

Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren

Von

Alfred Eckert

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1916)

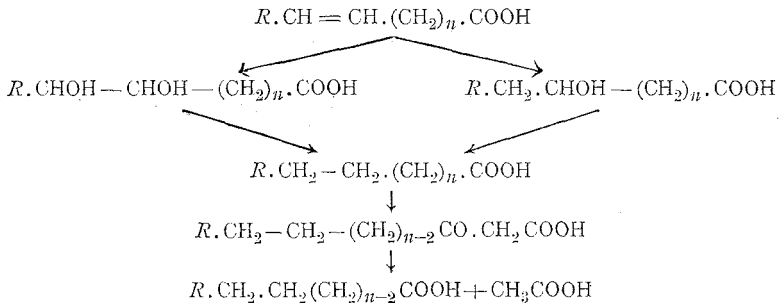
Unterwirft man Ölsäure der Kalischmelze, so erhält man bekanntlich in guter Ausbeute Palmitin- und Essigsäure.¹ Früher glaubte man, aus dieser meist recht glatt verlaufenden Reaktion Schlüsse auf die Konstitution der untersuchten Säuren ziehen zu dürfen. Es hat sich aber seither gezeigt, daß alle ungesättigten normalen Fettsäuren bei dieser Operation derart gespalten werden, daß die Sprengung der Kette ohne Rücksicht auf den Ort der Doppelbindung stets zwischen α - und β -Kohlenstoffatom erfolgt.

Eine Erklärung für diese merkwürdige Tatsache gibt Wagner.² Nach dessen Ansicht addiert die Säure unter dem Einfluß des Alkalis zwei Hydroxylgruppen. Die entstandene Dioxysäure soll dann einer von Reduktion begleiteten Oxydation anheimfallen, so daß β -Ketosäuren entstehen. Diese würden dann durch das Kali Säurespaltung erleiden, so daß als Endprodukte stets Essigsäure und eine gesättigte Säure entstehen, die um zwei Kohlenstoffatome weniger enthält als die angewandte ungesättigte Säure. In einer Fußnote betont

¹ Marane, Berl. Ber., 2, 359 (1869). Siehe auch Edmed, Soc., 73, 632 (1898).

² Wagner, Berl. Ber., 21, 3353 (1888).

Wagner, daß es auch möglich sei, daß als erstes Reaktionsprodukt eine Monooxysäure gebildet werde. Der weitere Reaktionsverlauf sei aber dem eben geschilderten analog. Nach dieser Ansicht wäre also der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema darzustellen:



Wenn diese Annahme richtig ist, so wäre es vielleicht möglich, bei gelinder Ausführung der Schmelze eines oder das andere Zwischenprodukt zu fassen.

Jegorow¹ berichtet über Versuche, nach denen er durch eine gelinde Kalischmelze aus Ölsäure drei Säuren erhielt, und zwar: Palmitinsäure, eine Oxysäure der Konstitution $CH_3(CH_2)_{11}CHOH-(CH_2)_4COOH$ oder $CH_3(CH_2)_{12}CHOH-(CH_2)_3COOH$ und eine isomere Ölsäure $CH_3.(CH_2)_{11}CH=CH(CH_2)_3COOH$. Diese Versuche Jegorow's sprechen also nicht für die Bildung von Dioxysäuren bei der Schmelze.

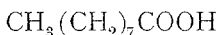
Um einen näheren Einblick in den Verlauf der Schmelze zu erhalten, habe ich die nach Wagner entstehenden Zwischenprodukte der Kalischmelze unterworfen. Sämtliche Versuche wurden mit Derivaten der Stearinsäure ausgeführt.

Schmilzt man Dioxystearinsäure² (aus gewöhnlicher Ölsäure) mit Kali, so erhält man keine Palmitinsäure. Die

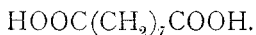
¹ Zentralblatt 1915, I, 934. — Ich hatte den größten Teil der Resultate Jegorow's auch schon erhalten, und zwar vor dessen Publikation, als meine Einberufung zum Waffendienst das Weiterarbeiten unmöglich machte. Dies ist auch der Grund für den fragmentarischen Charakter der vorliegenden Arbeit. Von dem Referat über die Arbeit Jegorow's habe ich erst jetzt Kenntnis erhalten. A. E.

² 9,10-Dioxystearinsäure.

Reaktion verläuft vielmehr so, daß die Sprengung der Kette zwischen den beiden CHOH-Gruppen erfolgt. Man erhält also die normalen Spaltprodukte der Ölsäure, nämlich Pelargon-
säure



und Azelainsäure



In weiterer Verfolgung dieser Reaktion zeigte es sich, daß man durch kleine Änderungen bei der Ausführung der Schmelze die Ausbeuten an den genannten Säuren wesentlich erhöhen kann. Man erreicht dies, wenn man die Schmelze mit wässriger Lauge unter Druck und Zusatz eines Oxydationsmittels (am besten bewährte sich Kaliumchlorat) ausführt. Nach der gleichen Methode konnten auch andere hierhergehörige Oxysäuren gespalten werden. Reine Stearinsäure, das nächste Reaktionsprodukt in dem Wagner'schen Schema, wird durch Kali bei 200 bis 250° nicht verändert.

