

dazu, beim nachfolgenden Abtreiben Gewißheit über ein quantitatives Abfangen der Ni-Verbindung zu erhalten. Man erhitzt nun den fast trockenen Rückstand im Lauf von 2 Stdn. langsam auf 60–70° i. Hochvak. und hält dann diese Temperatur etwa 6 Stdn. aufrecht. Dabei verflüchtigt sich die Hauptmasse des Metallorganyls in die erste Kühlfalle. Man steigert abschließend die Temperatur noch 2 Stdn. auf 80° und füllt dann das Gesamtsystem mit N₂.

Nach dem Auftauen enthält die erste Kühlfalle das Produkt als rote Flüssigkeit wie auch als schmierige rote Kristalle, die durch vorsichtiges Erwärmen auf etwa 45° zum Schmelzen gebracht und so mit der Flüssigkeit vereinigt werden. Dann ersetzt man das Einleitrohr der Falle im N₂-Gegenstrom durch einen Kernaufsatz mit Hahn und zieht die Lösungsmittelreste im Wasserstrahlpumpenvakuum ab. Das verbleibende rote Öl wird bei 10–12° und 2–3 Torr 8 Stdn. getrocknet. Eine dahinter geschaltete Falle zeigt, daß sich dabei nur geringe Mengen der roten Substanz verflüchtigen. Der vollkommen trockene Rückstand wird zuletzt bei 4–5° langsam i. Hochvak. sublimiert, wobei der untere Teil des Sublimationsgefäßes mit Wasser und der obere mit Eis umgeben ist. Nach dreimaliger Sublimation sind die entstandenen roten Nadeln analysenrein und schmelzen im geschlossenen Rohr bei 41–42°. Ausb. 1.4 g (18 % d. Th., bez. auf Ni(CO)₄).

Ni(C₅H₈)₂ (190.9) Ber. C 62.92 H 6.34 Ni 30.74
Gef. C 62.78 H 6.35 Ni 30.65 Mol.-Gew. 183*)

*) kryoskop. in Benzol

ERNST JANTZEN UND HOLGER ANDREAS

Reaktion ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat; Anwendung für präparative Trennungen, I

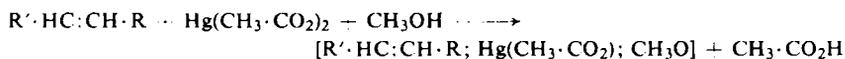
Aus der Abteilung für Technische Chemie des Chemischen Staatsinstituts Hamburg
(Eingegangen am 3. März 1959)

Die Umsetzung von Methylestern ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat in Methanol führt zu relativ beständigen Addukten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion folgt dem Gesetz der 2. Ordnung. Diskontinuierliche Gegenstromverteilung ermöglicht nach der Adduktbildung ungesättigter Fettsäuremethylester deren nahezu quantitative Abtrennung aus Gemischen mit gesättigten Fettsäureestern. Die Trennung *cis-trans*-isomerer ungesättigter Fettsäuren über ihre Quecksilberaddukte gelingt ebenfalls mit hohem Reinheitsgrad und befriedigender Ausbeute auf Grund ihrer unterschiedlichen *RG*. *cis-trans*-Isomerisierung wurde hierbei bisher nur in sehr geringem Ausmaß beobachtet.

Bei der Untersuchung von natürlichen Fettsäuregemischen gelingt die Trennung nach der Kettenlänge meist leicht; gute Destilliersäulen geben in der Regel scharf begrenzte Fraktionen, in denen die Komponenten gleicher Kohlenstoffzahl vollständig gesammelt sind. Viel schwieriger ist es, diese Fraktionen weiter nach der

Zahl der Doppelbindungen zu zerlegen. Mit den hierfür gebräuchlichen Verfahren Trennung über Salze, Tieftemperatur-Kristallisation, Bildung von Harnstoffverbindungen, Umwandlung in Polybromsäuren oder Bildung von Quecksilberaddukten nach BERTRAM¹⁾ — läßt sich die Aufgabe nur teilweise lösen. Im hiesigen Institut hatte nun W. RICHAU²⁾ versucht, die Unterschiede der Verteilungskoeffizienten zwischen zwei Flüssigkeiten für solche Trennungen zu nutzen. Dabei zeigte sich, daß man gesättigte Säuren von ungesättigten dann mit kleinem Aufwand und vollständig scheiden kann, wenn man dem als die eine Flüssigkeit dienenden Methanol Quecksilberacetat zugibt. Dieses Verfahren erwies sich als so vorteilhaft, daß eine genauere Prüfung der in ihm liegenden, anscheinend viel weiter reichenden Möglichkeiten lohnend erschien.

Die Anlagerung von Quecksilberacetat an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die auch bei Richaus Verfahren statthat, ist seit der grundlegenden Arbeit von K. A. HOFMANN und J. SAND³⁾ oft untersucht worden. In Methanol verläuft sie nach der Gleichung:



Über den Verlauf der Umsetzung speziell mit den Estern der ungesättigten Fettsäuren scheinen bisher keine Untersuchungen durchgeführt zu sein. So haben wir zunächst für einige der wichtigsten Olefin-Fettsäuren dieses Typus festgestellt, wieweit ihre Umsetzung mit Quecksilberacetat vor sich geht und mit welchen Geschwindigkeiten sie verläuft.

