

61. 298

FT

100000382

Dr. Schiller.

Versuche zur Trennung der überoxydierten Fettsäuren.

*Schiller
Dr. Künzler
Dr. Rüginger } 3. R.*

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Op

100000333

Versuche zur Trennung der überoxydierten Fettsäuren.

gez. G. Wietzel

Die in den Paraffinoxydations-Produkten vorkommenden überoxydierten Fettsäuren bestehen aus Oxysäuren, bzw. Laktone (vor allem γ -Laktone) und Estoliden, Ketosäuren und Dicarbonsäuren. Unter Umständen ist auch mit Säure zu rechnen, die im gleichen Molekül mehrere dieser Gruppen enthalten. Die höheroxydierten Fettsäuren reichern sich bei der Destillation der Rohsäure in den höhersiedenden Fraktionen an, also z.B. in den Nachlaufsäuren und dem Weckerpech. Eine gewisse Menge solcher Substanzen findet sich aber in allen Fraktionen. Wie Dr. B. Weiß feststellte, kann man aus den Seifenfettsäuren den größten Teil der überoxydierten Anteile dadurch isolieren, daß man die Methylester der Seifenfettsäure in Petroläther gelöst über Kieselgel fließen läßt, wobei die Methylester der höheroxydierten Fettsäuren durch Adsorption festgehalten werden. Die Ketosäuren werden aber durch das Kieselgel nicht restlos erfaßt. Durch Auskochen mit Methanol können die adsorbierten Anteile wieder gewonnen werden.

Es bewährte sich hierbei folgende Arbeitsweise (nach Dr. Pilch): Man löst 300 g Methylester in 900 g Petroläther, läßt die Mischung durch eine Schicht von ca 600 g Kieselgel durchfließen und wäscht mit ca 900 g Petroläther nach. Das im Kieselgel verbliebene Adsorbat wird mit heißem Methanol extrahiert und nach Verdampfen des Methanols mit Petroläther aufgenommen. (Es fällt etwas SiO_2 haltig an.)^{x)}

Nachdem die überoxydierten Substanzen nach dieser Methode angereichert sind, kann man die einzelnen Verbindungsgruppen mehr oder weniger vollständig nach folgendem Analysengang trennen:

A) Abtrennung der Oxysäuren durch Verestern der OH-Gruppen mit Bernsteinsäureanhydrid und Abtrennen der entstandenen sauren

x) Bei einer Fettsäure aus TTH-Paraffin ergab sich eine Ausbeute von 81,5 % an reiner Fettsäure (Raffinat); 15,5% adsorbierte Anteile konnten wieder gewonnen werden, ein Rest blieb im Kieselgel zurück.

Bernsteinsäureester mittels Alkali.

B) Abscheidung der Ketosäuren durch Girards Reagens. Während die Fettsäuren bis zu dieser Stufe als Ester vorliegen müssen, wird zur weiteren Trennung verseift.

C) Die Dicarbonsäuren werden durch Lauge ausgezogen.

D) Zum Schluß werden die Laktone durch Behandeln mit der auf die Säurezahl berechneten Menge Lauge abgetrennt.

Zur Durchführung der einzelnen Stufen ist folgendes zu bemerken:

A) Zur Abtrennung der Oxysäuren muß das Fettsäuregemisch in Form von Methyl- oder Äthylester vorliegen. Man verestert die OH-Gruppen zweckmäßig mit Bernsteinsäureanhydrid (ev. auch mit Phthalsäureanhydrid) nach einer Arbeitsweise, die der OH-Zahlbestimmung von Verley und Bölsing nachgebildet ist und trennt die entstandenen Halbester durch Auflösen in Lauge und Ausziehen des neutralen Anteils mit Lösungsmitteln. Die Arbeitsweise wurde zusammen mit Dr. Pilch ausgearbeitet. Folgende Vorschrift wurde schließlich angewendet:

100 g Methyl ester der zu trennenden Fettsäure werden mit 25 g Bernsteinsäureanhydrid in 250 ccm Pyridin 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von 25 ccm Wasser läßt man 2 Stunden stehen (Spaltung des überschüssigen Bernsteinsäureanhydrids), macht im Scheidetrichter mit n/1 NaOH schwach alkalisch (Phenolphthalein) und zieht mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird neutral gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vacuum getrocknet, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden ist.

Die wässrige Lösung, welche die Salze der Bernsteinsäurehalbester der Oxysäuren enthält, wird mit HCl angesäuert (Kongorot) mit Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherschicht mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 100° getrocknet. Durch Verseifung mit n/2 KOH erhält man daraus die freien Oxysäuren.

100 g Kieselgeladsorbat aus dem Methyl ester von W 1037:
SZ 2; VZ 265; COZ 37; OHZ 16; JZ 12; nach Angabe getrennt, er-

gaben:

89 g von Oxysäuren befreite Säure, SZ 0,3; VZ 270; COZ 20;
OHZ 5,6

6 g Oxysäure

Methylester der Oxysäure: VZ 245; OHZ 89; COZ 53.

Es wurde also ein Gemisch von Oxy- und Ketosäure abgetrennt, wenn es sich nicht um enolisierbare Ketosäuren handelt. 1)

B) Abtrennung der Ketosäuren. Zur Abtrennung der Ketosäuren werden die Methylester der Fettsäuren mit den Girard-Reagenzien (Betainhydrazid, Pyridinium-Essigsäurehydrazid) nach der Vorschrift in Helv.Chim.Act. 19 (1936) 1095, behandelt. Eine restlose Entfernung der Ketosäuren war nur schwer zu erreichen, was vielleicht durch eine emulgierende Wirkung der Fettsäure zu erklären ist. Die abgeschiedenen Ketosäureester waren aber ziemlich rein.

