

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

von

K. Hazura und A. Grüssner.

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

In einer Mittheilung vom 2. Juni d. J., welche in dem am 25. Juni d. J. ausgegebenen Hefte¹ der deutschen chemischen Gesellschaft erschienen ist, bemerkt Fittig, dass A. Bauer mit dem einen von uns die Natur der trocknenden Öle ergründen wollte. Es scheint ihm aber entgangen zu sein, dass der eine von uns in der IV. Abhandlung² über trocknende Ölsäuren aus den von ihm und Saytzeff erhaltenen Resultaten eine Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat abgeleitet hat, welche sich nicht nur auf Fettsäuren mit zwei, sondern auch auf solche mit vier und sechs freien Valenzen bezieht. Nach Aufstellung dieser Regel wird in der genannten Abhandlung ausdrücklich Folgendes erklärt:

„Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, die oben aufgestellte Regel durch weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Fettsäuren zu erhärten, und hoffe, in Bälde diesbezügliche Mittheilungen machen zu können.

In einer der kaiserlichen Akademie am 11. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung theilte der eine von uns mit, mit welchen ungesättigten Säuren er bereits zu Resultaten gelangt ist, und

¹ S. 1878.

² Monatshefte f. Chemie, 1887, S. 269.

welche er demnächst auf ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat zu untersuchen gedenkt.

Eine ausführliche Mittheilung sollte aber erst dann erfolgen, bis ein grösseres Versuchsmaterial vorhanden wäre.

Leider nöthigt uns aber die Eingangs erwähnte Mittheilung Fittigs, jetzt schon die erhaltenen Resultate mitzuthemen.

Oxydation der Erucasäure.

Je 30 g Erucasäure wurden mit 36 cm^3 Kalilauge von der Dichte 1.27 verseift, die erhaltene Kaliseife in zwei Litern Wasser gelöst und mit zwei Litern einer 1½percentigen Lösung von Kaliumpermanganat unter Umrühren vermischt. Nach zehn Minuten wurde zu dem Gemenge so lange schweflige Säure¹ zufließen gelassen, bis alles gebildete Manganhyperoxydhydrat gelöst und das Kaliumpermanganat, welches noch nicht oxydirend gewirkt hatte, reducirt worden war.

Die aus der sauer gewordenen Flüssigkeit abgeschiedenen Fettsäuren A wurden abfiltrirt, auf Thonplatten getrocknet, mit kaltem Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil, 15 g, aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe gab die erhaltene Krystallisation, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

I. 0.2307 g Substanz gaben 0.5971 g Kohlensäure und 0.2428 g Wasser.

II. 0.2249 g Substanz gaben 0.5822 g Kohlensäure und 0.2380 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
C	70.59	70.60	70.97
H	11.69	11.76	11.83

Die Säurezahl wurde zu 151.4 bestimmt und daraus

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
das Molekulargewicht zu	369.9	372

¹ Monatshefte f. Chemie, 1888, S. 461.

Das erhaltene Oxydationsproduct ist demnach durch Addition zweier (OH) Gruppen aus Erucasäure entstanden und ist, da nach Goldschmiedt¹ die Erucasäure durch Jodwasserstoff und Phosphor zu Behensäure reducirt werden kann, als eine Dioxybehensäure anzusprechen.

Sie schmilzt bei 132—133° C., ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, Toluol und Eisessig, löslich in den letzteren Lösungsmittel in der Hitze. Aus Alkohol krystallisirt sie in rhombischen Tafeln.

Die Salze dieser Säure sind bis auf die Salze der Alkalien in Wasser unlöslich, aber selbst das Kali- und Natronsalz lösen sich schwer in Wasser.

Das Kali- und Natronsalz haben wir durch Absättigung alkoholischer Lösungen der Säure mit verdünntem Ätzkali und Ätznatron dargestellt. Die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle können leicht aus den Alkalisalzen durch Fällung mit Lösungen der entsprechenden neutralen Salze dargestellt werden.

Die Eigenschaften der von uns erhaltenen Dioxybehensäure stimmen bis auf eine geringe Verschiedenheit im Schmelzpunkt mit jenen der Dioxybehensäure überein, welche Hausknecht² aus Erucasäuredibromid und feuchtem Silberoxyd erhalten hat.

Da nun die durch Oxydation der Ölsäure erhaltene Dioxystearinsäure identisch³ ist mit der aus dem Ölsäuredibromid und feuchtem Silberoxyd dargestellten, da weiters die Erucasäure in ihrem chemischen Verhalten der Ölsäure vollkommen analog ist, und die Aufnahme von (OH)-gruppen bei der Oxydation wohl an derselben Stelle des Moleküls stattfindet, wie die Addition von Brom, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass unsere Dioxybehensäure identisch ist mit jener, die Hausknecht dargestellt hat. Nur wird letztere durch geringe Mengen Erucasäuredibromid verunreinigt gewesen sein, und das erklärt zur Genüge, dass Hausknecht den Schmelzpunkt zu 127° C. fand.

