

Über die Darstellung von Undecen-(10)-säure-(1) (Undecylensäure) aus rohem Undecensäuremethylester

Von C. KAISER

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Im folgenden wird ein einfaches Verfahren beschrieben, das die Darstellung größerer Mengen Undecensäure im Labor ohne Schwierigkeiten erlaubt.

Über die Undecen-(10)-säure-(1) und deren Methyl- und Äthylester ist in der Literatur schon häufig berichtet worden. Beim eingehenden Studium der einzelnen Publikationen fällt auf, daß keine Methode zur Darstellung einer größeren Menge im Labor beschrieben ist. Die meisten Autoren erwähnen die Herstellung der Undecensäure nur am Rande. Sie beziehen eine technische Säure und kristallisieren sie in mühevoller und zeitraubender Arbeit aus gereinigtem Ligroin oder Petroläther bei tiefer Temperatur um, wobei die Substanzverluste natürlich beträchtlich sind.

Da wir laufend größere Mengen reiner Undecensäure benötigten, kam weder das übliche Reinigungsverfahren noch die Synthese der Säure, die über einige Zwischenstufen führt, in Frage. Uns blieb nur die Möglichkeit, reine Undecensäure aus rohem Undecensäuremethylester herzustellen. Dieser fällt bei der thermischen Spaltung des Ricinolsäuremethylesters zwecks Gewinnung von Önanthol als Nebenprodukt an. Bedingt durch das Verfahren, enthält dieser Rohester, ein gelbes oder braunes, widerlich riechendes Öl, eine Fülle von Verunreinigungen. Etwas Wasser und Önanthol, Polymerisationsprodukte des Önanthols, Heptansäure und niedrigere Fettsäuren, sowie ungespaltener Ricinolsäuremethylester sind die wichtigsten.

Auf Grund dieser Zusammensetzung blieb uns nur übrig, den Rohester über eine wirksame Kolonne fraktioniert zu destillieren. Da nun die Reinigung kleiner Mengen mit relativ hohen Verlusten verbunden ist, lohnte nur das Aufarbeiten einer größeren Menge, etwa 5 kg. Den Roh-

ester bezogen wir vom VEB Chemische Fabrik Miltitz. Wir stellten nun fest, daß die Reinigung, wie sie weiter unten beschrieben wird, weniger Schwierigkeiten verursachte, je frischer das gelieferte Produkt war. Wir bezogen daher stets nur die Menge, die wir gerade verarbeiten konnten. Enthielt der Rohester Undecansäuremethylester, dann waren alle Anstrengungen, eine reine Säure herzustellen, erfolglos, da sich dieser Ester vom Undecansäuremethylester nicht abtrennen läßt.

Die Destillation des Rohesters erfolgte im Vakuum über eine 1 m lange, mit RASCHIG-Ringen gefüllte, beheizte Kolonne, von etwa 40 mm innerem Durchmesser. Als Kolonnenkopf konnte jeder handelsübliche verwendet werden, der die Regelung des Rücklaufverhältnisses gestattet. Als Destillierblase diente ein 2-l-Dreihalskolben, der mit einem in die Flüssigkeit eintauchendem Thermometer und Siedekapillare versehen war. Letztere war mit einer Stickstoffleitung verbunden.

Wir setzten jeweils 1 kg eines Rohesters folgender Kennzahlen ein: JZ 109; SZ 8; VZ 263.

Das Rücklaufverhältnis betrug 6:1 bis 8:1.

Der Rohester wurde im ersten Arbeitsgang in zwei Fraktionen zerlegt.

1. $K_{p_{10}} = 45-120^\circ\text{C}$

2. $K_{p_{10}} = 120-125^\circ\text{C}$.

Den Vorlauf verwarfen wir; die Kennzahlen des Hauptlaufes zeigten bei den einzelnen Ansätzen folgendes Bild:

Hauptlauf	$K_{p_{10}}^\circ\text{C}$	JZ	SZ	VZ	Ausbeute
1	120—125	128	1,5	275	605 g = 60,5%
2	120—125	129	2,2	267	610 g = 61,0%
3	120—125	128	2,1	276	590 g = 59,0%
4	120—125	130	1,7	267	605 g = 60,5%
5	120—125	129	1,1	278	610 g = 61,0%
Berechnete	Kennzahlen:	128	0	283	

An Hand der Kennzahlen läßt sich jetzt entscheiden, ob die weitere Reinigung Sinn hat. Ist die Jodzahl kleiner als 126, so kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß Undecansäuremethylester beigemischt ist.

Der so destillierte Rohester ist von gelber Farbe, ihm haftet noch ein brenzlicher Geruch an. Wie wir nun feststellen mußten, ließen sich beide nicht durch weitere Destillationen allein entfernen. Hierbei half uns folgender Kunstgriff weiter.

