

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

von

K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1888.)

In der IV. Abhandlung¹ über trocknende Ölsäuren habe ich mitgetheilt, dass ich die von mir aufgestellte Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat durch Anstellung weiterer Oxydationsversuche auf ihre Richtigkeit prüfen will. Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit Herrn Grüssner begonnen und wir hoffen, in Bälde ausführliche Mittheilungen machen zu können.

Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der bei 33—34° C. schmelzenden Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, welche wir der Güte des Herrn Dr. G. Goldschmidt verdanken, erhielten wir eine bei 132—133° C. schmelzende Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$; bei der Oxydation von Brassidinsäure erhielten wir eine isomere Dioxybehensäure; bei der Oxydation der bei 24·5° C. schmelzenden Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ erhielten wir eine bei 84—86° C. schmelzende Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$.

Ausserdem haben wir auch einen Oxydationsversuch mit der bei 48° C. schmelzenden Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ unternommen.

Da in dieser Säure vier freie Valenzen anzunehmen sind, so müsste sie, falls sie der Regel folgen würde, bei der Oxydation eine, der bei 173° C. schmelzenden Sativinsäure isomere Säure $C_{18}H_{36}O_6$ geben. Wenn man aber bedenkt, dass in der Stearolsäure

¹ Diese Berichte 1887, S. 269.

in Folge ihrer Bildung aus dem Ölsäuredibromid¹ $C_{18}H_{34}O_2Br_2$ mit alkoholischem Kali eine dreifache Bindung anzunehmen ist, so müssten sich bei der Oxydation je zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom anlagern. Verbindungen dieser Art sind aber unbeständig und geben leicht Wasser ab, wobei von je zwei Hydroxylgruppen ein Sauerstoffatom an dem Kohlenstoffatom gebunden zurückbleibt. Es war daher bei der Oxydation der Stearolsäure eine Säure $C_{18}H_{32}O_2$ zu erwarten.

Eine Säure dieser Zusammensetzung hat schon Overbeck² bei der vorsichtigen Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure erhalten und dieselbe Stearoxylsäure genannt.

Das Resultat des Oxydationsversuches, den wir mit Stearolsäure unternahmen, bestätigte die oben entwickelten Ausführungen. Wir erhielten die bei 86° C. schmelzende, gelb gefärbte Stearoxylsäure.

Es scheint also, dass nur solche ungesättigte Fettsäuren, welche eine oder mehrere nicht unmittelbar auf einander folgende doppelte Bindungen enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfettsäuren geben.

Ungesättigte Fettsäuren, welche eine dreifache Bindung enthalten, geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat vielleicht zuerst Oxyfettsäuren, die aber unbeständig sind und unter Wasserabspaltung in Ketonsäuren übergehen.

Bei ungesättigten Fettsäuren, welche mehrere doppelte Bindungen enthalten und der Regel folgen, ist bei Berücksichtigung des soeben Mitgetheilten anzunehmen, dass in der Kohlenstoffkette die doppelten Bindungen nicht unmittelbar auf einander folgen dürfen. Wäre dieses der Fall, so würden sich Kohlenstoffatome in der Kette vorfinden, an welche sich zwei Hydroxylgruppen anlagern müssten.

Eine ungesättigte Fettsäure mit zwei oder mehreren unmittelbar auf einander folgenden doppelten Bindungen müsste bei der Oxydation eine Säure geben, welche Ketonsäure und Oxysäure zugleich ist.

¹ Annalen der Chemie. 140, S. 49.

² Annalen der Chemie. 140, S. 63.

Da ich noch nicht genügend Versuchsmaterial gesammelt habe, um eine endgiltige Entscheidung treffen zu können, habe ich noch die Absicht, weitere Oxydationsversuche mit Hypogäsäure, Ricinelaïdinsäure, Sorbinsäure, Ricinstearolsäure, Undecolsäure, Myristolsäure, Palmitolsäure und Behenolsäure zu unternehmen.

