DGF-Kongresses in Münster/Westf. am 7. Oktober 1968; Vortragender: Dr. R. Mehren.

Réaction des époxydes à longue chaîne avec de l'hydrogène sulfuré

On rend compte de la réaction, catalysée par des bases, des époxydes à longue chaîne terminaux et non terminaux avec l'hydrogène sulfuré, pour l'obtention d'hydroxyalcoylmercaptans et/ou de bis(hydroxyalcoyl)sulfures. Après un commentaire détaillé de l'influence des facteurs température, pression, solvant, genre et concentration du catalyseur sur la composition du produit, on montre les propriétés et les possibilités de conversion des produits de réaction, inconnus jusqu'ici.

Реакция длинноцепных эпоксилов с сероводородом.

Приводятся данные о катализированной щелочами реакции длинноцепных, концевых и внутренних эпоксилов с сероводородом с целью получения оксикарбонилмерcaptанов и/или ди-(оксикарбонил)-сульфидов. После детального обсуждения влияния температуры, давления, растворителя, рода и концентрации катализатора на состав продуктов авторы приводят данные о свойствах и возможных реакциях неизвестных еще продуктов реакции.

Die Reaktion von Epoxiden mit zahlreichen nucleophilen Agenzien, wie z. B. Wasser, Alkoholen, Mercaptanen, Ammoniak und Aminen, ist sowohl von der synthetischen als auch von der mechanistischen Seite her eingehend untersucht worden. Bei der Durchsicht der Literatur stellt man indessen fest, daß über die Addition von Schwefelwasserstoff an Epoxide nur relativ wenige Veröffentlichungen vorliegen. Diese seit 1933 bekannte Methode zur Synthese von Hydroxyalkylmercaptanen blieb auf die Umsetzung der sehr reaktiven kurzkettigen Epoxide, vor allem Äthylenoxid, beschränkt. Die Verwendung end- und innenständiger, langkettiger Epoxide war zu Beginn unserer Untersuchungen nicht beschrieben. Erst kürzlich berichteten *M. W. Roomi* und Mitarbb.¹ über die Umsetzung von Ölsäureepoxid mit stöchiometrischen Mengen Kaliumhydrogensulfid zu einem Produktgemisch, dessen Zusammensetzung zum Teil ungeklärt blieb.

Alle bisher technisch verwertbaren Verfahren sind durch Umsetzung kurzkettiger Epoxide mit Schwefelwasserstoff in meist großem Überschuß sowie durch Bildung von mindestens zwei verschiedenen Reaktionsprodukten, deren Auftrennung relativ aufwendig ist, gekennzeichnet. Unsere Aufgabe bestand darin, in einem wirtschaftlich vertretbaren Aufwand langkettige Epoxide, die auf Grund der sich anbahnenden günstigen Entwicklung der α -Olefin-Chemie in zunehmendem Maße als Rohstoffe in der chemischen Industrie Bedeutung erlangen, mit Schwefelwasserstoff in nahezu stöchiometrischem Verhältnis zu einheitlichen, schwefelhaltigen Produkten umzusetzen.

Die Öffnung des Epoxidringes durch ein nucleophiles Teilchen anionischen Charakters — in diesem Fall des Hydrogensulfid-Anions — wird generell als bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2) angesehen. Dabei kann, wie aus Formelschema 1 ersichtlich, die Spaltung in zwei verschiedene Richtungen verlaufen. Welches der beiden möglichen Isomeren A und B bei Vorliegen eines unsymmetrischen Epoxids vorwiegend oder ausschließlich gebildet wird, läßt sich über die Art der Aktivierung der Reaktion (basische oder saure Katalyse) und über die Art der Substituenten, die im Formelschema durch R und R' symbolisiert sind, steuern, sofern R' z. B. Wasserstoff ist. Die primär gebildeten Hydroxyalkylmercaptane (Isomere A und B) sind als nucleophile Agenzien wiederum befähigt, mit noch vorhandenem n-Alkenoxid in einem zweiten Reaktionsschritt zu drei isomeren Hydroxyalkylsulfiden (Isomere C, D und E) abzureagieren. Weiterhin sind theoretisch Äther mit primären und sekundären Mercaptogruppen ableitbar, die jedoch auf Grund der geringeren Nucleophilie des Alkoholations gegenüber dem Mercaptidion kaum zu erwarten sind.

