

Untersuchungen zur Herstellung reiner Sebacinsäure aus Ricinusöl

VON P. DIETRICH, C. KAISER UND F. FALK

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Technische Sebacinsäure, hergestellt durch alkalische Spaltung des Ricinusöles, enthält schwer abtrennbare Verunreinigungen. Deren Zusammensetzung wird mit Hilfe der Gaschromatographie aufgeklärt. Dadurch ist eine Möglichkeit zur technischen Höchstreinigung gegeben. Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht auch die Reinigung anderer Dicarbonsäuren, z. B. Acelainsäure.

Sebacinsäure wird technisch üblicherweise durch Alkalischmelze der im Ricinusöl enthaltenen Ricinolsäure gewonnen. Sie ist eine wichtige Dicarbonsäure zur Herstellung von Weichmachern und von Polykondensaten wie Nylon 6·10 oder Dederon SH. Der Einsatz von Sebacinsäure für die Polykondensation erfordert besonders reine Säure, um eine hohe Qualität (Heligkeitsgrad) des Kunststoffes zu erzielen. Sie muß sich in kalter konz. Schwefelsäure klar und ohne Verfärbung lösen, eine Forderung, die bisher von der in einer Versuchsanlage hergestellten Sebacinsäure nicht erfüllt wird. Unsere Aufgabe war es, die Verunreinigungen aus einer technischen Sebacinsäure abzutrennen und in ihrer Zusammensetzung aufzuklären.

Zunächst wurde das zur Alkalisplaltung eingesetzte chinesische Ricinusöl auf seine Zusammensetzung untersucht. Aus den Arbeiten von A. G. BINDER und Mitarbeitern¹⁾ und von A. POPOV und Mitarbeitern²⁾ an mehreren Ricinusölproben verschiedener Herkunft ist bekannt, daß die Zusammensetzung des Ricinusöles keinen nennenswerten Schwankungen unterliegt.

Das Ricinusöl wurde in Methanol in Gegenwart von Na-methylat umgeestert³⁾. Das erhaltene Fettsäuremethylestergemisch wurde an einer 2 m

¹⁾ R. G. BINDER, T. H. APPLEWHITE, G. O. KOHLER u. L. A. GOLDBLATT, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **39**, 513 (1962).

²⁾ A. POPOV, J. MIZEW, D. RANKOV u. D. CHOBANOW, Rev. franc. Corp. gras **10**, 595 (1963).

³⁾ D. SWERN u. E. F. JORDAN, Biochem. Prepar. **2**, 104 (1952).

langen Kupfersäule, gefüllt mit Äthylenglykol- γ -ketopimelatpolyester⁴⁾ auf Sterchamol gaschromatographiert (Abb. 1 u. 2).

Es wurden 0,08% Myristin-, 0,7% Palmitin-, 0,15% Palmitolein-, 0,89% Stearin-, 1,05% Öl-, 2,75% Linol-, 0,58% Linolen-, 0,31% Arachin- und 93,4% (mit Glycerinanteil und Dihydroxystearinsäure) Ricinolsäuremethylester gefunden. Bemerkenswert erscheint die gute Trennung des Ricinolsäureesters (mit freier OH-Gruppe) von den übrigen Fettsäureestern, die somit eine einfache Analyse des Ricinusöls erlaubt. Diese Methode macht eine vorherige Auftrennung des Ester gemisches in Hydroxy- und Niehydroxyester durch Verteilungschromatographie überflüssig.

Die zur Untersuchung eingesetzte techn. Sebacinsäure enthielt etwa 2 bis 3% Verunreinigungen, hauptsächlich aus niedrigeren Fettsäuren bestehend, deren vollständige Abtrennung nach den bekannten Verfahren nicht ge-

