

Studien über die Folgeprodukte der Paraffinoxydation. V

Inhaltsstoffe von Fettsäuren aus der Paraffinoxydation

Mit 7 Abbildungen

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER und U. KRAUS

Inhaltsübersicht

Technische PO-Fettsäuren der Kettenlänge $C_{10}-C_{18}$ aus dem VEB DHW Rodleben wurden in Form ihrer Butylester zur Gewinnung von n-Fettsäuren destillativ zerlegt. Es wurden die unverzweigten Fettsäuren mit 8–19 C-Atomen aus den Butylestern isoliert.

Die Übergangsfractionen enthielten Dicarbonsäuren, die papierchromatographisch identifiziert werden konnten.

Einleitung

Fettsäuren aus der Paraffinoxydation dienen als Ausgangsprodukte zur Herstellung von Fettalkoholen und Fettaminen bzw. werden in Form ihrer Salze weiterverarbeitet.

Im Gegensatz zu den natürlichen Fettsäuren, die nur eine gerade Anzahl von C-Atomen aufweisen, entstehen bei der Paraffinoxydation auch solche mit einer ungeraden Zahl.

Daneben enthalten die technischen PO-Fettsäuren noch einen merklichen Prozentsatz Nebenprodukte wie Paraffine, Laktide, Estolide, Ketosäuren, Oxyssäuren usw.

Es wurde versucht, aus diesem Gemisch reine n-Fettsäuren zu isolieren.

1. Kennzahlen des Ausgangsproduktes

Das Ausgangsprodukt, ein technischer Schnitt PO-Fettsäure-Butylester $C_{10}-C_{18}$ aus dem VEB DHW Rodleben, weist folgende Kennzahlen auf:

Siedebereich bei 2 mm Hg: 30–200° C

$n_D^{70} = 1,4243$

SZ = 0,7

VZ = 189,9

EZ = 189,2

JZ = 8,8

Elementaranalyse: C = 76,0%; H = 12,7%.

Die säulenchromatographisch mit Silicagel als Adsorbens und Petroläther als Elutionsmittel durchgeführte Paraffinbestimmung ergab $1,1 \pm 0,2\%$ Paraffin.

2. Destillative Trennung der Fettsäure-Butylester

2.1 Destillation in halbertechnischer Kolonne

Um Produkte für die Labordestillation zu gewinnen, in denen je eine Komponente angereichert ist, wurden 40 Liter des PO-Fettsäure-Butylesters $C_{10}-C_{18}$ in einer halbertechnischen Rektifizierkolonne mit 40–50 theoretischen Böden zerlegt.

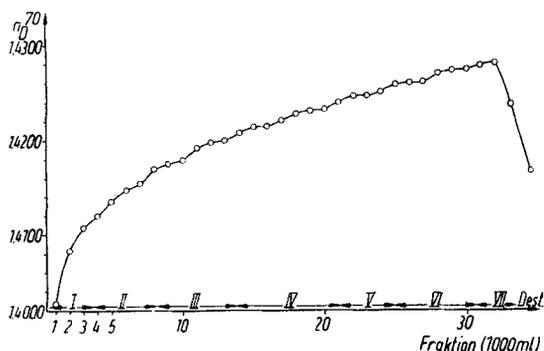


Abb. 1. Destillation der Butylester im Technikum

Um Zersetzung zu vermeiden, wurden die Ester bei 3 Torr destilliert. Das Destillat wurde in 1000-ml-Fractionen abgenommen und von diesen Fractionen die Brechung bei 70° bestimmt.

Um Zersetzung zu vermeiden, wurden die Ester bei 3 Torr destilliert. Das Destillat wurde in 1000-ml-Fractionen abgenommen und von diesen Fractionen die Brechung bei 70° bestimmt.

In der graphischen Darstellung der Brechungsindizes treten Haltepunkte auf, die auf die Anreicherung von Estern einer bestimmten Kettenlänge schließen lassen (Abb. 1).

2.2 Destillation in Laborkolonnen

Die vorgetrennten Ester wurden durch weitere Destillation in einer 2-m-Füllkörper-Kolonne mit 45 mm Durchmesser — wie von E. LEIBNITZ, W. HAGER u. a. beschrieben¹⁾ — fraktioniert.