Wir schüttelten den Ester, am besten für jeden Ansatz gesondert, mit etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ seines Volumens mit kalter 4 n KOH-Lösung durch. Die wäßrige Schicht nahm dabei eine tiefgelbe bis braune Färbung an, während die Farbe des Esters sich nur wenig änderte. Um alle extrahierbaren Verunreinigungen zu entfernen, war ein zweites Schütteln mit 4 n KOH nötig. Dabei verfärbte sich die Lauge kaum noch. Diese Operationen mußten möglichst schnell ausgeführt werden, weil sonst beim Waschen mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion sehr lästige Emulsionen auftraten (infolge zu weit fortgeschrittener Verseifung). Den Ester trockneten wir dann im Vakuum unter Stickstoff bei 70 bis 80 °C.

Es sei darauf hingewiesen, daß unbedingt KOH und dest. Wasser verwendet werden müssen. Das Na-salz der Undecensäure ist wesentlich schwerer löslich; die wäßrige Phase kann dabei gelartig erstarren. Die Härtebildner des Wassers erzeugen, da natürlich doch etwas verseift wird, Ausflockungen, die ebenfalls eine gute und schnelle Schichtentrennung erschweren. Der Ausbeuteverlust dieser Behandlung beträgt 1–2%.

3,6 kg des so behandelten Esters wurden erneut im Vakuum unter den gleichen Bedingungen destilliert. Die Gesamtmenge setzten wir in Chargen zu je 1200 g ein.

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Kp. ₉ = 113,5–121,7 °C | 58 g, verworfen |
| Kp. ₉ = 121,1–122,6 °C | 1072 g = 89,3% |
| SZ = 0 JZ = 128 VZ = 278 | n _D ²⁰ = 1,4393 |
| 2. Kp. ₁₀ = 117–124,5° | 56 g, verworfen |
| Kp. ₁₀ = 124,5–126,5° | 1073 g = 90,3% |
| SZ = 0 JZ = 128 VZ = 278 | n _D ²⁰ = 1,4394 |
| 3. Kp. ₁₁ = 109,5–125,8° | 57 g, verworfen |
| Kp. ₁₀ = 125,8–127,1° | 1099 g = 91,6% |
| SZ = 0 JZ = 127 VZ = 280 | n _D ²⁰ = 1,4395 |

Der Ester ist farblos und für die Darstellung der Undecensäure rein genug (Literaturwerte: n_D²⁰ = 1,4392, Kp₁₀ = 124 °C).

Zur Verseifung des Esters lösten wir 400 g KOH in 500 ml dest. Wasser, setzten zur etwas abgekühlten Mischung 1 l Methanol zu und trugen dann unter Schütteln 500 g Ester ein. Er löste sich fast augenblicklich, wobei die Temperatur auf etwa 40° anstieg. Wir ließen die homogene Lösung über Nacht stehen. Dann wurde das Methanol im Vakuum bei einer Wasserbadtemperatur von etwa 40° abdestilliert, bis sich das K-salz auszuschcheiden begann und die Mischung stark schäumte. Um ganz sicher zu sein, setzten wir nochmals 1 l dest. Wasser zu und zogen das Wasser-Methanol-Gemisch nochmals im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation ab. Bei dieser Operation bereitete uns zu Anfang der stark schäumende Kolbeninhalt einige Schwierigkeiten, denen wir aber durch Variation des angelegten Vakuums gut begegnen konnten.

Nun verdünnten wir alles mit dest. Wasser auf etwa 5 bis 6 l und schüttelten die Lösung dreimal mit Äther gründlich aus, um unverseifbare Anteile zu entfernen. Zur alkalischen Lösung tropften wir anschließend unter kräftigem Rühren so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis das Ganze stark sauer reagierte. Die aufschwimmende Undecensäure wurde abgetrennt, mit etwas Äther versetzt und gründlich gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers und anschließendem Trocknen im Vakuum, wobei wir die Wasserbadtemperatur bis auf 80 °C steigerten, erstarrte die Undecensäure beim Abkühlen im Kolben.

Wir unterwarfen die rohe Undecensäure einer Vakuumdestillation über eine 26 cm lange, mit RASCHIG-Ringen gefüllten Kolonne.

- | | |
|---|---------------|
| 1. Kp. ₁₀ = 157–161 °C | 20 g |
| 2. Kp. ₁₀ = 161–162 °C | 420 g = 90,5% |
| Kennzahlen: gef.: JZ = 139 | SZ = 306 |
| ber.: JZ = 138 | SZ = 305 |
| Schmelzpunkt: 22,5–23,5° (Literatur: 24,5 und 25,5°). | |

Die anfallende Säure ist farblos; sie erstarrt bei Zimmertemperatur sehr bald.

Eine weitere Reinigung durch einfaches Destillieren mißlang; der Schmelzpunkt verändert sich nicht mehr. Eventuell wird die Ricinolsäuremethylesterspaltung von einer

geringen Doppelbindungsisomerisierung, begleitet. Isoundecensäure zum Beispiel schmilzt bei 19°. Diese Beimengungen könnten eventuell für den niedrigeren Schmelzpunkt verantwortlich gemacht werden. Die Reinheit der nach unserer Methode hergestellten Undecensäure ist aber für alle präparativen Zwecke völlig ausreichend.

Herrn BLUMBERG danke ich für seine experimentelle Mitarbeit.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1961.