

7160

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr.

14.2.1942.

Herrn

Dr. Nieburg

Dr. Schmiedel

} 3. R

Dr. G. Melan

Dr. B. Weiß

Nachweis und Konstitution verzweigter Säuren
aus den Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.

Zurück an
Eisenwerkzeugfabrik G.

St. 40
EA-7336
St. 40 7160

Nachweis und Konstitution verzweigter Säuren
aus den Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.

Übersicht

In früheren Arbeiten wurde bereits berichtet über den Gesamtgehalt und die mengenmäßige Verteilung geradkettiger und verzweigtkettiger Paraffinkarbonsäuren in den Seifenfettsäuren aus Fischer-Gatsch-Oxydationsprodukt, Riebeck-Paraffin- und T.T.H.-Paraffinoxidationsprodukt.

Unter den Paraffinkarbonsäuren spielen die verzweigtkettigen Säuren eine besondere Rolle, da sie einerseits beim biologischen Abbau der Fettsäuren zu nicht gewünschten Abbauprodukten führen, andererseits, besonders die niedriger molekularen Säuren, den Geruch der Seifen ungünstig beeinflussen.

Über die Konstitution dieser Fettsäuren ist bisher nichts bekannt geworden, trotzdem die Kenntnis derselben von Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden Fraktionen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren, in welchen nur Säuren mit 10, resp. 11 C-Atomen enthalten sind und in welchen die verzweigten Säuren angereichert sind, einem wiederholten Abbau unterworfen und so die Konstitution der darin enthaltenen verzweigtkettigen Säuren erschlossen.

Nach ausgedehnten Vorarbeiten, über die noch berichtet wird, wurde eine entsprechende Abbaumethode entwickelt und angewandt.

Es wurde gefunden:

- 1) In der Fraktion der Säuren mit 10 C-Atomen liegen neben der normalen Decansäure nur noch 2-Methyl- und 3-Methylnonansäure in geringen Mengen vor.
- 2) In der Fraktion der Säuren mit 11 C-Atomen konnten neben der normalen Undecansäure noch nachgewiesen werden:
2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyldecansäure. Neben diesen Säuren liegen in dem Gemisch noch weitere verzweigte Säuren vor. Diese konnten jedoch aus Mangel an Substanz nicht mehr in ihrer Konstitution aufgeklärt werden.

- 1) Mendel u. J. Coops, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 1939, S. 1133
- 2) Ber. 1666, Dr. G. Melan, B. Weiß, Über den Nachweis und Trennung vom Aldehyden und α -Methylketonen.

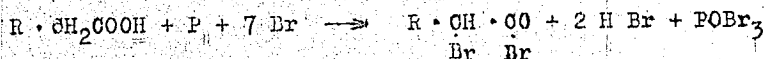
Mendel hat nur unverzweigte Säuren zur nächstniederen Säure abgebaut.

Wie aus der oben angegebenen Formelgleichung ersichtlich ist, erhält man aber nur dann eine Säure, wenn an dem sekundären Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome hängen. Befindet sich an demselben eine Alkylgruppe, so tritt eine weitere Oxydation beim Blasen mit Luft nicht ein und man erhält ein Keton, sofern letzteres nicht nach Orlöf reagiert. Nach hier ausgeführten Versuchen ist dies nicht der Fall.

