

182. Reaktionen der Salpetersäure mit aliphatischen Verbindungen

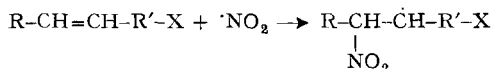
2. Mitteilung: Oxydation von Ölsäure

von G. Gut und A. Guyer

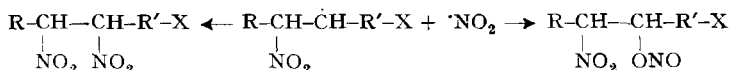
(27. VI. 64)

In einer ersten Mitteilung [1]¹⁾ wurde über den Einfluss der Reaktionsvariablen auf die Nitrierung von Cyclohexan berichtet. Nachstehend sollen die Faktoren, welche den oxydativen Abbau von Ölsäure mit Salpetersäure massgeblich beeinflussen, untersucht werden.

BROMEIS [2], ARPPE [3] und REDTENBACHER [4] oxydierten Ölsäure mit konzentrierter Salpetersäure und erhielten als Hauptprodukte Kork- und Azelainsäure, neben einem an den beiden festen Säuren haftenden Öl, das sie nur mühevoll durch Extraktion mit Äther abtrennen konnten. Neben den erwähnten Säuren fanden REDTENBACHER noch Essig-, Butter-, Valerian-, Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon- und Caprinsäure, ARPPE Bernsteinsäure und BROMEIS Adipin- und Pimelinsäure. Auch Gemische von Bernstein- und Glutarsäure [5] sowie von Adipin-, Kork- und Azelainsäure [6] konnten durch Oxydation von Ölsäure mit Salpetersäure erhalten werden. Beim oben erwähnten, den festen Säuren anhaftenden, in Äther unlöslichen Öl handelt es sich, wie eigene Untersuchungen zeigten, um Nitrierungsprodukte der Ölsäure, denn olefinische Verbindungen addieren sehr leicht Stickstoffdioxid. Nach SHECHTER & CONRAD [7] darf angenommen werden, dass bei der Addition von Stickstoffdioxid an das olefinische Zentrum primär eine Reaktion an dem von der elektronegativen Gruppe entfernteren Kohlenstoffatom stattfindet:



Der Elektronenaustausch des durch Resonanz stabilisierten Radikals mit dem Nitrierungsmittel kann zu einer C-O- oder zu einer C-N-Bindung führen, d. h. zu einem Nitronitrit oder zu einer Dinitroverbindung:



Wie JEGEROW [8] einwandfrei feststellen konnte, fällt die orientierende Wirkung der Carboxylgruppe bei der Ölsäure infolge der grossen Entfernung von der Doppelbindung beinahe aus, so dass sich neben 9-Nitrito-10-nitro-stearinsäure auch die isomere 9-Nitro-10-nitrito-stearinsäure bildet. Nitrite sowie Nitrate sind relativ instabil und können, wie eigene Untersuchungen ergaben, mit Salpetersäure leicht weitergespalten werden.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1678.

Der weitere Abbau und die Spaltung der nitrierten Ölsäure erfolgt nicht nach einem einfachen Schema, denn die primären Nitrierungsprodukte können mit den im Gemisch vorhandenen Komponenten (HNO_3 , NO_2 , NO , H_2O) die verschiedensten Reaktionen eingehen.