GRAD DER UMSETZUNG

Wir ließen äquivalente Mengen von Quecksilberacetat und Methylestern ungesättigter Fettsäuren in Methanol bei Raumtemperatur reagieren, bis keine Abnahme an Hg²⁺-Ion mehr stattfand. Aus der verbrauchten Quecksilbermenge ergaben sich folgende Umsetzungsgrade:

Tab. I. Umsatz von Methylestern ungesättigter Fettsäuren mit Quecksilber(II)-acetat in %

Ölsäure	98.7	Elaidinsäure	97.6
Erucasäure	98.7	Brassidinsäure	98.5

Die Reaktion verlief also in allen Fällen fast vollständig in Richtung auf die Adduktbildung, vielleicht sogar weiter als es die Zahlen aussagen, denn die Bestimmungsverfahren dürften eher etwas zu niedrige als zu hohe Werte ergeben haben.

Dieser Befund schließt noch nicht aus, daß die Reaktion reversibel ist, daß die Adduktbildung also mit relativ großer, die gegenläufige Spaltung aber mit geringer Geschwindigkeit verläuft. Um diese Frage genauer zu prüfen, wurde versucht, ob die Gegenreaktion dann merklich wird, wenn man einer fertig umgesetzten Lösung den eventuell im Gleichgewicht vorhandenen Ester laufend entzieht. Man kann mit Isooctan den Ölsäureester viel leichter aus der methanolischen Reaktionslösung

¹⁾ S. H. BERTRAM, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **46**, 397 [1927].

²⁾ Dissertat. Univ. Hamburg 1953.

³⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **33**, 1340 [1900].

extrahieren als das Addukt (Verhältnis der Verteilungskoeffizienten 39:1) oder gar das Quecksilberacetat. Im Falle eines Gleichgewichtes der Reaktion sollte dann im Extrakt das molare Verhältnis: Gesamte Ölsäure/Quecksilber größer als 1 sein. Jedoch ergab die Analyse eines Extraktes nach 24stündigem laufenden Ausziehen nicht mehr als das Verhältnis 1.025:1, also keine die analytische Genauigkeit überschreitende Verschiebung. So darf man die Bildung des Adduktes, zum mindesten bei großem Überschuß an Methanol, für die praktische Anwendung als eine *nicht umkehrbare* Reaktion ansehen.

Hieraus ergibt sich für die praktische Trennung ungesättigter Fettsäuren: man kann die Adduktbildung in Methanol nicht verwenden, um etwa auf Grund von Gleichgewichten der Umsetzung ein Gegenstromverfahren durchzuführen. Dagegen ist es, wie unten gezeigt wird, möglich, Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit zu nutzen.

GESCHWINDIGKEIT DER REAKTION

Für die Bildung von Quecksilberaddukten hat G. F. WRIGHT⁴⁾ zwei Reaktionswege diskutiert. Im einen Falle könnte primär aus Quecksilber(II)-acetat durch Alkohololyse Quecksilbermethoxyacetat entstehen, das sekundär an die Doppelbindung angelagert wird. Die andere Möglichkeit ist die primäre Addition des Quecksilber(II)-acetats an die Doppelbindung und die nachträgliche Verdrängung des nicht ionogen gebundenen Acetatrestes durch Methanol. Für diese letztere Reaktionsfolge scheint uns die Beobachtung von G. SPENGLER⁵⁾ zu sprechen, daß bei Äthylen und Propylen eine Adduktbildung auch in Gegenwart von viel Essigsäure, ja sogar in Abwesenheit von Methanol in Eisessig statthat.

Die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion wird bei großem Überschuß an Methanol durch die Anlagerung des Quecksilbersalzes bestimmt. Hierfür sprechen die Beobachtungen von A. M. BIRKS und G. F. WRIGHT⁶⁾, nach denen Peroxyde oder Bortrifluorid, also typische Aktivatoren für Doppelbindungen, die Reaktion stark beschleunigen. Zudem haben P. BRANDT und O. PLUM⁷⁾ für Äthylen gezeigt, daß die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion nach der 2. Ordnung abläuft. Unsere eigenen Messungen bestätigen diesen Befund für die Methylester der höheren Fettsäuren. Nach der 2. Ordnung müßte die Anlagerung des Quecksilbersalzes vor sich gehen, während die primäre oder sekundäre Alkohololyse wegen des großen Überschusses an Methanol sehr nahe der 1. Ordnung folgen sollte.

Zur Messung der *RG* mischten wir methanolische Lösungen äquivalenter Mengen von Fettsäuremethylester und Quecksilber(II)-acetat und ließen jeweils eine Zeitlang bei 20.0° reagieren. Die sofort angeschlossene Analyse wurde nach zwei Verfahren (a bzw. b) durchgeführt.

a) *Analyse durch Bestimmung des unverbrauchten Esters*

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die methanolische Lösung schnell mit einem abgemessenen Volumen Isooctan extrahiert. Im Auszug ließ sich die Gesamt-Estermenge (Ester, frei und im Addukt) über die Jodzahl bestimmen. Zur Berechnung des

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 57, 1993 [1935].