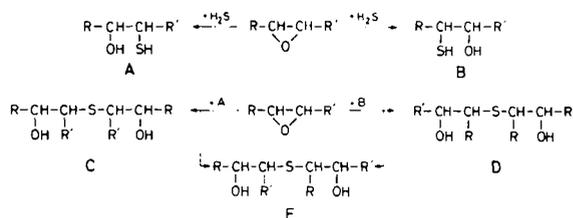
Für unsere systematischen Untersuchungen unter basisch katalysierten Bedingungen wählten wir vom Typ des langkettigen Epoxids mit terminaler Ringgruppierung n-Dodecenoxid-(1.2) (im Formelschema R = Decyl und R' = Wasserstoff).

Das NMR-Spektrum des von uns erhaltenen Hydroxydodecylmercaptans zeigt Signale bei $\delta = 2.5$ ppm und $\delta = 3.6$ ppm, die unter Berücksichtigung des Aufspaltungsbildes und des Intensitätsverhältnisses den Grup-

pierungen $\text{CH}_2\text{-SH}$ und CH-OH im Molekül zuzuordnen sind. Somit kommt dem Hydroxydodecylmercaptan die im Formelschema 1 angegebene Struktur A zu, d. h. unter basischen Bedingungen greift das Anion am weniger substituierten, primären Kohlenstoffatom an, und es bildet sich 1-Mercapto-2-hydroxy-dodecan. Diese Aussage gilt mit der bei derartigen NMR-Spektren gegebenen Genauigkeit (Fehlergrenze ca. 5%).

Von den drei möglichen isomeren Hydroxyalkylsulfiden ist somit die Struktur D auszuschließen. Im NMR-Spektrum des von uns isolierten Sulfids findet man für das Diacetat ein Signal bei $\delta = 4.9$ ppm, das auf Grund der Gruppierung CH-O-C-CH_3 erscheint. Da nur sekun-

däre OH-Funktionen im Molekül vorliegen, muß es sich um das im Formelschema 1 aufgezeichnete Hydroxy-sulfid der Konstitution C handeln, dessen Bildung durch Angriff des 2-Hydroxydodecylmercaptan-(1)-Anions am primären Kohlenstoffatom des Epoxids erfolgt.



Formelschema 1. Ringöffnung unsymmetrischer Epoxide durch Schwefelwasserstoff und Hydroxyalkylmercaptane

Wir fanden, daß unter den von uns ermittelten Reaktionsbedingungen die Umsetzung entweder zum Hydroxymercaptan oder zum Hydroxy-sulfid lenkbar ist. Der Reaktionsablauf zu einem der beiden Produkte läßt sich insbesondere über die Temperatur und die Art des basischen Katalysators beeinflussen. Aber auch andere Faktoren, nämlich Katalysatorkonzentration, Druck sowie Art und Menge des evtl. zu verwendenden Lösungsmittels sind zu berücksichtigen. Im folgenden soll dieser Sachverhalt näher erläutert werden.

Einfluß des Katalysators

Tab. 1 zeigt die Ausbeute an 2-Hydroxydodecylmercaptan-(1) in Abhängigkeit von der Art des basischen Katalysators. In Anbetracht der niedrigen Reaktions-temperatur und der kurzen Reaktionszeiten liegen die Ausbeuten — mit einer Ausnahme — sehr hoch. Alle Versuche wurden mit 6.7 Gew.-% Katalysator durch-

Tabelle 1

Ausbeute an 2-Hydroxy-n-dodecylmercaptan-(1) in Abhängigkeit von der Katalysatorart