I. Einfluss verschiedener Reaktionsvariablen auf die Zusammensetzung der Endprodukte

1. *Druck.* Beim Abbau der Ölsäure mit Salpetersäure ergeben sich sehr ähnliche Verhältnisse bezüglich Druckeinfluss wie bei der Nitrierung von Cyclohexan, jedoch mit dem Unterschied, dass sich im Endprodukt kein Ausgangsprodukt mehr vorfindet. Der primäre Schritt besteht demnach in der Anlagerung von Stickoxid an die Doppelbindung. Die weitere Spaltung zu stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Abbauprodukten ist stark zeitbedingt und findet nicht in erster Linie an der Doppelbindung statt. Der Einfluss des Druckes kommt vor allem bei niedrigen Drucken zur Geltung (Fig. 1), denn schon ab 5 atü bewirkt weitere Druckerhöhung nur mehr eine schwache Veränderung in der Zusammensetzung. Der Verlauf der Bildungskurven der Produkte führt zur Annahme, dass Nitroprodukte wie auch Monocarbonsäuren Zwischenprodukte bei der Bildung von Dicarbonsäuren darstellen. Durch Druckerhöhung kann der Anfall an letzteren erhöht werden, wobei vor allem unter höheren Drucken bevorzugt Glutar- und Bernsteinsäure gebildet werden.

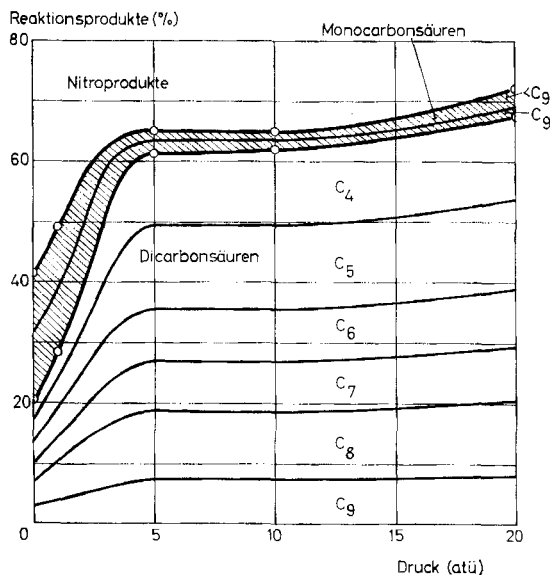


Fig. 1. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Druck

Temperatur = 105°C

Reaktionsdauer = 180 Min.

Salpetersäure: 64-proz.

Katalysator: 0,1% V_2O_5

Molverhältnis Ölsäure/Salpetersäure = 1:30

2. *Temperatur und Salpetersäurekonzentration.* Die Zusammenhänge zwischen Ausbeute bzw. Zusammensetzung der Endprodukte, Reaktionstemperatur und Salpetersäurekonzentration gehen aus Fig. 2 und 3 hervor. Sowohl mit steigender

Temperatur wie auch mit steigender Salpetersäurekonzentration nimmt die Ausbeute an Dicarbonsäuren zu. Je energischer die Reaktionsbedingungen, um so mehr werden die Nitroprodukte und die Monocarbonsäuren zu Dicarbonsäuren abgebaut. Entsprechend dem Abbau der Nitroprodukte und der Monocarbonsäuren steigt der Anteil an Glutar- und Bernsteinsäure im Endprodukt an. Mit höher konzentrierter Salpetersäure wird die Bildung von Azelain- und Korksäure leicht bevorzugt. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die höher konzentrierte Salpetersäure vor allem Nitrite gebildet werden, welche ihrerseits durch Salpetersäure unter Erhaltung der C-Zahl teilweise verändert werden. So lässt sich z. B. Cyclohexylnitrit mit ca. 80-proz. Ausbeute in Adipinsäure überführen.