⁵⁾ Brennstoff-Chem 37, 47 [1956].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 62, 2412 [1940].

⁷⁾ Acta chem. scand 7, 97 [1953].

Umsatzes mußten die Verteilungskoeffizienten des Esters und des Adduktes bekannt sein. Bestimmungen dieser Konstanten ergaben folgende Werte:

Tab. 2. Verteilungskoeffizient von Methylestern ungesättigter Fettsäuren zwischen Isooctan und Methanol (20.0°), Konzentration in Methanol ca. 0.02 Mol/l

Methylester der	Verteilungskoeffizient bei einem Wassergehalt des Methanols von	
	5%	20%
Ölsäure	10.8	34.3
Elaidinsäure	11.95	80.3
Erucaäure	20.94	
Brassidinsäure	21.52	
Linolsäure	6.55	

Der Verteilungskoeffizient für das Addukt von Ölsäure-methylester in dem Flüssigkeitspaar Isooctan/Methanol (95-proz.) ergab sich aus Extraktionsversuchen mit fertig umgesetzten Gemischen bei 20.0° zu 0.28. Wegen dieser geringen Größe hat die Verteilung des Adduktes erst dann einen wesentlichen Einfluß auf die Berechnung des Reaktionsablaufes, wenn der Umsatz weit fortgeschritten ist.

Die Umsetzung der Fettsäuremethylester mit Quecksilberacetat erfolgte hier wegen der anschließenden Verteilung in 95-proz. Methanol, das mit Isooctan gesättigt war. Für Ölsäure-methylester (Anfangskonzentration $a = 0.04$ Mol/l, 20.0°) wurden folgende Werte erhalten:

Tab. 3. Kinetik der Umsetzung von Ölsäure-methylester mit Quecksilber(II)-acetat bei 20°

t (Min.)	x (Mol/l)	k_1 (1/Min.)	k_2 (l/Mol·Min.)
3.5	0.01634	0.149	4.86
5.5	0.02066	0.131	4.79
9.5	0.02634	0.112	4.97
27.5	0.03392	0.067	4.89
81.5	0.03768	0.034	4.57

Für gleiche Anfangskonzentrationen a beider Reaktionspartner wurden aus der Konzentration x des gebildeten Adduktes die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nach den integrierten Gesetzen der 1. bzw. der 2. Reaktionsordnung

$$k_1 t = \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{bzw.} \quad k_2 t = \frac{x}{a(a-x)}$$

berechnet. Während k_1 einen Gang aufweist, sind für k_2 annähernd gleichbleibende Werte ermittelt. Die Reaktion folgt also dem Gesetz der 2. Ordnung.

Tab. 4. Nach Methode a) ermittelte RG -Konstante der Umsetzung von Fettsäuremethylestern mit Quecksilber(II)-acetat bei 20°

	k_2 (l/Mol·Min.)		k_2 (l/Mol·Min.)
Ölsäure	4.85	Elaidinsäure	0.390
Erucaäure	1.23	Brassidinsäure	0.153

Auf gleichem Wege wurden für andere Fettsäureester die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Die ermittelten Konstanten ($a = 0.04$ Mol/l, 20.0°) gibt Tab. 4.

b) Analyse durch Bestimmung des unverbrauchten Quecksilberacetats

B. BUDESINSKY⁸⁾ hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Doppelbindungen angegeben, das auf der Anlagerung von Quecksilberacetat beruht und bei dem nach vollendeter Addition das überschüssige $\text{Hg}^{2\oplus}$ -Ion in Gegenwart der Addukte komplexometrisch bestimmt wird. Die Methode folgt im wesentlichen der von G. SCHWARZENBACH⁹⁾ angegebenen Substitutionstitration von $\text{Hg}^{2\oplus}$ -Ionen.

Mit diesem Verfahren lassen sich nun auch unvollständige Umsetzungen verfolgen. Nach verschiedenen Zeiten wird jeweils ein aliquotes Volumen der Reaktionslösung entnommen und in vorgelegte Zinkkomplexonatlösung gegeben. Dadurch kommt, wie wir feststellten, die Anlagerungsreaktion sofort zum Stillstand. Das nicht für die Adduktbildung verbrauchte Quecksilber oder, genauer gesagt, das durch dieses verdrängte Zink läßt sich dann mit Komplexon III gegen Eriochromschwarz T zurücktitrieren.

Überraschenderweise waren zunächst die nach diesem Verfahren erhaltenen k -Werte abhängig von der Zeit und im Mittel höher als die nach a) gewonnenen. Als Ursachen hierfür ergaben sich: erstens hatte der verwendete Ölsäure-methylester, als die Reihe b) gemessen wurde, durch Lagern schon etwas Peroxyd gebildet, und zweitens hatte in der Versuchsanordnung nach b) die Luft während der Addition ungehinderten Zutritt, bei dem Verfahren nach a) aber nur verschwindend geringen.