¹ Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. II. Abth. 72. S. 366.

² Annalen d. Chemie. Bd. 143. S. 53.

³ Journal für prakt. Chemie. 1886, S. 213.

Um gute Ausbeuten an Dioxybehensäure zu erhalten, ist es unbedingt nothwendig, etwa 10 Minuten nach dem Vermischen mit Kaliumpermanganatlösung schweflige Säure einfließen zu lassen. Thut man es nicht und lässt man das Kaliumpermanganat so lange einwirken, bis es ganz aufgebraucht ist, so erhält man nach dem Ansäuern der vom Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit höchstens 3 g Dioxybehensäure aus 30 g Erucasäure.

Der in Äther lösliche Antheil von A enthält die der Oxydation entgangene Erucasäure. Er betrug bei 30 g Erucasäure im Mittel 5 g.

Das Filtrat von A wurde behufs Ausfällung des Mangan mit Kaliumhydroxyd bis zur alkalischen Reaction versetzt und je vier Liter der vom Manganniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurden auf 300 cm^3 eingengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine wasserlösliche Säure, deren Menge aber zu gering war, um sie genauer untersuchen zu können.

Oxydation der Undecylensäure.

Die Undecylensäure, welche wir unseren Versuchen zu Grunde gelegt haben, wurde aus der von Trommsdorff gelieferten rohen Undecylensäure (erhalten durch trockene Destillation des Ricinusöls) dargestellt. Die rohe Undecylensäure wurde in das Barytsalz übergeführt und dieses so lange mit Wasser ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Aus den wässerigen Auskochungen krystallisirte der undecylensaure Baryt heraus und gab durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure reine Undecylensäure, welche mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Undecylensäure bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als ein dickes Öl, welches durch Einstellen in kaltes Wasser zu einer festen, weissen Masse erstarrte.

Die Oxydation der Undecylensäure wurde unter denselben Bedingungen, wie jene der Erucasäure durchgeführt, doch fiel nach dem Versetzen mit schwefliger Säure das Oxydationsproduct nicht heraus, sondern erst nach dem Einengen der Lösung.

Aus 30 g Undecylensäure wurden 11 g des Oxydationsproductes erhalten. Dasselbe wurde einigemal aus Wasser umkrystallisirt und gab, nachdem es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknet worden war, bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·22285 g Substanz gaben 0·4951 g Kohlensäure und 0·2026 g Wasser.
 II. 0·2746 g Substanz gaben 0·6118 g Kohlensäure und 0·2514 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$
C . . .	60·59	60·76	60·55
H . . .	10·10	10·17	10·09

Die Säurezahl wurde zu 260·0 bestimmt und daraus

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2(OH)_2$
das Molekulargewicht zu	215·4	218

Das erhaltene Oxydationsproduct ist somit durch Anlagerung von zwei (OH)-gruppen an ein Molekül Undecylensäure entstanden und als eine Dioxyundecylsäure anzusprechen.

Eigenschaften der Dioxyundecylsäure.

Sie schmilzt bei 85—86° C. und ist eine einbasische, dreiatomige Säure, eine Homologe der Dioxystearinsäure. In Eisessig, Alkohol und heissem Wasser löst sie sich leicht auf; sie ist ferner löslich in kaltem Wasser, heissem Benzol, Toluol und Chloroform, schwer löslich in Äther, kaltem Benzol und Toluol.

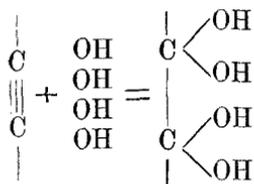
Die Dioxyundecylsäure krystallisirt ohne Wasser in kleinen Nadeln.

Das Kali-, Natron-, Baryt-, Kalk- und Magnesiasalz sind in Wasser löslich. Die Salze der Schwermetalle sind dagegen unlöslich in Wasser.

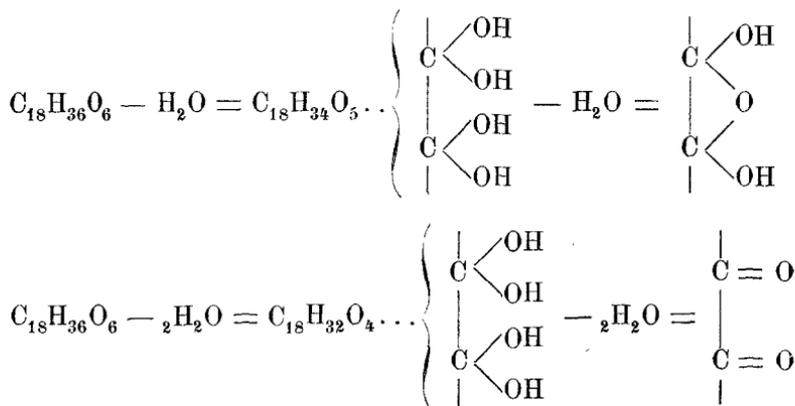
Oxydation der Stearolsäure.