Katalysator	2-Hydroxy-n-dodecylmercaptan-(1) (Mol %)
Temperatur:	25° C
Reaktionszeit:	1.3 bis 2.0 Std.
Molverhältnis:	Epoxid : H ₂ S = 1 : 1
Lösungsmittel:	Methanol oder Äthanol (140 Gew.-%, bezogen auf einges. Epoxid)
Benzyltrimethylammoniumhydroxid	90
Ba(OH) ₂	87
Diäthylamin	87
NaHS	86
Natriumäthylat	42

¹ *M. W. Roomi, M. R. Subbaram u. K. T. Achaya*, Fette · Science · Anstrichmittel **69**, 778 [1967].

geführt. Diese relativ hohe Konzentration erwies sich bei der Reaktionstemperatur von 25° C als erforderlich. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, hat unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Verringerung der Katalysatorkonzentration eine Abnahme der Ausbeute an Hydroxydodecylmercaptan zur Folge.

Aus dem Verlauf der Isotherme II ist ersichtlich, daß auch mit sehr geringen Katalysatormengen hohe Ausbeuten an Hydroxydodecylmercaptan erreicht werden können, wenn die Reaktionstemperatur entsprechend erhöht wird. So gewinnt man, um einen Punkt der Kurve herauszunehmen, das Hydroxydodecylmercaptan in 82-%iger Ausbeute bei Anwendung von 0.5 Gew.-% Diäthylamin als Katalysator.

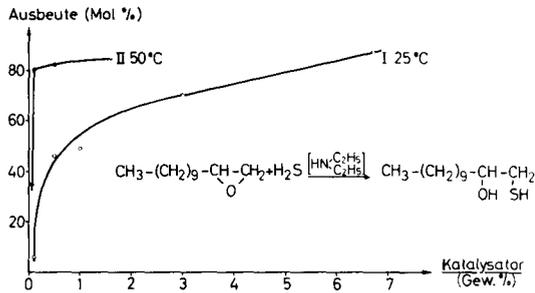


Abb. 1. Ausbeute an 2-Hydroxy-n-dodecylmercaptan-(1) in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration

Reaktionszeit: 1.3 bis 1.7 Std.
 Molverhältnis: Epoxid : H₂S = 1 : 1
 Lösungsmittel: CH₃OH (140 Gew.-%)

Bei Verwendung anderer Amine, wie n-Butylamin, Cyclohexylamin, Piperidin, Triäthylamin, Triäthylentetramin, stimmen die Ergebnisse mit denen des Diäthylamins überein. Davon abweichend wird in Gegenwart von Aminen mit großer Raumerfüllung (z. B. n-Octadecylamin) unter vergleichbaren Bedingungen vorwiegend Bis-(2-hydroxydodecyl)-sulfid gebildet.

Einfluß der Temperatur

Die Beziehungen zwischen Ausbeute bzw. Zusammensetzung des Endproduktes und Reaktionstemperatur gehen aus Abb. 2 hervor. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an Bis-(2-hydroxydodecyl)-sulfid kontinuierlich zu. Die Ausbeutekurve des Hydroxydodecylmercaptans besitzt ein Maximum. Eine weitere Temperaturerhöhung bedingt einen überraschend starken Abfall. Oberhalb dieser Maximaltemperatur — für diese Versuchsreihe bei etwa 50° C liegend — setzt sich demnach das primär gebildete Hydroxydodecylmercaptan mit vorhandenem n-Dodecenoxid-(1,2) bevorzugt zum entsprechenden Sulfid um.