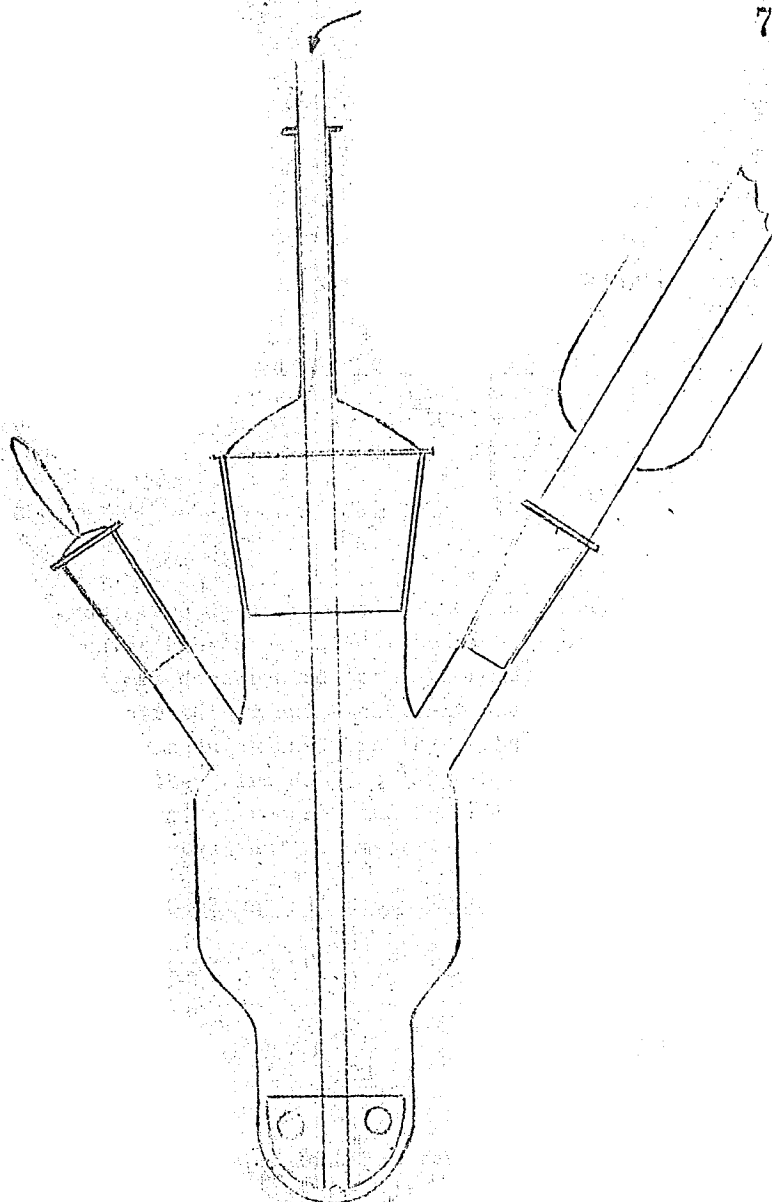
Damit ist der Weg gegeben, den Sitz einer Verzweigung in einer zu untersuchenden Säure einwandfrei zu bestimmen.

Tritt also im Verlaufe des wiederholten Abbaues einer Säure, der ja jedesmal nur ein Kohlenstoffatom entfernt, als Abbauprodukt ein Keton auf, so kann aus der Zahl, die besagt, wie oft der Abbau durchgeführt worden ist, ohne weiteres die Stellung der Verzweigung erschlossen werden. Liegen Gemische von verzweigt-kettigen Säuren vor, welche die Verzweigung an verschiedenen Stellen tragen, so bekommt man nacheinander verschiedene Ketone. Z.B. liegen zwei Säuren vor, deren eine die Verzweigung in 3- und die andere in 5-Stellung tragen, so bekommt man zum ersten Mal ein Keton nach zweimaligem Abbau; damit ist die 3-Stellung angezeigt, während das andere Keton erst nach 4-maliger Wiederholung des Abbaues auftritt. Die genaue Beschreibung der Durchführung des Abbaues ist im folgenden gegeben.

1. Herstellung des Bromesters.



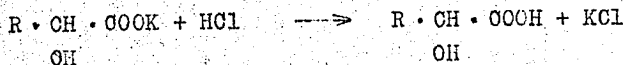
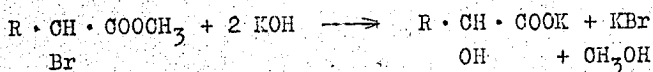
1 Mol der zu untersuchenden Säure und 1 Mol Phosphor werden in einer Schliffapparatur unter Rühren und Rückfluß auf 50° erwärmt und allmählich 4 Mol Brom (geringer Überschuß) zutropfen gelassen. Die Temperatur wird allmählich so erhöht, daß die Bromwasserstoffentwicklung gut wahrnehmbar wird. Dabei steigt die Temperatur bis 70°. Die Reaktion dauert für 40 g eingesetzte Säure etwa 6 - 7 Stunden.



Zur Überführung in den Bromester gießt man das Bromeinwirkungsprodukt von Phosphoroxybromid ab und läßt es langsam in Methanol einlaufen. Nach Stehen über Nacht wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, zunächst mit Bisulfitlösung und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

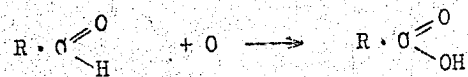
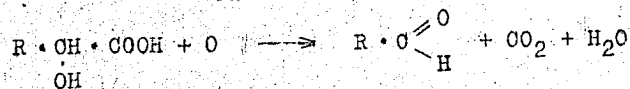
Zur Reinigung wird der Bromester im Vacuum destilliert. Ausbeute etwa 82 % der Theorie.