Tab. 5. Nach Methode b) ermittelte RG -Konstante der Umsetzung von peroxydfreiem Ölsäure-methylester (a 0.04 Mol/l) mit Quecksilber(II)-acetat bei 20°

t (Min.)	In absol. Methanol		In 95-proz. Methanol,
	unter Luftzutritt k_2 (l/Mol·Min.)	unter Stickstoff k_2 (l/Mol·Min.)	gesätt. mit Isooctan unter Stickstoff k_2 (l/Mol·Min.)
3	7.50	5.91	(6.05)
6	7.65	6.29	5.44
9	7.52		
12		6.30	4.99
24		5.99	4.86
30	6.88		
40		5.85	4.73
60		5.77	
70			4.86
90	6.82	5.94	4.16
Mittel	7.20	6.10	4.84

Man ersieht aus den Spalten 2 und 3, daß die Umsetzung in Gegenwart von Luft (Zutritt durch Rühren erhöht) um etwa 20% schneller verlief als unter Stickstoff. Enthielt der eingesetzte Ester schon Peroxyd, so wurden zu Beginn der Reaktion wesentlich höhere k -Werte gefunden, die dann, offensichtlich durch Verbrauch des Peroxyds, schnell zurückgingen. Auch das Lösungsmittel zeigte starken Einfluß: Wasser im Methanol steigerte die RG , z. B. betrug k_2 in 95-proz. Methanol unter

⁸⁾ Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1147 [1957].

⁹⁾ Die komplexometrische Titration, Ferd. Enke Verlag Stuttgart 1956.

Stickstoff 6.56, Isooctan hemmte beträchtlich, s. Spalte 4; die hier gefundenen Werte stimmen mit denen nach a) überein.

In den zahlreichen Meßreihen waren die k -Werte zu Beginn des Umsatzes oft etwas zu hoch, wohl weil sich der Luftsauerstoff nur schwer ganz ausschließen ließ. Gegen Ende der Reaktion gingen die k -Werte stets zurück; die Ursache ließ sich noch nicht sicher erkennen. Entsprechende Beobachtungen liegen bereits für Äthylen vor⁷⁾.

EIGENSCHAFTEN DER QUECKSILBERADDUKTE

Die von uns durch Anlagerung von Quecksilber(II)-acetat an ungesättigte Fettsäuremethylester in Methanol erhaltenen Addukte stellten nach der Reinigung durch Behandeln mit Lösungsmitteln oder über Adsorptionssäulen normalerweise dicke Öle dar, die auch nach Tiefkühlung mit oder ohne Lösungsmittel nicht kristallisierten. Eine Ausnahme bildeten die Abkömmlinge solcher Ester, welche die Doppelbindung endständig in Form einer Vinylgruppe trugen. Die Methylester der Δ^9 -Decensäure und der Δ^{10} -Undecensäure ergaben wohl ausgebildete, feste Addukte, die sich sehr gut umkristallisieren ließen. Die flüssigen Addukte sind in der Form, wie man sie durch Abdampfen des Lösungsmittels erhält, wenig beständig und zeigen nach wenigen Wochen Trübungen. Grauweisse Niederschläge schieden sich auch bei Kristallisationsversuchen unter Erwärmen auf etwa 40° aus.

Wegen dieser thermischen Empfindlichkeit vermeiden wir schon bei der Anlagerung jede Erwärmung und nehmen auch die weitere Behandlung (z. B. Abdampfen von Lösungsmittel) bei möglichst niedriger Temperatur vor.

TRENNUNG DER ESTER GESÄTTIGTER UND UNGESÄTTIGTER FETTSÄUREN

Die Ester aller ungesättigten Fettsäuren, die im hiesigen Institut bisher geprüft worden sind, nämlich normale Monoene der Kettenlängen C_{10} – C_{20} und Polyene C_{16} – C_{20} , *cis*- und *trans*-Formen, reagierten leicht und nahezu quantitativ mit Quecksilberacetat. Allerdings erstreckte sich die Untersuchung bisher noch nicht auf Ketten, in denen die Doppelbindung nahe der Carbomethoxygruppe oder einer Verzweigungsstelle steht, und nicht auf Konjuene. Unter Vorbehalten für diese letzten Stoffgruppen kann man also damit rechnen, daß sich die meisten der natürlichen ungesättigten Fettsäuren in Quecksilberaddukte überführen und dann von den begleitenden gesättigten abtrennen lassen.

Das Verfahren ist einfach: 50 g Quecksilberacetat und 4 g Essigsäure werden in 95-proz. Methanol zu einem Liter gelöst. Davon benutzt man bei kleiner Jodzahl 40 ccm, bei Jodzahlen > 100 aber $0.4 \cdot JZ$ ccm je g Ester, mischt in einer fast gefüllten Flasche und läßt verschlossen im Dunkeln stehen. Sind nur *cis*-Formen vorhanden, so geht die Reaktion über Nacht zu Ende, *trans*-Verbindungen erfordern 2 Tage, vielleicht noch mehr, wenn sie hochmolekular ($> C_{22}$) sind. Die Lösung wird dann unter Verwendung einiger Scheidetrichter im Gegenstrom mit Benzin extrahiert. Die gesättigten Ester fallen nach Verdampfen des Benzins an, die ungesättigten werden durch eine kurze Behandlung der Methanollösung mit kalter Salzsäure gespalten und ebenfalls mit Benzin extrahiert.