Das Rücklaufverhältnis schwankte zwischen 10 und 15, der Destillationsdruck betrug 2–3,5 Torr.

Von den 1000-ml-Fractionen wurden je 500 ml eingesetzt, von den ersten drei Fractionen jedoch die gesamte Menge, um die im Vorlauf vermuteten Ester niederer Kettenlängen besser zu trennen.

Das Destillat wurde in 20-ml-Fractionen abgenommen und die Brechung bei $70^\circ C$ bestimmt.

¹⁾ E. LEIBNITZ, W. HAGER u. a., J. prakt. Chem. [4] **6**, 299 (1958).

Die Brechungsindizes der einzelnen Fraktionen wurden in einem Diagramm als Abszisse gegen die Destillatmenge als Ordinate aufgetragen. Abb. 2 und 3 zeigen den Verlauf von zwei Labordestillationen.

Die Siedepunkte streuen wegen aufgetretener Druckschwankungen derart, daß es nicht sinnvoll ist, sie im Diagramm darzustellen. Z. B. hat eine Druckschwankung von 1 Torr in diesem Druckbereich eine Änderung des Siedepunktes von über 10° zur Folge²⁾.

3. Bestimmung einiger chemischer Kennzahlen der reinen Esterfraktionen

Nach der Verseifung der Fraktionen mit gleichem n_D^{70} wurden die Brechungsindizes nochmals gemessen und in Abhängigkeit von der Kettenlänge graphisch dargestellt (Abb. 4).

Es wurden außerdem die Säurezahlen und Verseifungszahlen bestimmt und daraus die Esterzahlen berechnet. Die Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. An Hand dieser Kennzahlen ist eine einwandfreie Bestimmung der Kettenlänge der Ester möglich.

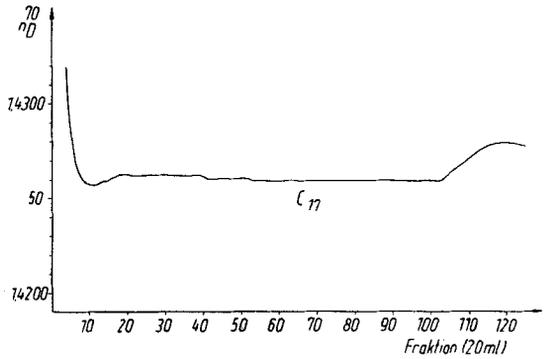


Abb. 2

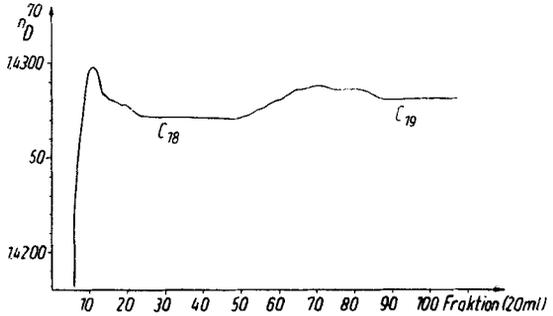


Abb. 3

Abb. 2 u. 3. Verlauf der 6. und 7. Labordestillation

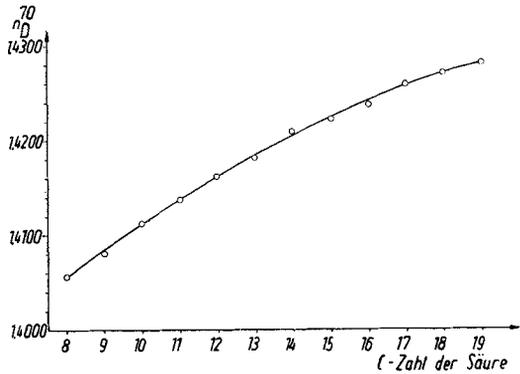


Abb. 4. n_D^{70} der Butylester

²⁾ H. STAGE, Fette und Seifen 55, 217 (1953).

Aus den Esterzahlen ist zu ersehen, daß die Ester C_8 und C_9 noch verunreinigt sind.