In jüngster Zeit hat auch Fittig¹ über Oxydationsversuche mit niederen Fettsäuren berichtet, welche eine doppelte Bindung enthalten. Die von ihm erhaltenen Resultate bestätigen die von mir im Vorjahre aufgestellte Regel.² Fittig hat auch die einen Fettsäurerest enthaltende Zimmtsäure der Oxydation unterworfen und dabei, wie die von mir ausgesprochene Regel voraussehen liess, eine Phenylglycerinsäure erhalten.

Ferner sind auch von Wagner³ Versuche mitgetheilt worden, nach welchen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Kohlenwasserstoffen mit doppelten Bindungen Glycole, aus Alkoholen mit doppelten Bindungen Glycerine entstehen. Wagner äussert sich dahin, dass diese Reaction, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an Stellen, wo doppelte Bindungen vorhanden sind, eine allgemeine sei.

Wenn ich auch diese Ansicht Wagner's vollkommen theile und auch schon selbst Oxydationsversuche mit Kohlenwasserstoffen, in denen doppelte Bindungen anzunehmen sind, wie z. B. Terpenen mit günstigen Resultaten angestellt habe, so kann ich mich andererseits der Ansicht nicht anschliessen, welche dieser Forscher über den Chemismus dieser Oxydationen äussert.

Er nimmt an, dass das Wasser oxydirend wirke, indem aus je zwei Molekülen desselben sich zwei Hydroxylgruppen an die Stelle der doppelten Bindung anlagern, und dass das Kaliumpermanganat nur zur Oxydation des frei werdenden Wasserstoffs nothwendig sei. Es wäre also nach dieser Anschauung nicht nothwendig, dass die Oxydation in alkalischer Lösung stattfände.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888, S. 919.

² Diese Berichte, 1887, S. 269.

³ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1888, S. 1230.

Bezüglich der Oxydation ungesättigter Säuren ist diese Ansicht gewiss nicht richtig, und ich glaube, dass Saytzeff¹ die richtige Ansicht geäußert hat, als er die Vorgänge bei der Oxydation der Ölsäure und Elaïdinsäure dahin erklärte, „dass an der Stelle der doppelten Bindung sich zuerst aus dem Kaliumpermanganat Sauerstoff anlagert und dann unter dem Einflusse des freien Alkali Hydratation stattfindet.

Ebenso erklärte ich mir die Oxydationsvorgänge bei meinen Versuchen.

Um Beweise für die Richtigkeit der Ansicht Saytzeff's zu erhalten, habe ich folgende Versuche angestellt.

1. Das Kalisalz aus 30g Mohnölsäure wurde in zwei Litern Wasser gelöst und mit soviel Schwefelsäure versetzt, als nothwendig war, um das Kalium zu binden. Die Mohnölsäure schied sich aus und gab mit Wassereine gleichförmige Emulsion, zu welcher nun nach und nach zwei Liter einer $1\frac{1}{2}\%$ Lösung von Kaliumpermanganat hinzu gefügt wurden. Die Mischung wurde öfter geschüttelt und, nachdem sich in kurzer Zeit das Manganhyperoxydhydrat abgesetzt hatte, dasselbe abfiltrirt und dann mit kalihaltigem Wasser ausgekocht. Das Filtrat und die alkalische Auskochung wurden vereinigt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es entstand ein Niederschlag, welcher nur geringe Menge Oxyfettsäuren enthielt. Während ich sonst bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Mohnölsäure aus 30g derselben 8g Oxyfettsäuren erhielt, bekam ich bei diesem Versuche nicht ganz ein Gramm dieser Säuren.

Dieser Versuch zeigt, dass bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren zu Oxyfettsäuren freies Alkali anwesend sein muss.

Ich glaube, dass selbst die geringe Ausbeute an Oxyfettsäuren, die ich bei dem soeben mitgetheilten Versuche erhielt, nur dadurch ermöglicht wurde, dass bei der Reduction des Kaliumpermanganat Alkali frei wird, welches einen Theil der gebildeten Oxyölsäure hydratisiren kann.

