

β -Oxydation bei der Einwirkung von Permanganat auf Fettsäuren

VON OTTO NEUNHOEFFER und JOHANNES RATHS

Inhaltsübersicht

Unter dem Einfluß von schwach alkalischer Permanganatlösung werden Fettsäuren überraschend leicht abgebaut, hierbei wurden vorwiegend Monokarbonsäuren isoliert, die um zwei oder vier Kohlenstoffatome ärmer waren. Der Nachweis von Aceton bei der Oxydation von Buttersäure spricht eindeutig für β -Oxydation.

Bei dem Versuch, die Konstitution einiger alkylierter Benzole und der entsprechenden Sulfonsäuren, die für die Waschmittelsynthese Verwendung finden, durch oxydativen Abbau mit schwach alkalischer Permanganatlösung zu ermitteln¹⁾, machten wir die Beobachtung, daß die primär gebildeten Fettsäuren in beträchtlichem Maßstab von dem Oxydationsmittel angegriffen werden. Zur Klärung dieser Verhältnisse setzten wir eine Anzahl einheitlicher Fettsäuren unter hiermit übereinstimmenden Bedingungen um. Die Trennung des aus der Umsetzung gewonnenen Fettsäuregemisches erfolgte papierchromatographisch nach der Methode von L. BROWN und L. P. HALL²⁾. Da die Trennung bei einer Kettenlänge von mehr als 7 Kohlenstoffatomen unscharf wird, haben wir uns bei den Ausgangssäuren auf eine entsprechende Molekülgröße beschränkt. Unter diesen Bedingungen läßt sich nach unseren Beobachtungen die papierchromatographische Trennung von Fettsäuregemischen durchaus als halbquantitatives Verfahren verwerten. Wir haben zur Prüfung in dieser Hinsicht aus den auf Grund der Fleckengrößen ermittelten Mengen der einzelnen Fettsäuren die mittlere Säurezahl unseres Ausgangsgemisches errechnet und in der Regel gute Übereinstimmung mit den Werten der direkten Säurezahlbestimmung gefunden.

Wir geben als Beispiele die Oxydation der Buttersäure, der Capronsäure und der Önanthsäure. Die Säuren wurden in so viel Natronlauge gelöst, daß sich der p_H -Wert 10 ergab. Auf den Zusatz eines Puffers konnte verzichtet werden, da das fettsaure Salz als solches schon eine ausreichende Konstanthaltung der Wasserstoffionenkonzentration be-

¹⁾ Diplomarbeit J. RATHS, Berlin 1954.

²⁾ L. BROWN u. L. P. HALL, Nature [London] **166**, 66 (1950).

wirkte. Die Menge des Oxydationsmittels wurde so bemessen, daß sie für die Abtrennung von zwei Kohlenstoffatomen pro Molekül Fettsäure in Form von Oxalsäure ausreichend gewesen wäre (5 Atome Sauerstoff pro Molekül Fettsäure). Es stellte sich heraus, daß hierbei weniger als die Hälfte der eingesetzten Fettsäure in Reaktion getreten war, so daß ein Teil einen weiteren Abbau erlitten haben mußte. Das Permanganat wurde in etwa 8proz. Lösung dem heißen Reaktionsgemisch nach Maßgabe des Verbrauchs zugesetzt, so daß seine Konzentration stets niedrig war. Die gebildeten Monocarbonsäuren wurden nach dem Ansäuern mit Wasserdampf übergetrieben und nach erschöpfender Extraktion mit Äther roh fraktioniert. Von den einzelnen Fraktionen wurden die Säurezahlen bestimmt und Papierchromatogramme angefertigt. Die R_f -Werte der einzelnen Säuren stimmten bei der von uns verwendeten Papiersorte unbekannter Herkunft mit den in der Literatur²⁾ angegebenen überein.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten: Buttersäure. Nach der Oxydation wurde eine Vorlauffraktion vom Siedebeginn bis 160° mit einer Säurezahl von 640 aufgefangen. Im Papierchromatogramm wurde mit $R_f = 0,1$ Essigsäure und mit $R_f = 0,3$ Buttersäure nachgewiesen. Propionsäure ($R_f = 0,19$) ließ sich nicht nachweisen. Die ersten Anteile des Wasserdampfdestillates wurden mittels der Jodoformprobe und mit Nitroprussidnatrium auf Aceton geprüft. Die Reaktion war in beiden Fällen positiv.