2. Herstellung der α -Oxysäure.



1 Mol des Bromesters wird mit etwas mehr als 2 Mol 10 %iger wäßriger Natronlauge unter Rühren bei Siedetemperatur 2 Stunden verseift. Nach Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung von etwaigem Unverseifbaren mit Petroläther ausgeschüttelt und aus der alkalischen Lösung die Oxysäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt. Die ätherische Lösung derselben wird dann so lange mit Wasser ausgeschüttelt bis sie neutral ist, getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute: 100 % bezogen auf Bromester.

3. Spaltung mit Bleitetraacetat.



a) die Apparatur.

Da es für das Gelingen der Reaktion von Bedeutung ist, daß das Reaktionsgemisch gut gerührt und gleichzeitig gut mit Luft durchperlt wird, wurde die in der Zeichnung angegebene Apparatur entwickelt.

Sie besteht aus einem walzenförmigen Gefäß mit einer Ausbuchtung in welche zwei Stutzen eingeführt sind. Der eine dient zum Einfüllen des Bleitetraacetates, während an dem anderen der Rückflußkühler angebracht ist. Durch den Hals des Gefäßes, welcher, wie die beiden Stutzen auch, mit Schliffverbindung versehen ist, führt ein Rührer, durch dessen hohle Achse vorgetrocknete Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Auf dem Kühler befindet sich ein Chlorcalciumrohr. Die ganze Apparatur befindet sich in einem Wasserbad, das auf 50 - 60° geheizt ist.

b) Ausführung der Spaltung.

In den trockenen Kolben werden pro 1 Mol. Oxyssäure etwa das Molekulargewicht Benzin (Sp. 60 - 70°) gegeben, auf 50 - 60° erhitzt und je 1/8 Mol. der Oxyssäure gemischt mit etwas mehr als 1/4 Mol. des Bleitetraacetates in Abständen von je einer Stunde eingetragen. Der nicht zu starke, vorgetrocknete Luftstrom wird von Anfang an in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Geringe Mengen Benzin werden durch den Luftstrom fortgeführt, es ist daher nötig, dieselben von Zeit zu Zeit zu ergänzen.

Nach dem Eintragen des gesamten Ansatzes wird noch etwa vier Stunden unter Rühren weiter erwärmt und hierauf das überschüssige Bleitetraacetat durch Zugabe von Glycol zerstört. Das bei der Reaktion sich bildende Bleiacetat scheidet sich als eine viskose Schicht unter dem Benzin ab.

Die Benzinlösung wird von der Schicht abgehoben und die Schicht nach Verdünnen mit Wasser mehrmals mit Benzin ausgeschüttelt.

Die Benzinlösungen werden vereint. Sie enthalten die um ein C-Atom ärmere Fettsäure, resp. geringe Mengen ihres Bleisalzes, Bleiacetat, etwas nicht oxydierten Aldehyd und in Gegenwart von entsprechend verzweigter Säure im Ausgangsmaterial, auch Keton.

Zur Entfernung der wasserlöslichen Bleisalze (Bleiacetat) wird zunächst mehrmals mit Wasser gewaschen. Um die in Wasser unlöslichen Bleisalze der Fettsäure zu spalten, wird die Benzinlösung mit 600 ccm 70 %iger Essigsäure pro 1 Mol. Oxyssäure versetzt und gut umgeschüttelt. Das Benzin wird vorsichtig abdestilliert und die zurück-

bleibende essigsäure Lösung, welche die Abbauprodukte enthält, noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert.

Im Rückstand bleiben die um ein C-Atom kürzere Säure, etwas nicht oxydierter Aldehyd und im gegebenen Falle auch Keton.

Zur Abtrennung von Aldehyd und Keton wird mit Bariumhydroxydlösung in der Kälte unter kräftigem Schütteln bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein (Tüpfelprobe) versetzt und hierauf in der Siedehitze noch so viel Bariumhydroxydlösung zugegeben, bis die Rotfärbung bestehen bleibt (Bariumsalze I). Mit einigen Tropfen Essigsäure wird dann eben saure Reaktion hergestellt und in einem entsprechenden Gefäß die Carbonylverbindungen mit Wasserdampf im Vacuum abgetrieben. Wegen der Flüchtigkeit derselben ist gute Kühlung und Vorlegen einer Kohlensäurefalle nötig.