Die Stearolsäure, von welcher wir ausgingen, wurde mit einigen, minder wesentlichen Modificationen nach den Angaben von Overbeck¹ dargestellt.

Zufolge ihrer Bildungsweise muss in dem Molekül der Stearolsäure eine Stelle vorhanden sein, an welcher zwei Kohlenstoffatome durch drei Bindungen verknüpft sind. Wird sie nun in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und sollen sich vier (OH)-gruppen an ein Molekül Stearolsäure anlagern, so müsste eine der Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ isomere Säure entstehen, welche in ihrem Molekül zwei Kohlenstoffatome enthalten würde, deren Valenzen folgendermassen abgesättigt sind:



Da es nun bekannt ist, dass Verbindungen, in deren Molekül an einem Kohlenstoffatom zwei (OH)-gruppen angelagert sind, sehr leicht Wasser abgeben, so war zu erwarten, dass bei der Oxydation der Stearolsäure Säuren entstehen werden, deren Zusammensetzung von jener der Sativinsäure um ein oder zwei Moleküle Wasser differirt.



¹ Annalen d. Chemie. 140. S. 49.

Die Oxydation der Stearolsäure wurde ebenso wie jene der Erucasäure und Undecylensäure durchgeführt. Nach dem Versetzen mit schwefliger Säure wurde das herausgefallene Säuregemisch A abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet. Da es in Äther löslich war, musste eine Trennung der in demselben vorhandenen Säuren durch fractionirende Krystallisation aus Alkohol vorgenommen werden, und wurden im Ganzen vier Fractionen erhalten. Die ersten zwei Fractionen bestanden aus perlmutterglänzenden, gelbgefärbten Blättchen, welche, nachdem sie lufttrocken geworden waren, bei 84—86° C. schmolzen. Die dritte und vierte Fraction bestand aus Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° C. lag; diese waren somit Stearolsäure, welche der Oxydation entgangen war. Aus 30 g Stearolsäure wurden 9 g der bei 84—86° C. schmelzenden Säure erhalten, 10 g blieben unoxydirt.

Die gelben, perlmutterglänzenden Blättchen gaben nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0·2216 g Substanz gaben 0·56225 g Kohlensäure und 0·2054 g Wasser.
 II. 0·23315 g Substanz gaben 0·59105 g Kohlensäure und 0·2146 g Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet für	
			$C_{18}H_{34}O_3$	$C_{18}H_{32}O_4$
C	69·19	69·13	65·45	69·23
H	10·29	10·23	10·30	10·25

Die empirische Zusammensetzung des von uns erhaltenen Oxydationsproductes ist also $C_{18}H_{32}O_2 \cdot O_2$ und wenn man dasselbe mit der Stearoxylsäure vergleicht, welche Overbeck¹ bei der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure erhalten hat, so zeigt sich auch eine vollständige Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass das von uns erhaltene Oxydationsproduct als Stearoxylsäure anzusprechen ist.

¹ Annalen d. Chemie. 140. S. 63.

Eigenthümlich ist die gelbe Farbe der Stearoxylsäure. Wir dachten zuerst, dass sie von einer zufälligen Verunreinigung herührt, konnten aber trotz wiederholten Umkrystallisirens die Stearoxylsäure nur gelbgefärbt erhalten.

In dem Filtrate von *A* wurde das Mangan durch Zusatz von Ätzkali gefällt, der Manganniederschlag abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine feste Säure aus, welche sich durch Äther der Flüssigkeit vollständig entziehen liess. Die nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Säure wurde mit Wasser so lange ausgekocht, bis der Geruch nach niederen Fettsäuren vollständig verschwunden war und dann noch viermal aus Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, welche im lufttrockenen Zustande bei 139—140° C. schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·2262 *g* Substanz gaben 0·4530 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet für <u>C₈H₁₄O₄</u>
C	54·62	55·17
H	8·36	8·04

Die Zusammensetzung und Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit jenen der Korksäure überein und es ist daher dieses zweite Oxydationsproduct der Stearolsäure als Korksäure anzusprechen.

Wenn man die Oxydation der Stearolsäure nicht unter den oben angeführten Bedingungen durchführt, sondern das Gemenge ihres Kalisalzes mit Chamäleonlösung so lange stehen lässt, bis alles Kaliumpermanganat aufgebraucht ist, so erhält man als Oxydationsproduct nur Korksäure, aber keine Stearoxylsäure. Trotzdem bleiben aber 33% der Stearolsäure unoxydirt. Es wird demnach die gebildete Stearoxylsäure bei längerer Einwirkung des Kaliumpermanganat zu Korksäure oxydirt.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man das in dieser Abhandlung Mitgetheilte überblickt, so ergibt sich Folgendes:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Eruca-säure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxybehensäure $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$.

2. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylen-säure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Lösungen von Kaliumpermanganat entsteht Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}O_2 \cdot (OH)_2$.

3. Die unter denselben Bedingungen durchgeführte Oxydation der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ führt zu Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_2 \cdot O_2$; ferner entstehen geringere Mengen von Kork-säure $C_8H_{14}O_4$.