Die Extraktion im Gegenstrom nutzt die großen Unterschiede der Verteilungskoeffizienten für Ester und Addukte. Das Verhältnis dieser Koeffizienten für Stearin-

säure-methylester und Addukt des Ölsäure-methylesters ist beispielsweise 63:1. Dementsprechend erhielten wir leicht aus einem Gemisch der Methylester von Stearinsäure und Ölsäure (2:1) nach der Addition und einem kurzen Extraktionsgang den ersteren mit einem Reinheitsgrad von 99.2%, den letzteren mit 97.5% und mit einer Gesamtausbeute für beide von 97.2%. Durch einen etwas längeren Verteilungsgang hätte sich die Reinheit noch steigern lassen.

Das Trennungsverfahren bringt die besten Ergebnisse, wenn die Kettenlängen der Komponenten ungefähr gleich sind. Liegen auch niedermolekulare, gesättigte Ester im Gemisch vor, so werden sie schwerer aus dem Methanol zu extrahieren sein, und für sehr hochmolekulare Addukte andererseits besteht der Verdacht, daß sie relativ stark in die Benzolphase streben. Dementsprechend müssen in solchen Fällen mehr Extraktionsstufen durchgeführt werden. Es empfiehlt sich also, die *Trennung mit engen Destillationsschnitten vorzunehmen*.

Die Trennung von Fettsäuren nach ihrem Sättigungsgrad mit Hilfe von Quecksilberacetat besitzt gegenüber anderen Verfahren den grundsätzlichen Vorteil, daß sie spezifisch auf die charakteristische Molekülgruppe anspricht und nicht etwa nur auf Unterschieden der physikalischen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) beruht. Verglichen mit der auch auf chemischen Unterschieden basierenden Bromanlagerung, führt die Trennung über Quecksilber-Addukte, soweit wir bisher sehen, in viel geringerem, verschwindendem Maße zu Isomerisierungen (s. u.).

TRENNUNG VON UNGESÄTTIGTEN *cis-trans*-ISOMEREN

Quecksilber(II)-acetat wird an die *cis*-Formen der ungesättigten Fettsäuren viel schneller angelagert als an die entsprechenden *trans*-Isomeren. Das gleiche Verhalten wurde schon für andere ungesättigte Verbindungen festgestellt^{5,10,11}). Diese unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich für die Trennung von *cis-trans*-Isomeren ausnutzen; für *cis*- und *trans*-Buten-(2) haben dies bereits THOMAS und WETMORE¹⁰) gezeigt.

Für die praktische Trennung von *cis-trans*-isomeren Fettsäureestern kann man so verfahren, daß man das Gemisch mit einer zur vollständigen Umsetzung nicht ausreichenden Menge an Quecksilberacetat in Methanol reagieren läßt und danach das gebildete Addukt (vorwiegend aus *cis*-Verbindung bestehend) auf dem Wege der Verteilung von den freien Estern (vorwiegend *trans*-Verbindung) trennt. Man kann auch mit einem Überschuß an Acetat arbeiten, muß die Reaktion dann aber rechtzeitig abstoppen, z. B. durch eine Verteilung. Die zweite Arbeitsweise ist wegen der höheren Quecksilberacetat-Konzentration die schnellere, verlangt aber, daß man den Ablauf verfolgt, etwa durch komplexometrische Titration aliquoter Proben.

Für die Durchführung beider Methoden ist es wichtig, den günstigsten Umsatz zu wählen. Er läßt sich errechnen, wenn man das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der beiden zu trennenden Isomeren kennt. Aus den oben aufgeführten Werten ergibt sich für zwei Isomerenpaare das Verhältnis k_{tr}/k_{cis} zu etwa 1/10. Unterstellt man bis zum Vorliegen weiterer Messungen, daß dieser Wert normal ist,

¹⁰) M. H. THOMAS und F. E. W. WETMORE, J. Amer. chem. Soc. **63**, 136 [1941].

¹¹) W. H. BROWN und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1991 [1940].

so läßt sich allgemeiner vorhersehen, wie weit man ein Gemisch *cis-trans*-isomerer Ester umsetzen muß, um den gewünschten Trenneffekt zu erreichen.