Aus dem wäßrigen Destillat werden die Carbonylverbindungen mittels Äther herausgeholt, die Lösung getrocknet und der Äther vorsichtig abdestilliert.

Aldehyd und im gegebenen Falle Keton bleiben zurück. Um diese voneinander zu trennen, wird der Aldehyd durch achtstündiges Blasen mit Sauerstoff bei 70° in die entsprechende Fettsäure übergeführt und das Keton-Säuregemisch nach Neutralisation mit Bariumhydroxyd und Destillation mit Wasserdampf gemäß der bereits angegebenen Weise getrennt (Bariumsalze II).

Das so gewonnene Keton wird nach der Methode von Girard von geringen Mengen Nichtketonanteilen abgetrennt und in bekannter Weise identifiziert.

Zum Nachweise von α -Methylketonen, die auftreten, wenn eine Methylgruppe als Verzweigung vorliegt, wurde immer die Salicylaldehydprobe verwendet, da dieselbe nach früheren Befunden^{x)} zuverlässig ist.

x) Ber. 1666 Dr. Melan, Dr. Weiß.

Zur Gewinnung der durch den Abbau gewonnenen Säure werden die Lösungen der Bariumsalze I und II vereint, mit Phosphorsäure zerlegt und die Säure durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird mit Methanol (5 % Schwefelsäure als Katalysator) verestert und der Ester zwecks Reinigung fraktioniert. Mit den entsprechenden Fraktionen wird der Prozeß dann wiederholt.

Die Ausbeute an der um 1 C-Atom kürzeren Säure beträgt bei Säuren mit kürzeren Ketten (z.B. C_{10} , C_{11}) etwa 60 - 70 % ^{der Theorie} bei Säuren mit längeren Ketten ist die Ausbeute etwas besser.

Die Ausbeute an Keton bei einer α -verzweigten Säure, wie z.B. α -Methylaurinsäure, beträgt etwa 80 % der Theorie.

Diese Abbaumethode wurde nun durchgeführt an entsprechenden Säuregemischen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren. Es wurde durch sorgfältige fraktionierte Destillation einerseits ein Gemisch der Säuren mit 11 und andererseits ein Gemisch der Säuren mit 10 Kohlenstoffatomen gewonnen und jedes dieser Gemische dem wiederholten Abbau unterworfen, um über die Konstitution der darin enthaltenen verzweigtkettigen Säuren Aufschluß zu erhalten.

1. Abbau des Säuregemisches der Säuren mit 11 C-Atomen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.

Es wurden 2-mal ^{aus} je 52,3 g des Gemisches der Undecansäure mittels Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsgemisches in Methanol der α -Brommethylester hergestellt. Die Ausbeute an Rohester betrug 148 g (97 % der Theorie). Durch Destillation im Vacuum wurden 120 g Reinester (80 % d. Th.) mit dem richtigen Bromgehalt (28,6 %, Th. 28,65 %) erhalten.

Aus diesem Ester wurde durch Behandlung mit 10 %iger Kalilauge 92 g α -Oxysäure hergestellt und im weiteren Verlaufe 84,5 g derselben mittels Bleitetraacetat oxydativ gespalten.

Die Gesamtausbeute an Rohoxydationsprodukt betrug 76 g.

Zwecks Absecheidung der Carbonylverbindungen wurden die gebildeten Säuren mit Bariumhydroxyd neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 5,8 g Carbonylverbindungen abgetrennt.

Nach Blasen mit Sauerstoff und Abtrennen der aus dem Aldehyd gebildeten Säuren als Bariumsalze wurden 3,7 g Rohketon erhalten. Nach Reinigung mit Hilfe des Reagenses von Girard wurden verschiedene Ketonreaktionen durchgeführt. Sie sind alle positiv. Insbesondere ist auch die Salizylaldehydprobe, welche ein α -Methylketon anzeigt, stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Undecansäuren, ist das Vorhandensein der 2-Methyldeconsäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die durch den Abbau entstandenen Decansäuren isoliert und über die Methyl ester durch Destillation von geringen Mengen niedriger siedenden Anteilen befreit. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl (301,3), jedoch ist der Schmelzpunkt weit unter dem des normalen Decansäureesters.

Damit war ein Hinweis gegeben auf das Vorhandensein weiterer verzweigter Säuren in dem Gemisch.

Der Abbau wurde infolgedessen noch einmal durchgeführt.

40 g des Gemisches der Decansäuren wurden wie üblich in die α -Brommethyl ester übergeführt und durch Destillation gereinigt.

