

**52. Wilhelm Treibs und Manfred Rothe: Zur Autoxydation sauerstoffaktiver Säuren, XIII Mittelteil.\*): Autoxydation in alkalischem Medium**

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 14. Dezember 1950)

Bei der Autoxydation ungesättigter langkettiger Fettsäuren in wäßrig-alkalischem Medium bei 120–130° finden 2 Konkurrenzreaktionen statt: 1.) Aufspaltung zu Säuren neben den Doppelbindungen oder Doppelbindungssystemen und 2.) Verschiebung isolierter Doppelbindungen nach der Carboxygruppe hin zu sehr sauerstoffbeständigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Autoxydation der 1.3- und 1.4-mehrfach-ungesättigten sauerstoffaktiven Säuren in stöchiometrischen Verhältnissen erfolgt, wobei Doppelbindungen durch Sauerstoffmoleküle abgesättigt werden und als Primärprodukte Peroxyde, nicht aber – wie A. Rieche und H. Farmer annahmen – Hydroperoxyde nachweisbar sind. Dagegen entstehen bei der Sauerstoffbehandlung der einfach ungesättigten Ölsäure Hydroperoxyde, wobei die Doppelbindung durch das Molekül wandert<sup>1)</sup>. Die vorliegende Untersuchung unternahmen wir in der Absicht, den Ort des Sauerstoffangriffs festzulegen, indem wir die Entstehung von Radikalen und Kettenreaktionen mit ihren verwirrenden Folgeerscheinungen durch Alkalizusatz auszuschalten versuchten. Hydroperoxyde werden durch Laugen bei höheren Temperaturen sofort gespalten. Allerdings waren infolge des Unterbleibens von Radikalketten wesentlich höhere Autoxydationstemperaturen zu erwarten als in neutralem Medium. Auch mußte unter dem Einfluß des Alkalis mit der Wanderung von Doppelbindungen in Richtung auf die Carboxygruppe hin gerechnet werden, wie sie von A. Faworsky<sup>2)</sup> zuerst beobachtet, von R. Fittig<sup>3)</sup> eingehender untersucht und von H. Dann und J. Moore<sup>4)</sup>, J. P. Kass und G. O. Burr<sup>5)</sup> und anderen zur technisch außerordentlich wichtigen Umwandlung 1.4-mehrfach-ungesättigter Fettsäuren in konjugierte Systeme bei 250° angewandt wurden.

Da nach T. F. Bradley<sup>6)</sup> Isomerisierungen durch Doppelbindungsverschiebungen in wäßrig-alkalischer Lösung wesentlich langsamer erfolgen als in alkoholisch-alkalischer, wurden die Autoxydationen einfach ungesättigter Fettsäuren in wäßriger Laugelösung im Schüttelautoklaven mittels Sauerstoffs von 100 Atmosphären unter starker Verdünnung vorgenommen. Bei allen Versuchen war zuletzt noch unverändertes Ausgangsmaterial vorhanden, obwohl ein erheblicher Anteil bereits zu Kohlendioxyd abgebaut war. Die besten Ergebnisse konnten bei 120–130° erzielt werden, also bei Temperaturen, bei denen nach den bisherigen Erfahrungen eine Isomerisierung in größerem Umfang noch nicht zu erwarten war. Trotzdem fanden auch hierbei,

\*) M. Rothe, Diplomarbeit, Universität Leipzig 1950; XIII Mittelteil.: Fette u. Seifen **52**, 549 [1950].      <sup>1)</sup> Fette u. Seifen **52**, 549 [1950].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **44**, 208 [1891].

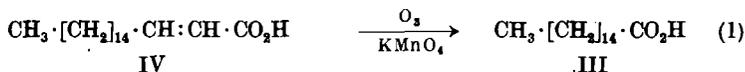
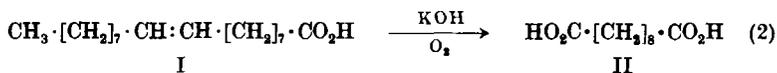
<sup>3)</sup> A. **283**, 47, 269 [1894].      <sup>4)</sup> Biochem. Journ. **31**, 1 [1937].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 3292 [1939].      <sup>6)</sup> Ind. engin. Chem. **34**, 237 [1942].

wohl unter dem Einfluß des Sauerstoffs, Verschiebungen der Doppelbindungen bis zur Carboxygruppe statt, deren Endprodukte,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren, gegen den Sauerstoffangriff wesentlich widerstandsfähiger sein müssen, da ihre autoxydativen Spaltprodukte nicht aufgefunden werden konnten. Dagegen wurden sie durch Abbau mittels Ozons nachgewiesen.