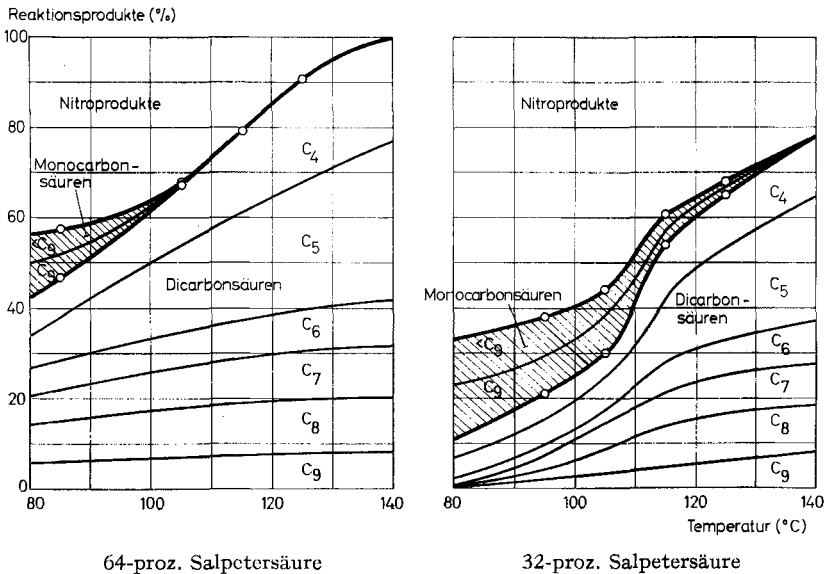


Fig. 2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur
 Reaktionsdauer = 360 Min. Druck = 10 atü
 Katalysator: 0,1% V₂O₅
 Volumenverhältnis Ölsäure/Salpetersäure = 1:64

3. *Molverhältnis Salpetersäure/Ölsäure.* In engem Zusammenhang mit der Salpetersäurekonzentration steht das Molverhältnis Salpetersäure/Ölsäure. Einerseits wird mit fortschreitender Reaktion Salpetersäure verbraucht, wobei das sich dabei bildende Wasser das Oxydationsmittel verdünnt. Andererseits schwindet mit sinkender Konzentration die oxydierende Wirkung der Salpetersäure. Dabei handelt es sich aber um zwei überlagerte Einflüsse, indem sowohl das molare wie auch das volumenmässige Verhältnis der Reaktionskomponenten von Bedeutung ist. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass erwartungsgemäss mit steigendem Molverhältnis der Anfall an Dicarbonsäuren stark zunimmt. Bei konstanter Salpetersäurekonzentration und konstanter Menge Ausgangsprodukt sind das volumenmässige und das molare Verhältnis der Edukte proportional zueinander. Steigendes Molverhältnis entspricht somit zunehmendem Volumen an wässriger Phase.

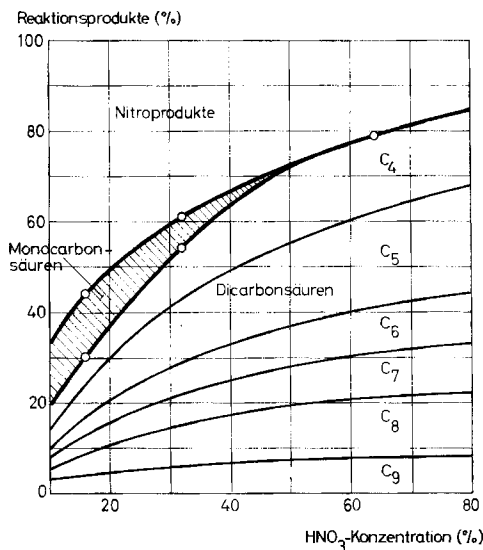


Fig. 3. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration
 Reaktionsdauer = 360 Min. Temperatur = 115°C
 Druck = 15 atü Katalysator: 0,1% V_2O_5
 Volumenverhältnis Ölsäure/Salpetersäure = 1:64

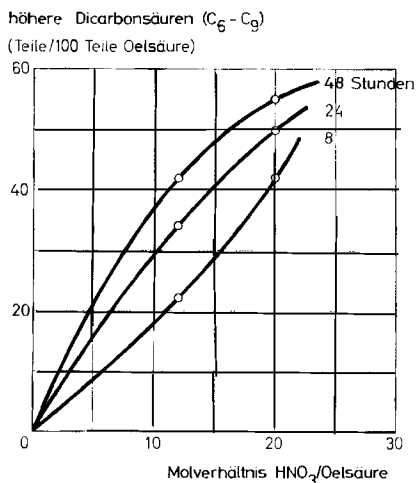


Fig. 4. Ausbeute an Dicarbonsäuren in Abhängigkeit vom molaren Verhältnis Salpetersäure/Ölsäure
 Reaktionsdauer = 8-48 Std. Temperatur = 90°C
 Katalysator: V_2O_5 Salpetersäure: 85-proz.