Die Ausbeute an Reinst ester betrug 56,4 g (d.i. 82 % d.Th.). Durch Behandlung mit Kalilauge wurden daraus 39,5 g der Oxyssäure gewonnen, welche nach Oxydation mit Bleitetraacetat 32,5 g Rohoxydationsprodukt ergab.

Aus diesem Oxydationsprodukt wurden 8 g Carbonylverbindungen abgeschieden, welche nach Blasen mit Sauerstoff und Abtrennen der durch Oxydation des Aldehydes gebildeten Säuren als Bariumsalze 5,4 g Rohketon ergaben.

Dieses Keton, welches nach der Methode von Girard noch gereinigt wurde, zeigt alle Ketonreaktionen, insbesondere auch die Salicylaldehydprobe sehr stark.

Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Decansäure ist das Vorhandensein der α -Methylnonansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Da diese nur aus einer im Ausgangsgemisch der Undecansäuren vorhandenen 3-Methyldeconsäure entstanden sein kann, ist damit auch das Vorhandensein der letzteren in dem ursprünglichen Gemisch bewiesen.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die durch den Abbau entstandenen Nonansäuren isoliert und durch Destillation der Methyl-ester gereinigt. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl, doch ist der Schmelzpunkt auch hier weit unter dem des normalen Nonansäuremethylesters. Dadurch ist das Vorhandensein weiterer verzweigt-kettiger Säuren, resp. deren Ester angezeigt und es wurde daher der Abbau noch einmal durchgeführt.

16,6 g des Gemisches der Nonansäure wurden wie üblich in die Brom-methylester übergeführt und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Die Ausbeute an Reinstester mit dem richtigen Bromgehalt betrug 22 g (d.i. 83 % d.Th.).

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden 16,6 g der α -Oxysäure gewonnen, welche nach Oxydation mit Bleitetraacetat 12,5 g Rohoxydationsprodukt ergab,

Aus diesem Oxydationsprodukt wurden 1,92 g Carbonylverbindungen abgeschieden, welche nach Blasen mit Sauerstoff 1,46 g Rohketon ergaben.

Die Ketonreaktionen sind positiv. Die Salicylaldehydprobe ist stark positiv.

Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Nonansäuren ist das Vorhandensein der 2-Methyloctansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Diese kann nur aus einer im Ausgangsgemisch der Undecansäuren vorhandenen 4-Methyldecan-säure entstanden sein. Der Beweis für das Vorhandensein der 4-Methyldecan-säure in dem ursprünglichen Gemisch ist damit gegeben.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die Octansäuren abgetrennt und durch Destillation der Methylester gereinigt. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl, jedoch liegt der Schmelzpunkt noch immer weit unter dem des normalen Octansäureesters. Es liegen also noch weiterhin Ester verzweigter Säuren vor. Zu einem weiteren Abbau war die Substanz zu wenig.

In dem Gemisch der Undecansäuren konnten neben der normalen Undecansäure die 2-, 3-, u. 4-Methyldecan-säure nachgewiesen werden.

2. Abbau des Säuregemisches der Säuren mit 10 C-Atomen aus
Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.

Es wurden 260 g des Gemisches der Decansäuren in mehreren Ansätzen bromiert und durch Eintragen des Bromierungsproduktes in Methanol in die α -Bromester übergeführt. Die Ausbeute an Rohester betrug 328 g. Durch Destillation im Vacuum wurden 258 g Reinester (80 % d.Th.) erhalten.

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden aus 256 g des α -Brommethyl-esters 182 g Roh-Oxysäure erhalten, welche sogleich in 2 Portionen der oxydativen Spaltung mit Bleitetraacetat unterworfen wurde. Die Ausbeute an Rohoxydationsprodukt betrug 150 g.

Zur Abtrennung der Carbonylverbindungen wurden die durch die Oxydation gebildeten Säuren in die Bariumsalze übergeführt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 11 g Carbonylverbindungen abgetrennt.

Nach Blasen mit Sauerstoff wurden aus demselben 3 g Rohketon erhalten.

Dieses zeigte nach Reinigen mit Hilfe des Reagenses von Girard sehr stark die üblichen Reaktionen der Ketone. Salicylaldehydprobe ist stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Decansäuren ist das Vorhandensein der 2-Methylnonansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Die aus den vereinten Bariumsalzen isolierten Nonansäuren wurden in die Methyl ester übergeführt und durch Destillation gereinigt.