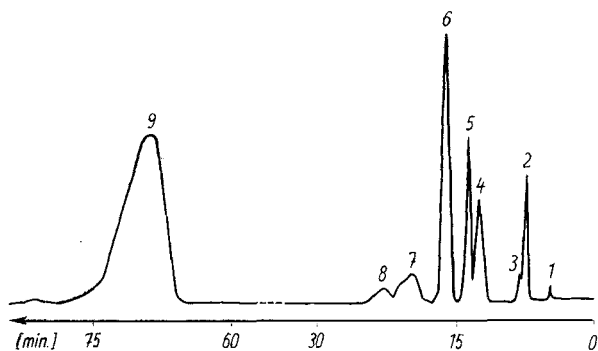


Abb. 1. Fettsäuremethylester des chinesischen Ricinusöls. 1 Myristin-, 2 Palmitin-, 3 Palmitolein-, 4 Stearin-, 5 Öl-, 6 Linol-, 7 Linolen-, 8 Arachin-, 9 Ricinolsäuremethylester, T 212° Säulenfüllung 30% Äthylenglykol- γ -ketopimelatpolyester, Säulenlänge 4 m, \varnothing 6 mm, Schleppegas H₂ 8,8 l/h 1–8 Empfindlichkeit (E) = 1:1, 9 E = 1:5

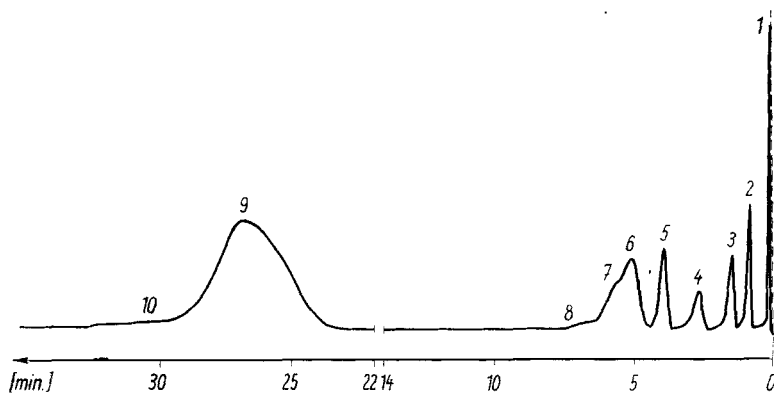


Abb. 2. Ricinusölfettsäuremethylester mit Testgemisch. 1 Äther, 2 Laurin-, 3 Myristin-, 4 Palmitin-, 5 Sebacin-, 6 Stearin- mit Öl-, 7 Linol-, 8 Linolen-, 9 Ricinolsäuremethylester, 10 Dihydroxystearinsäure-methylester(?)

⁴⁾ F. FALK, J. Chromatogr. [Amsterdam] 17, 450 (1965).

lang⁵⁾. Schließlich führte folgende Arbeitsweise zum Ziel: Die technische Sebacinsäure wurde in einer äquivalenten Menge Kalilauge gelöst und die erhaltene Sebacatlösung mit verdünnter Salzsäure auf pH 5,8 eingestellt. Die Lösung wurde mehrmals mit kleinen Portionen Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit Aktivkohlepulver behandelt. Nach der Filtration wurde die Sebacinsäure mit Salzsäure vollständig ausgefällt. Diese Methode der Isolierung der Verunreinigungen ergab unmittelbar eine technisch hochreine Sebacinsäure, die sich in konz. Schwefelsäure vollkommen farblos löste. Die gereinigte Sebacinsäure wurde mit Diazomethan oder Methanol + HCl verestert und mittels der schon erwähnten Säulenfüllung gaschromatographisch untersucht. Außer etwa 1,5% Undecandisäure-(1,11) und etwa 1,5% Dodecandisäure-(1,12) sind keine weiteren Verunreinigungen enthalten. Sie stören die Weiterverarbeitung der Sebacinsäure zu Polykondensaten keineswegs; in bestimmten Fällen sind sie sogar erwünscht.

Die Veresterung der extrahierten rohen Fettsäuren erfolgte mit Diazomethan in Äther. Das Gaschromatogramm zeigte Anwesenheit von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und etwas Arachinsäuremethylester, neben wenig Sebacinsäuredimethylester (Abb. 3a, 3b u. 4).