Für die Anlagerungsgeschwindigkeit von Quecksilberacetat an ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Fettsäureestern in überschüssigem Methanol gilt:

$$dx/dt = k_{cis} \cdot (a-x) \cdot c_{Hg} \quad \text{und} \quad dy/dt = k_{tr} \cdot (b-y) \cdot c_{Hg}$$

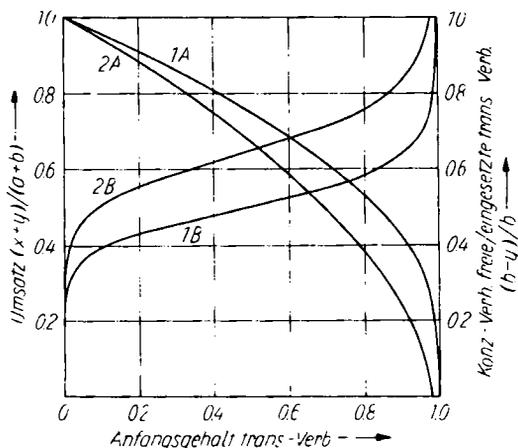
Darin bedeuten: a = Anfangskonz. des *cis*-Esters, b = Anfangskonz. des *trans*-Esters, x = Konz. des Hg-*cis*-Ester-Adduktes, y = Konz. des Hg-*trans*-Ester-Adduktes und c_{Hg} = Konz. des unverbrauchten Quecksilberacetats. Durch Dividieren, Umformen und Integrieren erhält man:

$$\frac{b-y}{b} = \left(\frac{a-x}{a} \right)^{k_{tr}/k_{cis}}$$

Wird der angestrebte Reinheitsgrad der *trans*-Fraktion durch $(b-y)/(a+x) = N$ ausgedrückt und $k_{tr}/k_{cis} = \alpha$ gesetzt, so erhält man nach Umformen:

$$\frac{x+y}{a+b} = 1 - \frac{N+1}{N^{1/(1-\alpha)}} \cdot \frac{a}{a+b} \cdot \left(\frac{b}{a} \right)^{1/(1-\alpha)}$$

Der errechnete Wert $(x+y)/(a+b)$ stellt den Umsatz dar, der erreicht werden muß, um zu der gewünschten Reinheit zu führen. In der Abbildung sind die erforderlichen Umsätze für 98 bzw. 99,8% *trans*-Gehalt in dem nicht umgesetzten Endprodukt in Abhängigkeit vom Anfangsgehalt des Gemisches unter der Voraussetzung $k_{tr}/k_{cis} = 0.1$ dargestellt, dazu auch die Konzentration an nicht umgesetzter *trans*-Verbindung, bezogen auf die anfängliche.



Trennung von Gemischen *cis-trans*-isomerer Fettsäuremethylester unter Zugrundelegung von $k_{tr}/k_{cis} = 0.1$; Kurven 1: Anreicherung auf 99,8%, Kurven 2: auf 98% *trans*-Gehalt; für die A-Kurven gilt die linke Ordinate, für die B-Kurven die rechte

Bei einem Anfangsgehalt von 0.4 an *trans*-Verbindung müßte man z. B. den Umsatz 0.75 wählen, um ein 98-proz. Endprodukt zu erhalten, und das Verhältnis von nicht umgesetzter zu angewandter *trans*-Verbindung würde 0.62 sein. Dementsprechend wäre nach dem ersten der oben genannten Verfahren die Menge des Quecksilber-

acetats zu bemessen, bzw. nach dem zweiten die Reaktion nach Erreichung dieses Umsatzes abzustoppen.

Die durch das Diagramm dargestellten Werte geben nur die Vorgänge während der Umsetzung wieder und berücksichtigen die Einflüsse der weiteren Aufarbeitung nicht. Weil die Trennung von Addukten und freien Estern nie ganz vollständig verläuft, werden je nach Güte des Trennungsganges Reinheit und Ausbeute etwas verschlechtert. Dementsprechend wird man den Umsatz praktisch etwas höher als theoretisch wählen, um die gewünschte Reinheit tatsächlich zu erreichen.

Wir setzten ein Gemisch aus gleichen Teilen Ölsäure- und Elaidinsäure-methylester mit 74% der für einen vollständigen Umsatz erforderlichen Quecksilberacetatmenge um. Nach fünf Stunden verteilten wir im Gegenstrom zwischen 95-proz. Methanol und Isooctan und isolierten 52% des eingesetzten Elaidinsäureesters mit dem Schmelzpunkt 10.2 statt 10.75°, entsprechend 96% Reinheitsgrad.

Der Wert einer Methode zur Trennung von *cis-trans*-Isomeren hängt entscheidend davon ab, ob in ihrem Verlauf und gegebenenfalls in welchem Grade eine Isomerisierung statthat. Deshalb wurde diese Frage hier besonders geprüft. Wir verwandelten Ölsäure-methylester, der nach seiner IR-Absorption frei von *trans*-Isomerem war, zu 98.5% in das Addukt und setzten durch Behandlung mit kalter Salzsäure den Ester wieder in Freiheit. Weder der nicht umgesetzte Anteil noch das Regenerat zeigten im IR-Spektrum die *trans*-Bande bei 965/cm. Das Regenerat wurde nochmals zu 92% in das Addukt übergeführt und anschließend zerlegt. Dieser wiedergewonnene Anteil war spektrographisch rein, aber der nicht umgesetzte ergab eine deutliche *trans*-Bande, die auf eine *cis-trans*-Isomerisierung von ungefähr 0.5% während einer Umsetzung und Rückverwandlung schließen ließ.