Während die Verseifungszahl völlig mit der zu erwartenden übereinstimmt, beträgt der Schmelzpunkt -44° , gegenüber dem Schmelzpunkt von -36° des normalen Nonansäuremethylesters. Damit ist der Hinweis gegeben, daß noch weitere verzweigte Säuren vorliegen.

Der Abbau wurde daher noch einmal durchgeführt.

In zwei Ansätzen wurden 75 g des Gemisches der Nonansäuren in üblicher Weise in die α -Bromester übergeführt. Die Ausbeute an Rohester betrug 118 g (d.i. 97 % d.Th.).

Durch Destillation im Vacuum wurden 91 g Reinester erhalten. Dieser wurde wie üblich in die Oxysäure übergeführt und von der letzteren 60 g mit Bleitetraacetat der oxydativen Spaltung unterworfen.

An Rohoxydationsprodukt wurden 59 g erhalten.

In bekannter Weise wurden aus demselben 6,5 g Carbonylverbindungen abgeschieden.

Das nach dem Blasen erhaltene Rohketon wurde durch Destillation gereinigt und verbrannt. C gefunden: 74,5 %, H gefunden: 12,32 %. Theorie für $C_8H_{16}O$: C = 74,9 %, H = 12,5 %. Die Salicylaldehydprobe ist stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons in der Folge des Abbaues der Nonansäure ist die 2-Methyloctansäure nachgewiesen. Diese kann aber nur aus einer im Ausgangsgemisch der Decansäuren enthaltenen 2-Methylnonansäure entstanden sein. Es ist daher somit die 2-Methylnonansäure in dem Ausgangsgemisch der Decansäuren nachgewiesen.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die durch die Oxydation entstandenen Octansäuren isoliert und über die Methylester durch Destillation gereinigt. Nach einem geringen Vorlauf niedrig siedender Anteile geht die Hauptfraktion konstant bei $92^\circ/19$ mm über. Sie hat die Konstanten:

V.Z. 354. F.P. -42 bis -41° , C = 67,84%, H = 11,61 %.

Vergleicht man diese Werte mit denen des normalen Octansäuremethylester: V.Z. 354. F.P. $-40^\circ, -41^\circ$. C = 68,0 %, H = 11,4 %, so stimmen sie gut überein.

Es liegt also der normale Octansäuremethylester vor.

Somit ergab die Untersuchung:

Das Gemisch der Decansäuren, gewonnen aus den Seifenfettsäuren des Fischer-Gatsch-Oxydationsproduktes enthält, neben der normalen geradkettigen Decansäure nur noch geringe Mengen der 2-Methylnonansäure und der 3-Methylnonansäure als Beimengung.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode angegeben, welche geeignet ist zur Ermittlung der Konstitution von Paraffinkarbonsäuren, insbesondere solcher mit verzweigter Kette.

Man führt die Säure in den α -Brommethylester über, stellt daraus die α -Oxysäure her und spaltet dieselbe oxydativ mit Bleitetraacetat unter Durchblasen von Luft.

Aus geradkettigen Säuren wird auf diesem Wege die Säure, welche 1 C-Atom weniger enthält, wie die Ausgangssäure erhalten.

Behandelt man eine α -verzweigte Fettsäure auf diese Weise, so wird als Abbauprodukt ein Keton erhalten.

Wird der Abbau wiederholt nacheinander durchgeführt und es tritt ein Keton als Endprodukt desselben auf, so ist damit die Stellung einer Verzweigung der Kette festgelegt. Diese Abbaumethode wurde angewandt auf Fraktionen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren mit 10, resp. 11 C-Atomen, in welchen die verzweigten Säuren angereichert waren.

Dabei wurde gefunden:

In der Fraktion der Säuren mit 10 C-Atomen liegen neben der normalen Decansäure nur noch geringe Mengen der 2-Methyl- und der 3-Methylnonansäure vor.

In der Fraktion der Säuren mit 11 C-Atomen konnten neben der normalen Undecansäure noch nachgewiesen werden:

2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyldecansäure. Neben diesen Säuren liegen in dem Gemisch noch weitere verzweigte Säuren vor, deren Konstitution aber aus Mangel an Substanz nicht mehr aufgeklärt werden konnte.

Die Arbeiten wurden in der Zeit von Mitte Februar bis Mitte August neben anderen Arbeiten im Ammoniaklaboratorium in der Gruppe Dr. Jahnsdorfer ausgeführt.

La

Melan
Weiß