Einfluß des Druckes

In engem Zusammenhang mit dem Molverhältnis Epoxid/Schwefelwasserstoff stehen Umsetzungen unter Druck. Diese erweisen sich in zweifacher Hinsicht als günstig: Mit steigendem molaren Überschuß an Schwefelwasserstoff wird die sonst bei höheren Reaktionstemperaturen auftretende Sulfidbildung zurückgedrängt. Weiterhin kann auf den Zusatz von Lösungsmitteln völlig verzichtet werden. So erhält man bei einem Molverhältnis von n-Dodecenoxid-(1,2) zu Schwefelwasser-

stoff = 1 : 3.8 78 % an Hydroxydodecylmercaptan, falls die Temperatur über 6 Std. bei 100° C gehalten und die Umsetzung durch 2 Gew.-% Natriumäthylat katalysiert wird. An dieser Stelle ist es angebracht, auf die Umsetzung innenständiger Epoxide mit Schwefelwasserstoff einzugehen. Im Vergleich zu endständigen Epoxiden

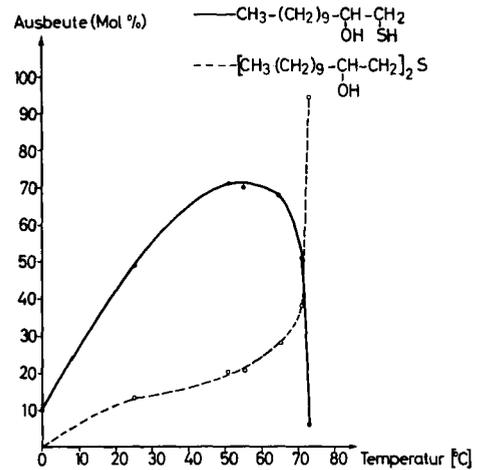


Abb. 2. Umsetzung von n-Dodecenoxid-(1,2) mit H₂S; Produktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur

Reaktionszeit: 1.8 Std.
 Molverhältnis: Epoxid : H₂S = 1 : 1
 Lösungsmittel: CH₃OH oder C₂H₅OH
 Katalysator: Diäthylamin (1 Gew.-%)

zeigt dieser Epoxidtyp auf Grund seiner geringeren Polarität eine verminderte Reaktionsbereitschaft. Dies kann dadurch ausgeglichen werden, daß man die Komponenten unter Druck zur Reaktion bringt. Als Modellsubstanz vom Typ des Epoxids mit innenständiger Ringgruppierung verwendeten wir n-Octenoxid-(2,3). 41 % an Hydroxyoctylmercaptan werden erhalten, wenn man bei einem Molverhältnis Epoxid zu Schwefelwasserstoff 1 : 4.4 während 6 Std. bei 150° C in Anwesenheit von 1 Gew.-% Natriumäthylat die Reaktion ablaufen läßt. Bei einer Arbeitsweise in polaren Lösungsmitteln, z. B. in Äthanol, steigt die Ausbeute auf 79 % an. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie läßt sich nachweisen, daß es sich bei dem Reaktionsprodukt um ein Isomerenmisch aus 2-Mercapto-3-hydroxy-octan und 2-Hydroxy-3-mercapto-octan handelt. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses ist aus dem NMR-Spektrum nicht möglich.

Einfluß des Lösungsmittels

Zur Herstellung von Bis-(2-hydroxyalkyl)-sulfiden sind Lösungsmittel vollkommen entbehrlich. Soll dagegen die Reaktion in möglichst hohem Umsatz zum Hydroxyalkylmercaptan ablaufen, so ist es vorteilhaft, polare protonische Lösungsmittel, wie kurzkettige ein- oder mehrwertige Alkohole, zu verwenden — sofern man unter Normaldruck arbeitet. Bei annähernd gleichen Gewichtsverhältnissen von Lösungsmittel zu Epoxid werden die günstigsten Ausbeuten erreicht. Nach unseren Beobachtungen tritt eine Umsetzung des Lösungsmittels mit dem Epoxid unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht ein.

Im folgenden wird auf die Reaktionsprodukte hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Reaktionen näher eingegangen.