Wie am Beispiel des Cyclohexans gezeigt werden konnte, dient die Salpetersäure bei der Nitrierung nur als Quelle der aktiven Stickstoffdioxid-Radikale. Die Geschwindigkeit der Nitrierung hängt nun davon ab, wie rasch Stickstoffdioxid sich bildet und dann durch Diffusion in die Kohlenwasserstoffphase gelangt, wo die Reaktion stattfindet. Bei geringer wässriger Phase und kleinem Verhältnis von

Salpetersäure zu Ausgangsprodukt sowie kurzen Reaktionszeiten werden Nitrierungen bevorzugt. Durch Vergrößerung der wässrigen Phase sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit vorerst ab, hingegen nimmt durch Verlängerung der Reaktionsdauer der Anteil an Oxydationsprodukten im Endprodukt zu. Dies gibt Anlass zur Annahme, dass die Oxydation bzw. ein etwaiger Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen vorwiegend in der wässrigen Phase verläuft.

4. *Reaktionsdauer.* Mit zunehmender Reaktionsdauer nehmen die Mengen an Nitroprodukten der Ölsäure wie auch an Monocarbonsäuren ab, wobei die Anteile der Dicarbonsäuren entsprechend zunehmen (Fig. 5). Bei den Dicarbonsäuren verlagert sich das Hauptgewicht mit zunehmender Reaktionsdauer immer mehr auf die Säuren mit 4 und 5 Kohlenstoffatomen. Die höheren Dicarbonsäuren (Azelain- und Korksäure) werden bei längerer Einwirkung der Salpetersäure ebenfalls zu niedrigeren Gliedern (Bernstein- und Glutarsäure) abgebaut.

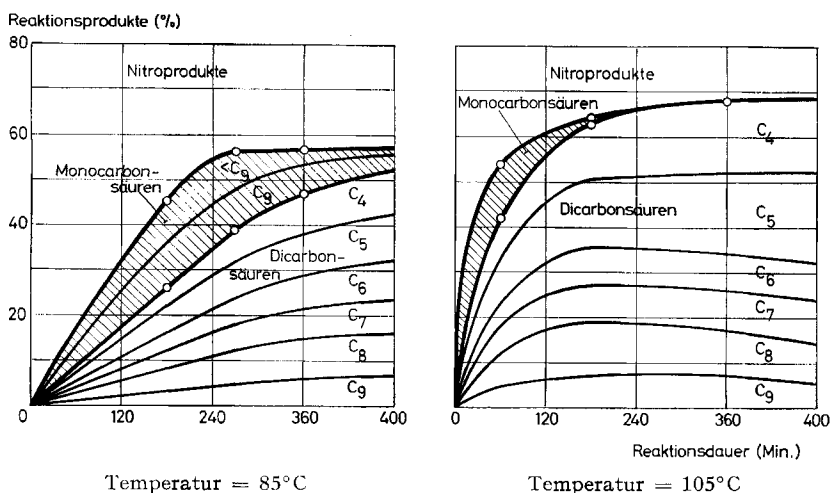


Fig. 5. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer
 Druck = 10 atü
 Salpetersäure: 64-proz.
 Katalysator: 0,125% NH_4VO_3
 Molverhältnis Ölsäure/Salpetersäure = 1:30

II. Experimentelles

1. *Apparatur:* Schaukel-Autoklav aus Chrom-Nickel-Stahl mit elektrischem Heizmantel. Die sich während der Reaktion bildenden Stickoxide, die den Druckanstieg bewirken, wurden nach Erreichen des gewünschten Druckes über einen Rückflusskühler entspannt.