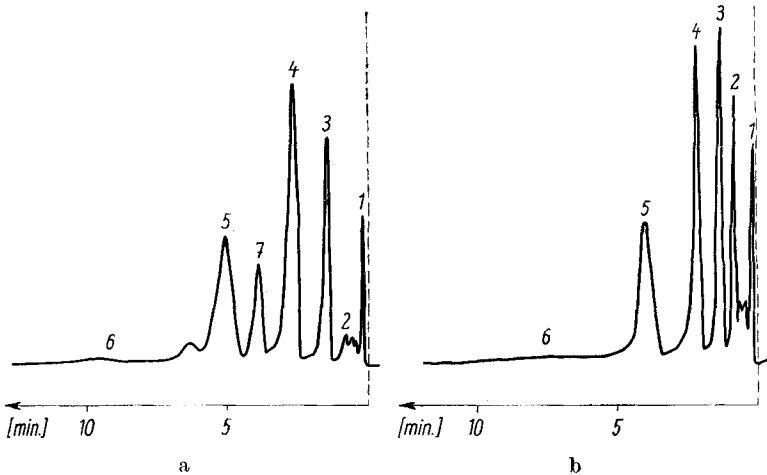


Abb. 3a und b. Fettsäuremethylester der Verunreinigungen. 1 Luft, 2 Laurin-, 3 Myristin-, 4 Palmitin-, 5 Stearin-, 6 Arachinsäuremethylester, 7 Sebacinsäuredimethylester, T 200° Säulenfüllung analog Abb. 1, Säulenlänge 2 m, \varnothing 6 mm, Schleppegas H_2 9 l/h, Säulenvordruck 1,14 atü

⁵⁾ a) Amer. P. 2731495, E. i. du Pont de Nemours u. Co., R. S. Emslie (1956);

b) C. PAQUOT, R. PERRON u. J. PETIT, Bull. Soc. chim. France 1959, 878.

Es waren weder ungesättigte Fettsäuren noch Ricinolsäure vorhanden. Die erwähnten Fettsäuren entstehen bei der Alkalischemelze des Ricinusöles nach dem Mechanismus der bekannten VARRENTRAPP-Reaktion^{6a-c}).

Danach erfolgt bei der Alkalischemelze ungesättigter Fettsäuren eine reversible Wanderung der Doppelbindung über die gesamte Kohlenstoffkette hinweg. Beim Erreichen der α, β -Stellung wird die ungesättigte Säure irreversibel zu der um zwei C-Atome niederen gesättigten Fettsäure und Essigsäure gespalten. Somit bildet sich bei der Alkalischemelze der im Ricinusöl enthaltenen Ölsäure Palmitinsäure, aus der Linolsäure Myristinsäure und aus der Linolensäure Laurinsäure.

Zum Vergleich wurde eine Probe des Ricinusöles, aus dem die vorliegende Sebacinsäure hergestellt worden war, unter Laborbedingungen der Alkalischemelze unterworfen. Neben Essigsäure konnten wir die gleichen Fettsäuren wie in der verunreinigten Sebacinsäure nachweisen.

Daneben traten, genau wie beim technischen Verfahren, stets kleine Mengen bräunlich gefärbter Produkte auf, die teils in Wasser, teils in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Ihre Natur ist unbekannt. Vermutlich sind es Polymere des Acroleins, das durch Zersetzung des Glycerins während der Alkalischemelze des Ricinusöles entsteht. Diese Verunreinigung, die durch die Aktivkohlebehandlung aus der Sebacatlösung zu entfernen ist, löst sich in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe.

Schließlich wurde noch eine kommerzielle Azelainsäure untersucht. Sie enthält 1–2% abtrennbarer Verunreinigungen, die zur Hauptsache aus Capryl- und Pelargonsäure bestehen, daneben lassen sich kleine Mengen von Capron- und Önanthsäure einwandfrei nachweisen. Die gereinigte Azelainsäure enthielt außer 1% Korksäure und 0,5% Sebacinsäure keine weiteren Fremdstoffe.