Tabelle 1. Kennzahlen der reinen Ester

C-Zahl d. Säure	n_D^{20}	SZ	VZ	EZ	EZ berechn.
8	1,4047	0,5	266,4	265,9	280,1
9	1,4081	0,1	254,2	254,1	261,8
10	1,4113	0,3	245,8	245,5	245,7
11	1,4137	0,0	229,7	229,7	231,5
12	1,4162	0,8	217,8	217,0	218,8
13	1,4181	0,6	208,4	207,8	207,5
14	1,4208	2,2	198,8	196,6	197,2
15	1,4222	0,6	189,5	188,9	188,0
16	1,4239	2,5	183,3	180,8	179,5
17	1,4260	7,5	180,1	172,6	171,8
18	1,4271	5,5	170,7	165,2	164,7
19	1,4282	2,3	162,3	160,0	158,2

4. Kettenlängendiagramm der Butylester

Unter der Annahme, daß die Zwischenfraktionen aus gleichen Teilen der höher- und niedersiedenden Komponente zusammengesetzt sind und keine Fremdstoffe enthalten, wurde der ungefähre Gehalt der Ester in Volumenprozent ermittelt.

Dabei wurde der bei der halbertechnischen Destillation angefallene Sumpf, der 15% des gesamten Einsatzmaterials beträgt, nicht berücksichtigt.

Die Anteile der Kettenlängen sind in Abb. 5 dargestellt.

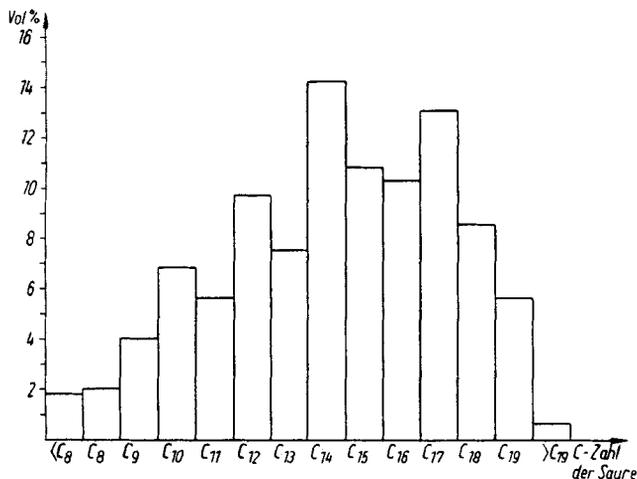


Abb. 5. Kettenlängendiagramm der Butylester

5. Gewinnung der reinen Fettsäuren

Aus den reinen Butylestern wurden durch Verseifung mit alkohol. KOH die Fettsäuren C₈—C₁₉ erhalten.

5.1 Bestimmung einiger Kennzahlen der Säuren

Die Fettsäuren wurden durch n_D^{70} , Smp. und Säurezahl charakterisiert. Die Ergebnisse der Kennzahlbestimmungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2
Kennzahlen der n-Carbonsäuren

C-Zahl	n_D^{70} gef.	n_D^{70} ^{3) 1)} Lit.	F [°C] gef.	F [°C] ³⁾ Lit.	SZ gef.	SZ ber.
8	1,4089	1,4085	—	16,3	—	—
9	1,4131	1,4130	—	12,5	—	—
10	1,4169	1,4170	29	31	322,3	325,7
11	1,4202	1,4203	28	29—30	297,1	301,2
12	1,4225	1,4225	43,5	43—43,5	280,6	280,1
13	1,4248	1,4249	42	42—42,5	261,0	261,8
14	1,4272	1,4273	53,5	53,7	246,1	245,7
15	1,4288	1,4287	52	52,1	230,9	231,5
16	1,4303	1,4307	63	62,7	218,8	218,8
17	1,4321	1,4319	61	62	206,4	207,5
18	1,4333	1,4332	70	70,5—71,5	196,7	197,2
19	1,4348		67	69—70	187,5	188,0

5.2 Gaschromatographische Reinheitsbestimmung

Um die Verunreinigungen quantitativ zu erfassen, wurden die aus den freien Säuren gewonnenen Methylester gaschromatographisch untersucht.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte durch Vergleich der einzelnen „peaks“, deren Summe als 100% angenommen wurde.