Am besten bewährte sich folgende Arbeitsweise:

50 g Methylester in 50 ccm Methanol und 5 g Eisessig werden mit der Lösung von 3 g Betainhydrazid (oder 10 g Pyridiniumessigsäurehydrazid) in 70 ccm Methanol + 8 g Eisessig 2-3 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in eine Lösung von 8 g Natronlauge in ca 500 g Wasser + Eis einfließen gelassen und anschließend mit Äther die keine Ketogruppen enthaltenden Anteile ausgezogen und die Ätherschicht mit Wasser nachgewaschen.

In den wässrigen Anteilen werden die Ketosäureester durch Ansäuern mit konz. Schwefelsäure (ca 60 ccm) aus den Hydraziden freigemacht und können nach ca 1 stündiger Einwirkung der Säure bei Raumtemperatur mit Äther ausgezogen werden.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1) Kieselgeladsorbat aus W 1037 (Methylester, aus dem zuvor

1) Die niedere OH Zahl erklärt sich vermutlich in erster Linie durch einen Lactongehalt, da die freien Oxysäuren bei der Veresterung sicher z.T. in die Lactone übergehen (vgl. hierzu Lab.Ber.1446 S.2). Die Kontrolle durch Bestimmung des Methoxylgehaltes der Ester steht im vorliegenden Fall allerdings noch aus. Andererseits liefert auch die verwendete Methode zur Bestimmung der OH Zahl mit Essigsäureanhydrid-Pyridin bei sekundären OH Gruppen leicht zu tiefe Werte.

D) Da ein Teil der Laktone bzw. Estolide sehr leicht verseifbar ist, bzw. mit der zugehörigen Oxysäure im Gleichgewicht steht, ist eine quantitative Abtrennung schwierig. Zunächst wurde versucht, mit Bicarbonat die freien Fettsäuren zu neutralisieren und die nicht angegriffenen Laktone durch Lösungsmittel aus den Seifen zu gewinnen. Bicarbonat bewährte sich jedoch bei diesem Verfahren nicht, da die Trennung unvollständig blieb und leicht Emulsionen entstanden. Etwas bessere Resultate ergaben sich bei Anwendung der auf die Säurezahl berechneten Menge Natronlauge und Extrahieren der Laktone mit Äther und Petroläther unter Zugabe von Alkohol:

200 g Säure aus Kieselgeladsorbat v.G.405 (Laktonzahl: 261-212 = 49) in Äther gelöst, dazu 760 ccm n/l NaOH. Die wässrige Schicht wird einige Male mit Äther gewaschen.

Ätherauszug: 28 g, SZ 11; VZ 162

Wasserauszug: 147 g, SZ 249; VZ 277

Verluste durch wasserlösliche Säure werden vermindert, wenn man statt Äther Petroläther verwendet und Alkohol zur Trennung der Emulsion zusetzt. Z.B. 50 g Fettsäure (SZ 216; VZ 230) in 250 g Alkohol gelöst + 192 ccm n/l NaOH. 3x mit je 100 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Petroläther mit 50 ccm Alkohol und einigen Tropfen n/l NaOH und dann noch 1-2x mit Wasser nachwaschen, ergab ca 2,9 g Lakton mit SZ 4,5 und VZ 154 und 47 g Säure SZ 216; VZ 225.

Dies Beispiel zeigt, daß eine restlose Entfernung der Laktone nicht erreicht wurde, daß aber ziemlich reine Laktone anfielen; bei einer Wiederholung des Versuchs wäre jedoch das Unverseifbare zu bestimmen, welches sich an dieser Stelle anreichern dürfte.

Die Durchführung dieses Trennungsganges beim Kieselgeladsorbat aus W 1037 ergab folgendes Resultat:

	SZ	VZ	COZ	OHZ	JZ
100 Teile Methylester des Adsorbats	2	265	37	14	12
lieferten 8 Tl. Oxysäureester		244	53	39	
der Rest: 36 Tl.					
lieferten 5 Tl. Ketosäureester	4	212	202		
Rest: 77 Tl.		263	9-14		10
" versieft lieferten					
70 Tl. freie Fettsäure	256	263			
lieferten					
14 Tl. Dicarbonsäure	448		24		
Rest 56 Tl. Fettsäure	216				
lieferten 2 Tl. Laktone	1	165			
" 54 Tl. Fettsäure	216	225			

Die Menge des Adsorbats betrug, wie erwähnt, ca 16% der gesamten Fettsäure; demnach errechnet sich für die gesamte Fettsäure ein Gehalt von mindestens 1,3% Oxysäure, 0,6% Ketosäure, 2,4% Dicarbonsäure und 0,4% Lactone. Die am Kieselgel sehr fest adsorbierte und nicht wiedergewonnene Menge von 2-3% der gesamten Fettsäure ist hierin nicht enthalten. Wahrscheinlich sind dies vorwiegend Dicarbonsäuren, da solche bei Vergleichsversuchen besonders schwer aus dem Kieselgel zurückzugewinnen waren (Dr. Pilch).

Die Trennung war also nicht quantitativ und befriedigte deshalb nicht ganz. Insbesondere war die Abtrennung der Ketosäure in Stufe II nicht ausreichend, sodaß die ausgewaschenen Dicarbonsäuren noch beachtliche Mengen Ketosäuren enthielten. Die Abtrennung der Ketosäuren müßte wohl zweimal durchgeführt werden. Wenn auch dem beschriebenen Trennungsgang noch Mängel anhaften, so könnte er doch den Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen bilden.

gez. Schiller

Die Versuche wurden Anfang 1940 durchgeführt.