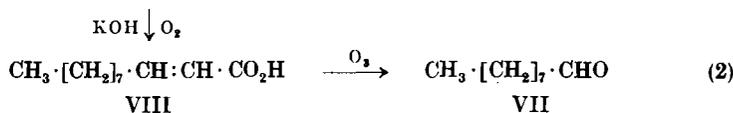
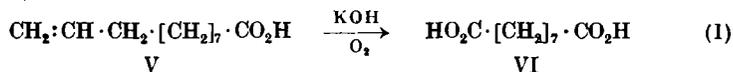
Als Modellsbstanzten der Druckoxydation einfach ungesättigter langkettiger Fettsäuren in alkalischem Medium wurden von uns bisher Ölsäure und Undecylensäure herangezogen. Die Autoxydation unverdünnter Ölsäure (I) ohne Zusatz von Katalysator mit folgender oxydativer Spaltung der Reaktionsprodukte wurde von verschiedenen Forschern und auch von uns durchgeführt und ergab Monocarbonsäuren mit  $C_1$  bis  $C_{18}$ . In den hierbei zunächst entstehenden Radikalen erfolgt also Doppelbindungswanderung über das ganze Molekül hin, im Gegensatz zur oben erwähnten alkalischen Isomerisation, bei der Doppelbindungswanderung nur nach der Carboxygruppe hin erfolgt. Träte die autoxydative Aufspaltung der Ölsäurekette an der Doppelbindung selbst ein, so würden als Spaltprodukte Pelargonsäure und Azelainsäure entstehen. Außer einer Dioxytearinsäure wurde aber als einzige Dicarbonsäure Sebacinsäure (II) erhalten. Als die scheinbar unangegriffene Ölsäure der Ozonisation unterworfen wurde, waren nach Weiteroxydation der Reaktionsprodukte mit Permanganat an Monocarbonsäuren feststellbar: Pelargonsäure, die aus der normalen  $\Delta^{9,10}$ -Ölsäure (I) durch Ozonspaltung entstanden war, und Palmitinsäure (III). Letztere kann nur von einer *iso*-Ölsäure (IV) herrühren, die durch Isomerisierung und Wanderung der Doppelbindung bis an das Carboxylende gebildet wurde. Im Gegensatz zu der sehr kompliziert verlaufenden Autoxydation der unverdünnten Ölsäure wurden also bisher bei ihrer Druckoxydation in Laugelösung nur 2 Konkurrenzreaktionen festgestellt:

1. Die völlige Wanderung der Doppelbindung an das Carboxylende und
2. die oxydative Aufspaltung neben der Doppelbindung:

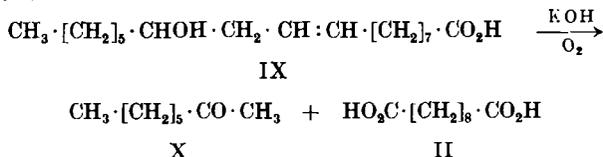


Ganz ähnlich verlief die Druckoxydation bei der Undecylensäure (V), die sich gegenüber Sauerstoff erheblich widerstandsfähiger verhält als Ölsäure. Fände der Sauerstoffangriff an der Doppelbindung selbst statt, so müßte als Spaltprodukt Sebacinsäure (II) entstehen; diese konnte aber niemals festgestellt werden. Statt ihrer wurde 1.) Azelainsäure (VI) neben Essigsäure erhalten, während 2.) die Ozonisierung des zurückgewonnenen Undecylenesters zu Formaldehyd und Sebacinaldehydester, den Spaltprodukten der  $\Delta^{10,11}$ -Undecylensäure, und zu Nonylaldehyd (VII), dem Spaltprodukt der  $\alpha,\beta$ -

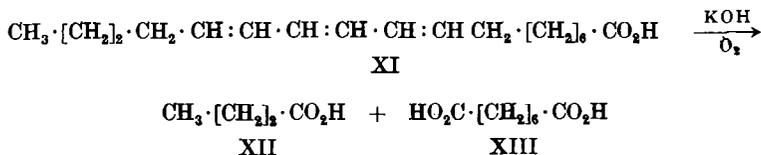
ungesättigten, durch alkalische Isomerisation entstandenen *iso*-Undecylensäure (VIII) führte:



Daß auch die gebräuchlichen Oxydationsmittel Chromsäure und Kaliumpermanganat in besonders gelagerten Fällen neben der Doppelbindung angreifen können, bewiesen umfangreiche Untersuchungen des einen von uns an Sesquiterpenen. Aber auch bei der Oxydation der Leinölsäuren und der Ricinolsäure<sup>7)</sup> mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure wurden neben der Azelainsäure, dem normalen Spaltprodukt, erhebliche Mengen von Korksäure erhalten. Als wir die Ricinolsäure (IX) im alkalischen Medium der Druckoxydation unterwarfen, wurden als einzige Spaltprodukte Methylhexylketon (X) und Sebacinsäure (II) festgestellt, die bereits seit langem als Reaktionsprodukte der Einwirkung von Alkalihydroxyden auf die gleiche Säure bekannt sind. Auch bei dieser Abwandlung dürfte also Sauerstoff mitgewirkt haben:



Schießlich untersuchten wir noch die Druckoxydation der  $\alpha$ -Eläostearinsäure (XI) aus Holzöl im alkalischen Medium. Diese Säure besitzt bekanntlich neben der Hexaensäure des Lebertrans von allen mehrfach ungesättigten Säuren die stärkste Affinität zu molekularem Sauerstoff, die in alkalischem Medium stark herabgesetzt ist. Statt der normalen Spaltstücke Valeriansäure und Azelainsäure, die M. L. Maquenne<sup>8)</sup> bei der Permanganat-Oxydation erhielt, wurden bei der Druckoxydation nur Buttersäure (XII) und Korksäure (XIII) festgestellt. Eine Wanderung des Doppelbindungssystems trat nicht ein. Genau wie bei der Öl- und Undecylensäure aktivierten die Doppelbindungen die benachbarten Methylengruppen, an denen der oxydative Angriff und die Spaltung erfolgte. Das gesamte dreifach konjugierte Doppelbindungssystem wurde bei der Druckoxydation herausgespalten:



<sup>7)</sup> Y. Asahina u. H. Takimoto, Journ. pharmac. Soc. Japan 49, 155 [1926].

<sup>8)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 135, 697 [1907].

Dieser anomale Oxydationsverlauf hat, ähnlich wie bei der Ricinolsäure, eine Parallele in der Beobachtung von T. G. Green und T. P. Hilditch<sup>9)</sup>, die bei der Permanganat-Oxydation der Eläostearinsäure ebenfalls die Bildung von Korksäure feststellten.

In allen bisher untersuchten Beispielen der Druckoxydation von ungesättigten langkettigen Fettsäuren in alkalischem Medium mittels molekularen Sauerstoffs finden also der oxydative Angriff und die Kettensprengung neben den Doppelbindungen statt. Es muß damit gerechnet werden, daß auch bei der unkatalysierten und katalysierten Autoxydation von unverdünnten Verbindungen mit konjugierten Systemen, wie besonders der Eläostearinsäure und ihrer Ester, also auch bei der Trocknung von Holzöl, im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen, ähnliche Abwandlungen stattfinden. Wir haben mit Untersuchungen in dieser Richtung begonnen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>10)</sup>

Zur Feststellung der günstigsten Spaltungsbedingungen wurden zunächst Vorversuche bei verschiedenen Temperaturen und Alkalikonzentrationen durchgeführt, wobei es stets zu einem teilweisen totalen Abbau bis zu Kohlendioxyd kam, während ein weiterer erheblicher Anteil unverändert blieb. Als günstigste Spaltungstemperatur erwies sich der Bereich von 120–130°.

#### Ölsäure (I)

50 g Ölsäure wurden mit 20 Äquv. Kaliumhydroxyd in 2000 ccm Wasser im Schüttelautoklaven bei 120–130° unter 100 at Sauerstoff oxydiert, wobei je Mol. Ölsäure nach 6 Stdn. 7 Atome Sauerstoff verbraucht waren. Das gelb gefärbte Produkt wurde mit verd. Schwefelsäure genau neutralisiert, wobei starke Kohlendioxyd-Entwicklung festzustellen war. Es wurde zur Trockne gedampft; letzte Reste von Wasser wurden i. Vak. entfernt. Nach Zugabe von 500 ccm Methanol leitete man Salzsäure bis zur Sättigung ein. Nach 12 stdg. Stehenlassen wurde der größte Teil des Methanols abdestilliert, das zurückgebliebene Kaliumsulfat abgesaugt und nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Durch Natriumcarbonat-Lösung wurde die Ätherschicht von unveresterter Säure befreit, die aus der Ätherlösung isolierten Säuren wurden nochmals verestert und die Ester mit der ersten Fraktion vereinigt. Das Estergemisch wurde i. Vak. über eine 10 cm-Raschigkolonne zunächst grob und später fein fraktioniert:

Fraktion	Sdp. <sub>12</sub>	D <sub>20</sub> <sup>4</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Menge	%
1	65–90°	0.9258	1.4199	2.6 g	6
2	90–125°	0.9325	1.4212	0.3 g	
3	140–150°	0.9922	1.4303	2.3 g	
4	150–160°	0.9846	1.4321	1.4 g	8
5	160–180°	0.9266	1.4400	4.3 g	
6	180–190°	0.9051	1.4427	3.5 g	45
7	190–200°	0.8821	1.4466	10.1 g	
8	200–210°	0.8856	1.4483	4.3 g	
9	215–225°			3.1 g	10
10	225–250°	erstarrt		2.6 g	
Verharzt. Rückstd.				2.3 g	5
Totaler Abbau					26

Die Ester wurden mit alkohol. Kalilauge verseift und die isolierten Säuren identifiziert. Die Fraktionen 3 und 4 lieferten Sebacin säure (Schmp. u. Misch-Schmp. 131°).

Fraktion 3: Sebacin säure-dimethylester.

$C_{18}H_{32}O_4$  (230.3) Ber. C 62.58 H 9.58 Gef. C 62.63 H 9.71

<sup>9)</sup> Journ. chem. Soc. London 1937, 764.

<sup>10)</sup> Die Mikroanalysen wurden von Hrn. R. Martin in der Organ.-analytischen Abteilung des Universitätslaboratoriums in Leipzig ausgeführt.

Fraktion 4 verseift: Sebacinsäure (II).

$C_{10}H_{18}O_4$  (202.2) Ber. C 59.39 H 8.98 Gef. C 59.38 H 9.35

Fraktion 9 und 10 erstarrten nach kurzer Zeit und erwiesen sich nach der Verseifung als Dioxystearinsäure vom Schmp. 135°.

Fraktion 9: Dioxystearinsäure-methylester.

$C_{19}H_{38}O_4$  (330.5) Ber. C 69.05 H 11.21 Gef. C 69.15 H 10.94

Fraktionen 5–8: Ölsäure-methylester.

$C_{19}H_{36}O_2$  (296.5) Ber. C 76.96 H 12.23 Gef. C 77.09 H 12.10

Die isolierte Säure wurde mit wenig Natriumnitrit-Lösung in Elaidinsäure umgelagert. Der Misch-Schmelzpunkt mit aus reiner Ölsäure dargestellter Elaidinsäure ergab jedoch eine Erniedrigung von 6°.

Die Mittelfraktion wurde daher der Ozonisation unterworfen. 8 g der Esterfraktion wurden in 100 ccm Essigester gelöst und 2 Stdn. mit 2-proz. Ozon behandelt. Nach Spaltung des Ozonids wurden die gebildeten Aldehyde mit Permanganat zur Säure oxydiert. Die Fraktionierung der Ester ergab 2 Hauptfraktionen: Pelargon- und Palmitinsäure (Schmp. u. Misch-Schmp. 61°).

Palmitinsäure (III)

$C_{16}H_{32}O_2$  (256.4) Ber. C 74.95 H 12.57 Gef. C 75.02 H 12.46

Pelargonsäure

$C_9H_{18}O_2$  (158.3) Ber. C 68.31 H 11.46 Gef. C 68.57 H 11.34

Die Isolierung eines einheitlichen Produkts aus der Fraktion 1 gelang nicht. In den Autoxydationsprodukten wurde ferner Essigsäure durch Kakodylreaktion nachgewiesen.

#### Undecylensäure (V)

Auch hier wurden 50 g Undecylensäure mit 20 Äquiv. Kaliumhydroxyd in 2000 ccm Wasser bei 130° und 100 at Sauerstoff oxydiert. In 12 Stdn. wurden 6 Atome Sauerstoff je Mol. Säure aufgenommen. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte wie oben bei Ölsäure angegeben. Zunächst wurden bei Normaldruck 2.5 g Ester niederer Abbaustufen abdestilliert. Im wesentlichen handelte es sich um Essigsäure (Kakodylreaktion) und Oxalsäure (Permanganat-Entfärbung). Die übrigen Ester wurden i. Vak. fraktioniert:

Fraktion	Sdp. <sub>12</sub>	D <sub>20</sub> <sup>d</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Menge	%
1	115–120°	0.9122	1.4355	12.6 g	42
2	120–125°	0.8938	1.4386	6.4 g	
3	125–130°	0.8998	1.4397	1.9 g	
4	135–145°	0.9921	1.4478	1.5 g	7
5	145–150°	0.9997	1.4490	1.0 g	
6	155–160°	1.0050	1.4501	1.1 g	
7	160–170°	1.0165	1.4511	2.0 g	6
8	170–185°	1.0422	1.4559	1.1 g	
Niedere Abbaustufen				2.5 g	5
Verharzter Rückstand				4.8 g	10
Total aufgespalten					30

Die Fraktionen 1–3 bestanden aus Undecylensäure (V) und *iso*-Undecylensäure (VIII). Diese Fraktionen wurden — wie oben bei Ölsäure angegeben — ozonisiert. Hierbei konnten Formaldehyd, Sebacinaldehydester und Nonylaldehyd (VII) nachgewiesen werden.