Capronsäure: Nach der Oxydation wurde eine Vorlauffraktion vom Siedebeginn des Gemisches bis 200° mit einer Säurezahl von 594 aufgefangen. Im Papierchromatogramm wurde mit $R_f = 0,1$ Essigsäure, $R_f = 0,33$ Buttersäure und $R_f = 0,6$ Capronsäure nachgewiesen. Valeriansäure ($R_f = 0,45$) und Propionsäure ($R_f = 0,19$) ließen sich nicht nachweisen.

Önanthsäure: Nach der Oxydation wurde eine Vorlauffraktion vom Siedebeginn des Gemisches bis 220° mit einer Säurezahl von 520 aufgefangen. Im Papierchromatogramm wurde mit $R_f = 0,1$ Essigsäure, $R_f = 0,19$ Propionsäure, $R_f = 0,33$ Buttersäure, $R_f = 0,45$ Valeriansäure und $R_f = 0,69$ Önanthsäure nachgewiesen. Capronsäure ($R_f = 0,60$) konnte nicht nachgewiesen werden.

Ein paariger Abbau ist also in der ersten Abbaustufe in jedem Fall nachgewiesen. Dieser könnte, wie der oxydative Abbau von α -Oxysäuren zeigt³⁾, auch über einen primären Angriff in α -Stellung erfolgen. Der Nachweis von Aceton bei der Oxydation von Buttersäure spricht jedoch eindeutig für β -Oxydation.

³⁾ E. WITZMANN, J. biol. Chem. **95**, 219 (1932).

Bei einem Angriff des Oxydationsmittels in β -Stellung ist als Folge-reaktion der Bildung der zur Carboxygruppe β -ständigen Ketogruppe entweder die Dekarboxylierung zum Keton oder die hydrolytische Abspaltung von Essigsäure denkbar. Die letztere würde einer Säurespaltung entsprechen, die in der Regel nur unter viel energischeren Bedingungen oder aber im biologischen Milieu verläuft. Unsere Ergebnisse sprechen vorwiegend für den ersten Reaktionsmechanismus. Wenn sich nämlich bei der Dekarboxylierung ein Keton bildet, in dem eine Methylgruppe und ein längerer Kohlenwasserstoffrest mit dem Karbonylkohlenstoffatom verbunden sind, so wird der Angriff des Oxydationsmittels sicher nicht ausschließlich an der Methylgruppe erfolgen, deren Überführung in eine Karboxylgruppe zur Abtrennung des zweiten Kohlenstoffatoms führen würde. Greift das Oxydationsmittel dagegen an dem längeren Kohlenwasserstoffrest an, so ist die gleichzeitige Abtrennung von zwei Kohlenstoffatomen außerordentlich wahrscheinlich. Dann müßte aber eine Säure auftreten, die um drei Kohlenstoffatome ärmer ist, als die Ausgangssäure. Diese haben wir bei der Önanthsäure auch gefunden, während sie bei der Capronsäure nicht nachweisbar war. Ob es sich hierbei um einen grundsätzlichen Unterschied — etwa auf Grund einer von der Methylgruppe ausgehenden alternierenden Polarität — handelt, läßt sich auf Grund unseres Versuchsmaterials noch nicht entscheiden.

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität und Karl-Marx-Stadt, Forschungslaboratorium des VEB Fettchemie und Fewa-Werk.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1955.