2-Hydroxyalkylmercaptane

In Tab. 2 sind die von uns erstmals synthetisierten, bei Raumtemperatur durchaus beständigen langkettigen Hydroxyalkylmercaptane zusammengefaßt. Es handelt sich um nahezu geruchlose, zum größten Teil kristalline farblose Substanzen. Sie zeigen die charakteristischen Reaktionen der Mercaptane (z. B. Salzbildung). Im IR-Spektrum sind vier deutliche Absorptionsbanden zu erkennen; die bei 2.95 μ und 9.3 μ bis 9.5 μ liegenden sind der OH-Bindung, die bei 3.4 μ und 6.8 μ der CH-Bindung zuzuordnen. Die C-S und S-H Valenzschwingungen sind, wie bei allen Mercaptanen, äußerst schwach und nur angedeutet.

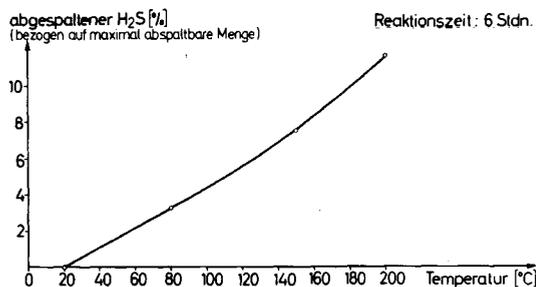


Abb. 3. Thermische Stabilität von 2-Hydroxy-n-dodecylmercaptan-(1)

Zur Prüfung ihrer Stabilität wurde das Hydroxydodecylmercaptan einer thermischen Behandlung unterworfen. In Abb. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Im Rahmen von Arbeiten über die Synthese höhermolekularer aliphatischer Sulfonsäuren versuchten *F. Püschel* und *C. Kaiser*², langkettige 2-Hydroxyalkylmercaptane-(1) nach aufwendigen Methoden — durch Umsetzung von Halogenhydrinen mit Natriumhydrogen-

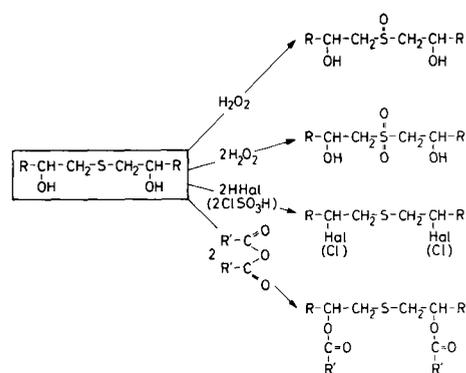
² Chem. Ber. 97, 2903 [1964].

sulfid oder über die S-Benzylisothiuronium-Verbindungen — darzustellen. Auf Grund negativer Versuchsergebnisse hielten *F. Püschel* und *C. Kaiser* die Hydroxyalkylmercaptane größerer Kettenlängen für sehr instabil.

Die langkettigen Hydroxyalkylmercaptane bzw. deren Gemische mit unterschiedlicher Kettenlänge erweisen sich als gute Ausgangsmaterialien für systematische Untersuchungen auf dem Gebiet der Tensid- und Schmiermittelchemie.

Bis-(2-hydroxyalkyl)-sulfide

Die von uns erstmals dargestellten langkettigen Bis-(2-hydroxy-n-alkyl)-sulfide sind nunmehr über zwei Synthesewege leicht zugänglich. Entweder führt man die Addition von Schwefelwasserstoff an langkettige Epoxide nach einem Einstufenverfahren bei höheren Temperaturen (z. B. unter katalytischer Wirkung von Alkali-alkoholaten zwischen 50° und 100° C) durch oder man setzt langkettige Epoxide mit langkettigen Hydroxyalkylmercaptanen um.