Ein nativer Linolsäure-methylester, der über ein Addukt wiedergewonnen war, zeigte im IR-Spektrum keine *trans*-Bande. Es kann also auch hier keine Umlagerung erfolgt sein, die bis zu erkennbaren Konzentrationen (1–2%) geführt hat. Allgemein haben wir bei Trennungen über Quecksilber-Addukte niemals *trans*-Banden in den Spektren der Regenerate beobachtet, wenn nicht bereits im Ausgangsmaterial *trans*-Verbindungen nachgewiesen werden konnten.

Im Vorangegangenen wurde gezeigt, daß man die Trennung von Estern und Addukten durch Gegenstromverteilung vornehmen kann. Eine folgende Abhandlung wird über einen chromatographischen Weg berichten, auf dem ungesättigte Fettsäureester auch nach Unterschieden im Sättigungsgrad getrennt werden können.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herkunft und Eigenschaften der Methylester

Ölsäure-methylester: Spanisches Olivenöl esterte man mit Methanol um, destillierte bei weniger als 1 Torr über eine Kolonne, zerlegte die C₁₈-Fraktion durch Tieftemperatur-Kristallisation und kristallisierte den Ölsäureesteranteil oft um, bis die im Hochvakuum destillierten Ester aus Kristallisat und Filtrat keine Unterschiede im Schmelzpunkt und in der Lichtbrechung zeigten. Eigenschaften s. u.

Elaidinsäure-methylester: Elaidinsäure wurde aus Ölsäure durch Behandlung mit N₂O₃ hergestellt, aus Aceton bei -20° bis zum Gleichbleiben der Schmelzpunkte (43.5-43.7°) umkristallisiert, mit Methanol (2% HCl) in den Ester übergeführt und im Hochvakuum destilliert. Eigenschaften s. u.

Erucasäure-methylester: Aus deutschem Rüböl wie der Ölsäure-methylester gewonnen. Eigenschaften s. u.

Brassidinsäure-methylester wurde aus Erucasäure-methylester durch Behandlung mit N₂O₃ hergestellt und durch Kristallisation aus Aceton bei -10° bis zum Gleichbleiben des Schmelzpunktes gereinigt. Eigenschaften s. u.

Eigenschaften der Methylester

Methylester von	Schmp. *) °C	Erst.-P. *) °C	n _D ²⁰	n _D ³⁵	Jodzahl Ber. Gef.
Ölsäure	- 19.58		1.4524		85.6 85.6
Elaidinsäure	+ 10.75		1.4519		85.6 85.6
Erucasäure	1.16/ -1.20		1.4560	1.4501	72.0 72.2
Brassidinsäure	+ 29.90	-29.85		1.4496	72.0 72.0

*) Bestimmungen mit Thermometer in der Schmelze, nur Elaidinsäureester in Kapillare.

Bestimmung des Umsatzes; Versuch zur Umkehrung der Reaktion

1.1970 g *Ölsäure-methylester* und 1.333 g *Quecksilber(II)-acetat* wurden in Methanol, das 5% Wasser und 0.3% Essigsäure enthielt und mit Isooctan gesättigt war, zu 100 ccm Gesamtvolumen gelöst. Nach viertägigem Aufbewahren in einer fast gefüllten Flasche im Dunkeln wurden 25 ccm entnommen, durch Absaugen bei 20° vom Methanol befreit, der Rückstand in 30 ccm Chloroform aufgenommen und mit 20 ccm 5-proz. Essigsäure ausgezogen. In diesem wäbr. Auszug ließ sich das nicht verbrauchte Quecksilber als HgS bestimmen; man erhielt 11.5 mg HgS, entsprechend 0.063 g Quecksilberacetat in 100 ccm fertig umgesetzter Reaktionslösung bzw. einem Umsatz von 98.7%.

Die verbliebenen 75 ccm Reaktionslösung wurden in einem Extraktionsapparat 24 Stdn. mit Isooctan laufend ausgezogen. Die wie oben vorgenommene Analyse des Methanols ergab dann 11.8 mg HgS in 25 ccm, entsprechend 0.065 g Quecksilberacetat in 100 ccm methanol. Phase, also keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der nicht extrahierten Flüssigkeit, d. h. eine Spaltung des Adduktes durch bevorzugte Extraktion freien Esters war nicht nachzuweisen.

Die Umsetzungsgrade der anderen Ester wurden in gleicher Weise bestimmt, Ergebnisse s. Tab. 1.