Experimenteller Teil

Alkalisplaltung des chinesischen Ricinusöles

100 g chinesisches Ricinusöl und 250 g Kaliumhydroxid in 500 cm³ Wasser werden unter Rühren auf 130° (Bad) erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Wassers und des Glycerins

⁶) a) R. G. ACKMAN, P. LINSTEAD, B. J. WACKEFIELD u. B. C. L. WERDON, Tetrahedron 8, 221 (1960); b) R. G. ACKMAN, R. A. DYTHAM, B. J. WACKEFIELD u. B. C. L. WERDON, Tetrahedron 8, 239 (1960); c) R. A. DYTHAM u. B. C. L. WERDON, Tetrahedron 8, 246 (1960).

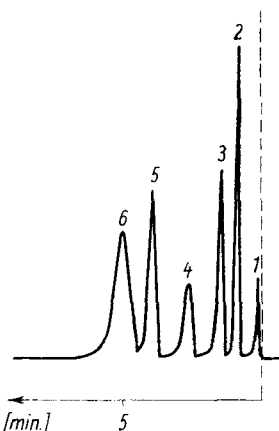


Abb. 4. Fettsäuremethylester Testgemisch. 1 Luft, 2 Laurin-, 3 Myristin-, 4 Palmitin-, 6 Stearinsäuremethylester, 5 Sebacinsäuredimethylester, analog Abb. 3a und b

wird die Temperatur (Bad) auf 270° gesteigert. Dabei destillieren 25 g Gemisch aus Octanol-(2) und Octanon-(2) ab. Nach 8 Stunden wird die Reaktion beendet und die abgekühlte Schmelze in Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung stellt man mit konz. Salzsäure auf pH 5,8 ein und extrahiert mit Trichloräthylen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Veresterung des Rückstandes lassen sich etwa 13 g Fettsäuremethylestergemisch durch Destillation erhalten.

Reinigung der Sebacinsäure und Azelainsäure

a) 101 g (0,5 Mol) roher Sebacinsäure, 60 g KOH und 1 l Wasser werden bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte alkalische Lösung wird filtriert und bei 80–90° mit verdünnter Salzsäure auf pH 5,8 eingestellt. Dabei scheiden sich die Fettsäuren, erkennbar an der Trübung der Lösung, aus. Man läßt auf etwa 30° erkalten und schüttelt die Lösung fünfmal mit je 30–50 ml Trichloräthylen oder Tetrachlorkohlenstoff aus. Anschließend werden die kleinen Mengen des suspendierten Lösungsmittels verkocht und in die klare, kochende Sebacat-Lösung 2–5 g fein gepulverte Aktivkohle eingetragen. Man kocht einige Minuten, läßt über Nacht stehen und filtriert ab.

Schließlich bringt man die farblose, klare Lösung erneut zum Kochen und setzt unter kräftigem Rühren so lange Salzsäure zu, bis sich Kristalle abzuschneiden beginnen, kocht dann 5 Minuten lang weiter, damit die ausgeschiedene Sebacinsäure gut kristallisiert und fügt unter Kochen und kräftigem Rühren Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur saugt man die Kristalle auf einer Glasfritte (G 1 oder G 2) ab, wäscht gut mit Wasser aus und trocknet anschließend bei 100–110°.

Reinigungsverluste: etwa 5%.

SZ gef.: 554, F 130–132°.

SZ ber.: 555, F⁷⁾ 133–134°.

Die Tetra- oder Trichloräthylenextrakte eines Ansatzes werden vereinigt, dreimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleiben 2 g (2%) Fettsäuregemisch zurück. Dieses wird mit Diazomethan verestert und gaschromatographiert.

b) Azelainsäure wird in gleicher Weise gereinigt. Beim Ausfällen der Säure aus der kochenden Lösung braucht nicht gerührt zu werden, da die Azelainsäure erst beim Abkühlen in glänzenden Plättchen sehr gut kristallisiert.

Rohsäure: SZ 597, F 103–105°,

ger. Säure: SZ 596, F 105–106,5°,

berechnet: SZ 596, F⁸⁾ 107°.

7) F. ASINGER u. H. ECKOLDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 592 (1943); M. SOFFER, N. STRAUSS, M. TRAIL u. K. SHERK, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1685 (1947).

8) R. HUISGEN u. D. PAWELLEK, Liebigs Ann. Chem. **641**, 71–75 (1961).

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1964.