Formelschema 2. Umsetzungen von Bis-(2-hydroxy-n-alkyl-1)-sulfiden

Tabelle 2

Kenndaten einiger Hydroxy-n-alkylmercaptane

Substanz	Sdp. [° C/mm Hg] Schmp. [° C]	OHZ (OH- u. SH-)	% C	Analyse		
				% H	% S	
1-Mercapto-2-hydroxy-n-octan	76/0.05	ber. 691.4	ber. 59.20	11.18	19.76	
		gef. 685.7	gef. 59.65	11.31	19.19	
1-Mercapto-2-hydroxy-n-dodecan	112—113/0.01 26—27	ber. 513.6	ber. 65.99	12.00	14.68	
		gef. 506.0	gef. 65.95	12.25	14.55	
1-Mercapto-2-hydroxy-n-octadecan	56—58	ber. 370.9	ber. 71.45	12.66	10.60	
		gef. 360.8	gef. 71.46	13.00	10.35	

Tabelle 3

Kenndaten einiger Bis-(hydroxy-n-alkyl)-sulfide

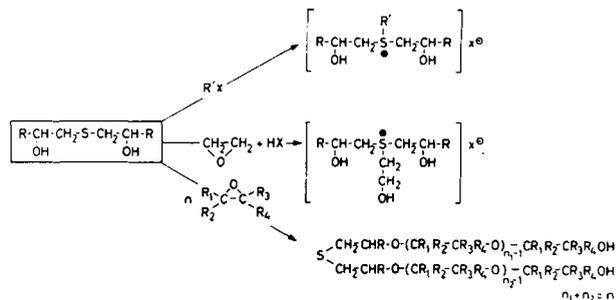
Substanz	Schmp. [° C]	OHZ	Analyse		
			% C	% H	% S
Bis-(2-hydroxy-n-dodecyl-1)-sulfid	82 — 83	ber. 278.6	ber. 71.58	12.51	7.96
		gef. 279.4	gef. 71.56	12.70	7.90
Bis-(2-hydroxy-n-octadecyl-1)-sulfid	83 — 85	ber. 196.5	ber. 75.72	13.06	5.62
		gef. 196.1	gef. 76.03	13.59	5.55
Bis-(2-hydroxy-n-eicosyl-1)-sulfid	84 — 87	ber. 178.9	ber. 76.61	13.18	5.11
		gef. 160.4	gef. 76.13	13.37	5.29

Einige der vorwiegend kristallinen, beständigen Sulfide sind in Tab. 3 mit ihren charakteristischen Daten aufgeführt. Die IR-Spektren zeigen neben den CH-Frequenzen bei 3.4 μ und 6.75 μ die bekannten Absorptionsbanden der OH-Bindung bei 2.95 μ und 9.15 μ bis 9.25 μ .

Durch ihre Polyfunktionalität sind die langkettigen Bis-(2-hydroxy-n-alkyl)-sulfide wertvolle Ausgangsmaterialien für zahlreiche Synthesen. In einer schematischen Übersicht bringen die Formelschemata 2 und 3 die wichtigsten Reaktionen. Einige der Folgeprodukte können als Netz- und Dispergiermittel auf dem Wasch- und Textilhilfsmittelsektor und als Weichmacher bei der Kunststoffverarbeitung eingesetzt werden.

Unsere Untersuchungen zur Addition von Schwefelwasserstoff an Epoxide mit 7 und mehr Kohlenstoffatomen in Gegenwart anorganischer oder organischer Basen haben ergeben, daß die Umsetzung entscheidend über die Basizität des Katalysators und die Reaktions-

temperatur zu beeinflussen ist. Somit ist durch geeignete Kombination dieser und anderer die Reaktion beeinflussender Faktoren die Möglichkeit gegeben, als Reak-



Formelschema 3. Umsetzungen von Bis-(2-hydroxy-n-alkyl)-1-sulfiden

tionsprodukte entweder langkettige Hydroxyalkylmercaptane oder langkettige Bis-(hydroxyalkyl)-sulfide zu erhalten.

Fat Metabolism in γ -Irradiated Groundnut in Relation to Other Metabolic Products: Part I

By Dr. G. M. Patel, Dr. K. C. Patel and Dr. R. D. Patel

Department of Chemistry, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar, Gujarat State, India

The fat metabolism of a special variety of groundnut, exposed to 10–120 kr dosage levels of γ -rays and germinated for 0, 1, 3, 6, 12 and 20 days in sterile media, has been reported. Irradiation of the seeds has little effect on their neutral oil content during the initial period of germination, during which the free fatty acids and carbohydrates supply the energy of respiration. Free fatty acids do not accumulate throughout germination. Irradiation affects the rate of utilization of neutral oil, whose active metabolism occurs after the sixth day in the control seeds and seeds exposed to 10–50 kr of γ -rays. Interconversion of fatty acids occurs right from the beginning of germination, whereby the amount of linoleic acid in groundnut increases during the early stage. The linoleic acid initiated the metabolism, indicating the preferential mode of fatty acid utilization.