Semicarbazon des Sebacinaldehydesters: Schmp. u. Misch-Schmp. 94°.

Semicarbazon des Nonylaldehyds: Schmp. u. Misch-Schmp. 100°.

Die Fraktionen 5 und 6 bestanden völlig, Fraktion 4 zum größten Teil aus Azelainsäureester. Die freie Säure (VI) schmolz nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 106° (Misch-Schmp.).

$C_9H_{16}O_4$  (188.2) Ber. C 57.43 H 8.57 Gef. C 57.25 H 8.88

Die höheren Fraktionen lieferten nach der Verseifung ein Gemisch von Glykolmonocarbonsäuren, die wahrscheinlich durch die Isomerisierung und Autoxydation der Undecylensäure (V) gebildet waren.

#### Ricinolsäure (IX)

Beim Eindampfen der autoxydierten neutralen Lösung trat ketonartiger Geruch auf, so daß vor weiterem Einengen alkalisch ausgeäthert wurde. Das aus der Ätherschicht isolierte Öl erwies sich als Methyl-hexyl-keton (Sdp.<sub>760</sub> 160–180°; D<sub>20</sub><sup>4</sup> 0.8190. Semicarbazon: Schmp. 121°; mit Kalilauge und *m*-Dinitro-benzol Rosa-Färbung).

Die Säuren wurden wie oben angegeben weiterverarbeitet, wobei folgende Esterfraktionen erhalten wurden (Ansatz: 50 g Ricinolsäure):

Fraktion	Sdp. <sub>12</sub>	D <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Menge	%
1	135–155°	0.9976	4.8 g	10
2	155–200°	0.9432	1.0 g	35
3	220–230°	0.9252	17.2 g	
4	230–240°	0.9324	0.9 g	
Methyl-hexyl-keton			3.9 g	8
Harz			3.7 g	7
Totaler Abbau				40

Als Vorlauf gingen bei Normaldruck 0.4 g Ameisen- und Essigsäureester über.

Während die Fraktion 3 lediglich aus unveränderter Ricinolsäure (IX) bestand, wurde durch Verseifung der Fraktion 1 Sebacinsäure (II) isoliert (Schmp. u. Misch-Schmp. 132°).



#### $\alpha$ -Eläostearinsäure

Die kristallisierte  $\alpha$ -Eläostearinsäure wurde aus Holzöl gewonnen. Wegen ihrer großen Sauerstoffaffinität wurde sie unmittelbar nach ihrer Isolierung – wie oben beschrieben – der Druckoxydation unterworfen. Die Sauerstoffaufnahme betrug etwa 12 Atome je Mol. Säure in 5 Stdn. Nach Aufarbeitung wurden folgende Esterfraktionen erhalten (Ansatz: 35 g Eläostearinsäure):

Fraktion	Sdp. <sub>760</sub>	D <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Menge	%
1	30–80°		1.9 g	6
2	100–110°	0.9004	2.1 g	7
	Sdp. <sub>12</sub>			
3	100–120°	1.0233	1.3 g	12
4	130–140°	1.0363	1.7 g	
5	140–145°	1.0280	2.1 g	
6	170–190°	1.0354	1.6 g	15
7	190–215°	1.0439	2.2 g	
8	225–240°	teilweise fest	1.5 g	
Harz			3.3 g	10
Totaler Abbau				50

Die Fraktion 1 bestand aus niederen Abbauprodukten, in denen Ameisen- und Oxalsäure nachgewiesen wurden. Die Fraktion 2 lieferte nach Verseifung Buttersäure (XII) (Sdp. 160–165°). Bei längerem Stehen in Eis + Kochsalz wurde die Säure fest (Unterschied von Valeriansäure). Zur weiteren Charakterisierung wurde das Silbersalz hergestellt:



Die Fraktionen 4 und 5 lieferten nach Verseifung Korksäure (XIII) (Schmp. u. Misch-Schmp. 139°).