Darstellung der Addukte

1. *Ölsäuremethylester-Addukt:* Zu einer Lösung von 14 g *Quecksilber(II)-acetat* in 250 ccm Methanol, das 2.5 ccm Wasser und 1 ccm Essigsäure enthielt, wurden 10 g *Ölsäure-methylester* gegeben. Nach dem Durchmischen in einer fast gefüllten Flasche blieb die Lösung 24 Stdn. bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen. Dann wurde der größte Teil des Methanols unter Benutzung eines Wasserbades von 30° abgesogen, der Rückstand in 100 ccm Chloro-

form aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Absaugen des Chloroforms wurde der Rückstand zur Entfernung der Lösungsmittelreste 5 Stdn. bei 30–40°/0.01 Torr evakuiert. Eine leichte Trübung des erhaltenen Öls ließ sich durch ein Wattefilter beseitigen. Es fielen 13.2 g (66.5 % d. Th.) einer klaren, farblosen Flüssigkeit an.

$C_{22}H_{42}O_5Hg$ (587.2) Ber. C 45.00 H 7.21 Hg 34.17 Gef. C 43.74 H 7.14 Hg 34.08

2. Δ^{10} -Undecensäure-methylester-Addukt: Zu einer Lösung von 1.1575 g *Undecensäure-methylester* in 30 ccm Methanol wurde soviel *Quecksilber(II)-acetat* gegeben, daß Bodenkörper verblieb. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur bis zur Trockne abgesaugt und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm Benzol ausgezogen. Durch eine Säule, die 25 g Kieselgel (RIEDEL-DE HAËN, für Verteilungschromatographie) enthielt, wurden nacheinander die filtrierte Benzollösung, 150 ccm Benzol und 650 ccm Methanol/Äther (1:3) gegeben. Quecksilber ließ sich mit Diphenylcarbazon nur in der Ätherphase nachweisen. Beim Abdampfen dieser Lösung schied sich das Addukt krist. aus; die Reinigung geschah durch Aufnehmen in Äther/n-Hexan (1:1) und Absaugen des Lösungsmittels bis zur Ausscheidung von Kristallen. Ausb. 1.2637 g, Schmp. 63–64°. Das Addukt veränderte sich durch den Schmelzvorgang nicht merklich, denn es zeigte bei Wiederholung der Bestimmung denselben Schmp.

$C_{15}H_{28}O_5Hg$ (489.0) Ber. C 36.84 H 5.77 Hg 41.03 Gef. C 36.84 H 5.80 Hg 40.75

Trennung der Ester gesättigter und ungesättigter Fettsäuren

0.5371 g *Stearinsäure-methylester*, 0.2965 g *Ölsäure-methylester* und 0.621 g *Quecksilber(II)-acetat* wurden gelöst in 50 ccm Methanol, das 5% Wasser und 0.3% Essigsäure enthielt und mit Isooctan gesättigt war. Nach 3 stdg. Stehenlassen wurde eine diskontinuierliche Gegenstromverteilung mit Hilfe von Scheidetrichtern durchgeführt. Sie erfolgte nach bekanntem Schema^{12, 13} dreistufig mit insgesamt 15 Austauschvorgängen. Aus der Isooctanphase fielen nach 10 Min. langem Schütteln mit 15-proz. Salzsäure bei Raumtemperatur, Verdampfen des mit Wasser gewaschenen Octans und Hochvakuumdestillation des Rückstandes 0.5280 g *Stearinsäure-methylester* an, der nach Schmelzpunkt (37.8°) und Jodzahl (0.73) den Reinheitsgrad 99.2% zeigte. Die Methanolphase wurde mit $\frac{1}{8}$ ihres Vol. 30-proz. Salzsäure versetzt, nach 10 Min. mit Wasser auf das doppelte Vol. verdünnt und zweimal mit je 50 ccm Isooctan extrahiert. Nach dem Verdampfen des Isooctans und einer Hochvakuumdestillation des Rückstandes fielen 0.2821 g *Ölsäure-methylester* vom Schmp. –19.9° und der JZ 83.5, also in einer Reinheit von 97.5% an. Aus den Zwischenfraktionen wurden noch 0.0192 g Estergemisch isoliert.

Bei ähnlichen Trennungen enthielten die gewonnenen ungesättigten Ester mitunter Spuren von Hg-Salzen. Deshalb pflegen wir neuerdings die Isooctanlösungen zweimal mit 10-proz. wäbr. Salzsäure zu waschen.

cis-trans-Trennung

1.194 g *Elaidinsäure-methylester*, 1.199 g *Ölsäure-methylester* und 1.91 g *Quecksilber(II)-acetat* wurden in 50 ccm Methanol gelöst, das 5% Wasser und 0.4% Essigsäure enthielt und mit Isooctan gesättigt war. Nach 5 stdg. Stehenlassen erfolgte die Trennung von Ester und Addukt durch eine Gegenstromverteilung nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren. Aus der Octanphase fielen 0.639 g *Elaidinsäureester* vom Schmp. 10.2° (rein 10.75°) an. Nach einem Schmelzdiagramm, das für bekannte Gemische beider Ester erhalten war, betrug der Reinheitsgrad des Elaidinsäure-methylesters 96%, die Ausbeute 52%, bez. auf den eingesetzten *trans*-Ester.

¹²⁾ E. JANTZEN, Dechema Monogr. Nr. 48, Verlag Chemie, Berlin 1932.

¹³⁾ E. HECKER, Z. Naturforsch. 12b, 520 [1957].