Die Verunreinigungen bestehen zum größten Teil aus der um eine CH₂-Gruppe kleineren Säure. Isoverbindungen waren gaschromatographisch nicht nachweisbar.

³⁾ BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie.

⁴⁾ A. DORINSON u. a., J. Amer. chem. Soc. **64**, 2739 (1942).

Tabelle 3
Verunreinigungender
n-Carbonsäuren (gas-
chromatographisch
ermittelt)

C-Zahl	Verunrei- gung (%)
8	11,2
9	14,2
10	0,8
11	0,9
12	0,2
13	0,6
14	0,5
15	0,3
16	0,3
17	2,7
18	0,1
19	0,8

5.3 IR-Spektroskopie

Zur weiteren Reinheitsbestimmung wurden die Infrarot-Spektren der Säuren und der Butylester aufgenommen.

Die Spektren der Säuren zeigen gute Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Spektren⁵⁾.

Fremdbanden, die auf artfremde Verunreinigungen hinweisen, sind nicht festzustellen.

Innerhalb der homologen Reihe der Butylester sind bei den vorliegenden Aufnahmen keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Die in der Literatur⁶⁾ veröffentlichten Spektren des Undecansäure-

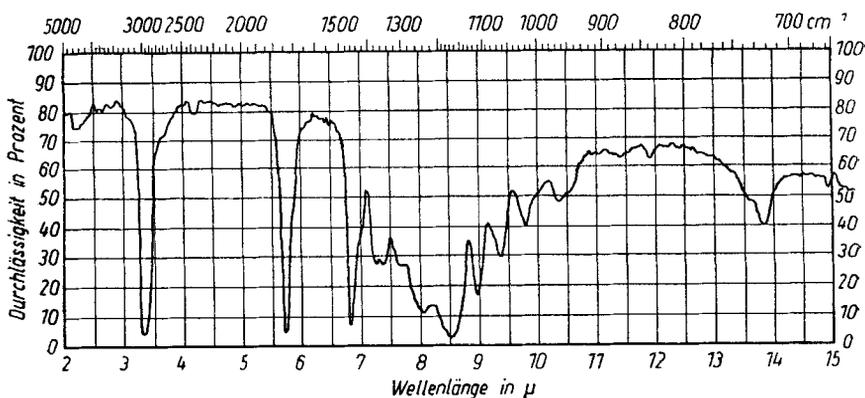


Abb. 6. IR-Spektrum von $C_{12}H_{25}CO \cdot OC_4H_9$

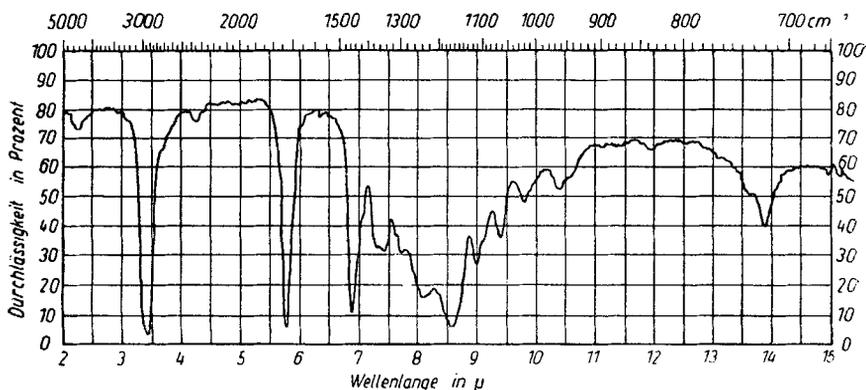


Abb. 7. IR-Spektrum von $C_{17}H_{35}CO \cdot O \cdot C_4H_9$

⁵⁾ R. A. MEIKLEJOHN u. a., *Analyt. Chem.* **29**, 329 (1957).

⁶⁾ SÄTLER-Katalog, Sadtler & Co., Philadelphia.

Butylesters und des Dodecansäure-Butylesters stimmen mit den vorliegenden Spektren des gleichen Esters überein (Abb. 6 u. 7).