2. *Aufarbeitung und Analytik:* Das Oxydationsgemisch, bestehend aus Salpetersäure und darauf schwimmendem Öl, wurde auf dem Wasserbad erhitzt und mit soviel heissem Wasser verdünnt, dass der Gehalt an Salpetersäure nicht mehr als 30% betrug. Bei der Wasserzugabe schied sich unter Stickstoffdioxid-Entwicklung meist weitere ölige Produkte ab. Das aufschwimmende Öl wurde abgetrennt und der noch warme salpetersaure Teil zur Gewinnung der letzten Ölreste mit heissem Benzol gewaschen. Dann wurde das abgetrennte Öl zur Benzollösung gegeben und diese mit heissem destilliertem Wasser extrahiert. Nach dem Trocknen der Benzollösung mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgetrieben; der Rückstand enthielt die Nitroprodukte und die Monocarbonsäuren. Zur Abtrennung der letzteren wurde das Gemisch mit Petroläther behandelt.

Die salpetersaure Lösung und die Waschwässer, die die Dicarbonsäuren enthielten, wurden unter Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser verdünnt und 2–3 Tage bei 0° belassen. Der anfallende Kristallbrei wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Waschwässer und Mutterlauge wurden vereinigt und im Vakuum schonend zur Trockne eingedampft.

Auf diese Weise wurden vier Fraktionen erhalten. Das benzollösliche, in Petroläther und Wasser unlösliche Öl enthielt zur Hauptsache nitrierte Säuren («Nitroprodukte»). Der im Petroläther lösliche Teil bestand vorwiegend aus Monocarbonsäuren, deren Zusammensetzung nach Veresterung teils durch fraktionierte Destillation, teils gas-chromatographisch bestimmt wurde. Die durch Kristallisation aus der Salpetersäurelösung erhaltene Fraktion enthielt zur Hauptsache Azelain-, Kork-, Pimelin-, Adipin- und wenig Bernsteinsäure, während der Eindampfrückstand der wässrigen Mutterlauge Glutar-, Bernstein- und etwas Pimelinsäure neben wenig Nitroprodukten enthielt. Die beiden letzteren Fraktionen wurden verestert und die Ester ebenfalls durch Destillation in einer Drehbandkolonne bzw. mittels Gas-Chromatographie analysiert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Umsetzung von Ölsäure mit Salpetersäure im heterogenen, flüssigen System bei Drucken zwischen 0 und 20 atü studiert. Die Anwendung von Druck ergibt eine gewisse Reaktionsbeschleunigung. Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur sowie Salpetersäurekonzentration und Molverhältnis von Salpetersäure zu Ölsäure stehen in Wechselwirkung zueinander. Während mit zunehmender Reaktionsdauer primär gebildete Nitroverbindungen und Monocarbonsäuren zu Dicarbonsäuren abgebaut werden, begünstigen niedrige Temperatur, niedrige Salpetersäurekonzentration und geringe wässrige Phase die Bildung der ersteren Verbindungen. Im Gegensatz dazu kann durch Erhöhung der Salpetersäurekonzentration und Vergrößerung der wässrigen Phase auch bei relativ niedrigen Temperaturen der Anfall an höheren Dicarbonsäuren gesteigert werden.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. GUT, H. REICH & A. GUYER, *Helv.* **46**, 2526 (1963).
- [2] C. BROMEIS, *Liebigs Ann. Chem.* **35**, 96 (1840).
- [3] A. ARPPE, *Liebigs Ann. Chem.* **115**, 143 (1860); **120**, 289 (1861); **124**, 86 (1862).
- [4] J. REDTENBACHER, *Liebigs Ann. Chem.* **59**, 49 (1846).
- [5] H. CARETTE, *Bull. Soc. chim. Paris* [2] **46**, 65 (1886).
- [6] J. LAURENT, *Ann. Chim. et Physique* [2] **66**, 157, 166 (1882).
- [7] H. SHECHTER & F. CONRAD, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5610 (1953).
- [8] J. JEGEROW, *J. prakt. Chem.* [2] **86**, 524 (1912).