2. Bei Richtigkeit der Ansicht Wagner's wäre es das Nächstliegende, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an die Stelle der

¹ Journal für praktische Chemie 1886, S. 300.

doppelten Bindung durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu bewirken.

Ich habe eine, wie bei dem 1. Versuche hergestellte Emulsion von 30g Mohnölsäure mit 300 cm³ einer dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung geschüttelt, konnte aber nicht die geringste Menge an Oxyfettsäuren erhalten. Es resultirte ein Öl, welches die Jodzahl 116 hatte, also der Hauptsache nach aus unoxydirter Mohnölsäure bestand. Ich habe es nicht weiter untersucht.

Diese beiden Versuche beweisen zur Genüge, dass die Ansicht Wagner's mindestens für die ungesättigten Fettsäuren unrichtig ist und dass Saytzeff den Vorgang richtig erklärt.

Ich bin aber auch, was die Oxydation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Alkohole betrifft, der Ansicht, dass zuerst Oxydation und dann Hydratation stattfindet. Denn Wagner oxydirt ja eigentlich auch in alkalischen Lösungen. Sobald ein geringer Theil des dem Kohlenwasserstoffe zugesetzten Kaliumpermanganat oxydirend wirkt, wird eben auch Alkali frei, welches hydratisirend wirken kann. Wagner bezeugt auch selbst, dass die Lösungen beim Oxydiren alkalisch werden, denn er sagt: „Sobald die Manganhydroxyde sich abgesetzt hatten, wurde das in allen Fällen alkalische Reactionsproduct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.“

Zum Schlusse dieser Abhandlung will ich noch ausführen, wie es mir gelungen ist, bei der Oxydation ungesättigter Fettsäuren bessere Ausbeuten an Oxyfettsäuren zu erzielen, als es bisher der Fall war.

Die Ausbeuten an Oxyfettsäuren bei den bisher angestellten Versuchen waren wohl deshalb so klein, weil ein grosser Theil der zuerst gebildeten Oxyfettsäuren zu niederen Fettsäuren: Azelaänsäure, Buttersäure u. a. oxydirt wird. Um dieses zu verhindern, habe ich das Kaliumpermanganat nur ganz kurze Zeit einwirken lassen und jenen Theil desselben, der noch nicht oxydirend gewirkt hatte, habe ich mit schwefliger Säure reducirt. Durch die zugesetzte schweflige Säure wurde auch das bereits gebildete Manganhyperoxyd in Lösung gebracht.

Ich oxydirte unter den schon oft mitgetheilten Verhältnissen¹ 30g Mohnölsäure, liess aber, nachdem die gesammte Menge von Kaliumpermanganatlösung zugegeben worden war, das Gemisch nur 10 Minuten stehen und dann so viel schweflige Säure unter Umrühren zufließen, bis die Flüssigkeit sauer geworden und alles Manganhyperoxyd in Lösung gegangen war. Die in Wasser schwer löslichen Oxydationsproducte der Mohnölsäure, die Dioxystearinsäure und Sativinsäure fielen heraus und wurden dann auf einem Filter gesammelt, und nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther gewaschen, wobei noch etwa 5g unoxydirte Mohnölsäure, welche mit heraus gefallen waren, in Lösung gingen. Das in Äther unlösliche Oxydationsproduct wog 20g, während ich bei früheren Versuchen nur 8g erhalten habe.

Der Versuch, die Anlagerung von Hydroxylgruppen an ungesättigte Fettsäuren durch Oxydation mit Kaliummanganat zu bewirken, gab qualitativ wohl dasselbe Resultat; die Ausbeute an Oxyfettsäuren war aber nicht besser als bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Selbstverständlich musste auf dieselbe Menge ungesättigter Säure mehr Kaliummanganat genommen werden; auf 30g nahm ich 90g desselben. Da aber das Arbeiten mit Kaliummanganat wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und leichten Zersetzbarkeit minder angenehm ist, als das Arbeiten mit Kaliumpermanganat, so werde ich mich auch in Zukunft dieses Oxydationsmittels bedienen.

¹ Diese Berichte. 1888, S. 198.