6. Papierchromatographische Untersuchung der Zwischenfraktionen der Butylesterdestillation auf Dicarbonsäuren

Die zwischen zwei benachbarten reinen Stoffen liegenden Fraktionen setzen sich bei Vielstoffgemischen nicht nur aus den angrenzenden reinen Komponenten zusammen. So können in den bei der Destillation der Fettsäure-Butylester anfallenden Zwischenfraktionen Paraffine, Ester der Dicarbonsäuren, der ungesättigten Säuren, der Oxy- und Ketosäuren sowie freie Säuren und Produkte niederer Oxydationsstufen angereichert sein²⁾.

Die zwischen zwei benachbarten homologen Säuren befindlichen Übergangsfractionen wurden jeweils vereinigt.

Nach der Bestimmung der SZ, VZ, EZ und JZ wurden diese Proben auf Dicarbonsäuren (DS) untersucht.

Von REINHECKEL⁷⁾ wurden bereits DS in Fettsäuregemischen aus Rodleben nachgewiesen. Es interessierte nun, in welchen Fraktionen sich die DS bei der Destillation anreichern.

Die Dicarbonsäuren wurden nach der Rundfiltermethode chromatographiert.

Als geeignetes Papier erwies sich Schleicher u. Schüll-Papier Nr. 2043b, als Laufmittel wurde ein Gemisch von

2 T i-Propanol
2 T i-Butanol
1 T NH₄OH 2,5 n
0,5 T H₂O

ermittelt.

Dieses Laufmittel ist für die Trennung der DS C₈—C₁₂ gut geeignet.

Ein Konzentrat der DS wurde folgendermaßen erhalten: Kleine Proben der Übergangsfractionen wurden mit alkohol. KOH verseift, angesäuert, abgefrittet und mit Wasser gewaschen. Nach dem Einengen des Filtrats wurden die DS mit Petroläther ausgeschüttelt, mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Äthanol-Ammoniak gelöst.

Das Sichtbarmachen der DS-Ablagerungen erfolgte mit Ninhydrin-⁸⁾ oder Phenolphthaleinlösung⁹⁾.

⁷⁾ H. REINHECKEL, J. prakt. Chem. [4] **6**, 90 (1958).

⁸⁾ A. SEHER, Fette, Seifen, Anstrichmittel **58**, 401 (1956).

⁹⁾ W. HERRMANN, Dissertation, Leipzig 1955.

Zur Auswertung der Chromatogramme wird oft der R_F -Wert herangezogen.

Da die Reproduzierbarkeit der R_F -Werte von vielerlei Faktoren abhängig ist und außerdem die Differenzen der R_F -Werte zweier benachbarter DS gering sind, wurden Testsubstanzen verwendet. In einem Sektor des Startkreises wurden bekannte Testsubstanzen, im benach-

barten Sektor die unbekannte Probe aufgetragen. Identische Stoffe laufen im Chromatogramm mit gleicher Geschwindigkeit.

Die in den Übergangsfractionen anwesenden Monocarbonsäuren stören den Nachweis der DS nicht. Sie laufen mit der Lösungsmittelfront bis zum Rande des Chromatogramms.

Die gefundenen DS sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Fraktion zwischen	Nachgewiesene Dicarbonsäure
C_{13}/C_{14} -Fettsäureester	$C_8H_{14}O_4$
C_{14}/C_{15} -Fettsäureester	$C_9H_{16}O_4$
C_{15}/C_{16} -Fettsäureester	$C_{10}H_{18}O_4$
C_{16}/C_{17} -Fettsäureester	$C_{12}H_{22}O_4$
	$C_{10}H_{18}O_4$
	$C_{11}H_{20}O_4$
C_{17}/C_{18} -Fettsäureester	$C_{12}H_{22}O_4$
C_{18}/C_{19} -Fettsäureester	$C_{13}H_{24}O_4$

Das Auftreten einer zweiten DS in den Übergangsfractionen C_{14}/C_{16} und C_{16}/C_{17} ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit von DS-Monobutylestern oder Di-i-Butylestern zurückzuführen. Diese Ester unterscheiden sich im Siedepunkt von den Di-n-Butylestern.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. medizin. Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1959.