Fettstoffwechsel in γ -bestrahlten Erdnüssen im Vergleich zum Metabolismus anderer Stoffe

Es wird über den Fettstoffwechsel einer speziellen Sorte von Erdnüssen berichtet, die nach γ -Bestrahlung (Dosis 10 bis 120 kr) 0, 1, 3, 6, 12 bzw. 20 Tage in sterilem Medium zum Keimen gebracht wurde. Die Bestrahlung hat nur einen geringen Einfluß auf den Neutralölgehalt während der Anfangsperiode des Keimens, in der die freien Fettsäuren und Kohlenhydrate die Atmungsenergie liefern. Während der gesamten Keimzeit findet keine Anhäufung von freien Fettsäuren statt. Die Bestrahlung beeinflusst die Verbrauchsrate des Neutralöles, dessen aktiver Stoffwechsel bei Kontrollsaaten und Saaten, die einer γ -Strahlung von 10 bis 50 kr ausgesetzt wurden, erst am 6. Tag nach der Keimung beginnt. Die bereits zu Beginn der Keimung eintretende gegenseitige Umwandlung der Fettsäuren, wobei in Erdnüssen der Gehalt an Linolsäure in der Anfangsperiode zunimmt, weist auf den dynamischen Zustand der Triglyceride hin. Der Metabolismus wird durch die Linolsäure ausgelöst, ein Hinweis auf den bevorzugten Verbrauch der Fettsäuren.

Métabolisme lipidique dans des arachides irradiées- γ comparativement à celui des autres matières

On traite du métabolisme lipidique d'une sorte spéciale d'arachides qui, après irradiation- γ (dose 10–120 kr), a été amenée à germer pendant 0, 1, 3, 6, 12 ou 20 jours en milieu stérile. L'irradiation n'a qu'une faible influence sur la teneur en huile neutre pendant la période initiale de germination, dans laquelle les acides gras libres et les glucides fournissent l'énergie respiratoire. La quantité d'acides gras libres reste invariable au cours de la période totale de germination. L'irradiation affecte le taux de consommation d'huile neutre, dont le métabolisme actif, pour des graines ayant subi une irradiation- γ de 10 à 50 kr, ne commence que 6 jours après la germination. Intervenant dès le début de celle-ci, la conversion mutuelle des acides gras, avec augmentation de la teneur en acide linoléique dans la période initiale, témoigne de l'état dynamique des triglycérides. Le métabolisme est déclenché par l'acide linoléique, ce qui montre la consommation préférentielle des acides gras.

Обмен веществ в γ -облученном земляном орехе в сравнении с метаболизмом других веществ.

Обсуждается обмен веществ в специальном сорте земляных орехов, у которого 0,1,3,6,12 или 20 суток после γ -облучения дозами в 10–120 кр в стерильной среде вызывалось прорастание. Облучение лишь мало влияет на содержание нейтрального масла в начальный период прорастания, во время которого свободные жирные кислоты и углеводы поставляют энергию дыхания. Во время прорастания обогащения свободными жирными кислотами не наблюдается. Облучение влияет на потребление нейтрального масла, активный обмен которого у контрольных семян и семян, облученных 10–50 кр, начинается только на 6 сутки после начала прорастания. Уже с начала прорастания наблюдаемое взаимопревращение жирных кислот, при котором в земляном орехе в начальный период увеличивается содержание линолевой кислоты, указывает на динамическое состояние триглицеридов. Метаболизм инициируется линолевой кислотой, что указывает на преимущественное потребление жирных кислот.