Das nächste Reaktionsprodukt, die β -Ketostearinsäure, konnte nicht untersucht werden, da die Versuche zur Darstellung dieser Säure nicht zum Ziele führten.

Nach dem eben Gesagten kommen also die genannten Zwischenprodukte bei der Kalischmelze ungesättigter Fettsäuren nicht in Betracht.

Nach Jegorow's und meinen eigenen¹ Versuchen ist es vielmehr wahrscheinlich, daß durch die Wirkung der Lauge eine Verschiebung der Doppelbindung bis an das Ende der Kette stattfindet. Von der auf diese Weise gebildeten 2, 3-Ölsäure ist es bekannt, daß sie durch Kali glatt in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird.² Ob die angenommene Wanderung der doppelten Bindung unter vorübergehender Bildung von Oxysäuren stattfindet oder nicht, konnte durch Versuche nicht direkt bewiesen werden.

¹ Siehe dazu Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 3. Aufl. (1916), p. 1016.

² Ponzio, G., 34, II, 77 (1904).

Schmilzt man β -Oxystearinsäure¹ (dargestellt aus gewöhnlicher Ölsäure mit Schwefelsäure) mit Kali, so erhält man ebenfalls keine Palmitinsäure. Führt man die Schmelze bei niedrigerer Temperatur aus, so bleibt die Hauptmenge der Säure unverändert. Bei höherer Temperatur, 300 bis 320°, bilden sich ölige Produkte, aus denen nie Palmitinsäure isoliert werden konnte. Dieses Verhalten deutet vielleicht darauf hin, daß die Verschiebung der Doppelbindung direkt vor sich geht.

Ganz ähnliche Umlagerungen bei ungesättigten Säuren beschreibt Fittig.²

Er zeigte, daß β,γ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit 10prozentiger Natronlauge in α,β -ungesättigte Säuren umgelagert werden. Dabei entstehen aber stets auch β -Oxysäuren.

Über den Mechanismus dieser Reaktion sagt Fittig, daß es »trotzdem nicht möglich ist, mit aller Sicherheit zu sagen, ob die Bildung der β -Oxysäuren oder die der α,β -ungesättigten Säure der primäre Prozeß ist.«

Gegen die Annahme der intermediären Bildung von β -Oxysäure spricht vor allem, »daß nach kurzem Kochen zwar schon wesentliche Mengen α,β -ungesättigter Säuren entstanden sind, aber β -Oxysäuren nicht nachgewiesen werden konnten.«

Es ist also auch bei der Umlagerung der β,γ -ungesättigten Säuren wahrscheinlich, daß die Verschiebung der Doppelbindung der primäre Vorgang ist, während die Bildung der Oxysäure erst sekundär erfolgt.

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes: Aus den beschriebenen Versuchen ist zu ersehen, daß Dioxysäuren und Monooxysäuren als Zwischenprodukte bei der Spaltung höherer ungesättigter Fettsäuren nicht in Betracht kommen. Dioxystearinsäure wurde durch Kali in normaler Weise, d. h. an der Stelle der Hydroxylgruppen gespalten. Monooxystearinsäure lieferte ebenfalls keine Palmitinsäure. Daraus ergibt sich als wahrscheinlichster Verlauf der Schmelze die direkte Wanderung der Doppelbindung bis an das Ende der Kette.

¹ Nach Shukoff und Schestakoff, Journ. f. prakt. Chemie, 67, 415 (1903) ist diese Säure als 1,10-Oxystearinsäure anzusprechen.

² Berl. Ber., 24, 82 (1891); 26, 40 (1893); 27, 2676 (1899); Annalen, 283, 47 (1899).

Experimenteller Teil.

Spaltung der Oxysäuren.

Dioxystearinsäure. 5 g Dioxystearinsäure, 30 g Kalihydrat, 15 cm³ Wasser, 3 g Kaliumchlorat wurden in einem Nickeltiegel 10 bis 12 Stunden im Autoklaven auf 200 bis 220° erhitzt.¹ Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser und säuert mit Schwefelsäure an. Unterwirft man die saure Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation, so gehen ölige Tröpfchen über, die stark nach niederen Fettsäuren riechen. Das Destillat wurde ausgeäthert und der Äther mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, das beim Destillieren zwischen 240 und 260° übergeht. Zur Reinigung löst man das Öl in Ammoniak und versetzt mit Calciumchlorid. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen, Schmelzpunkt 216°.

3·816 mg gaben 0·62 mg CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für [CH ₃ (CH ₂) ₇ COO]Ca	Gefunden
Ca.....	11·3	11·6

Die aus dem Calciumsalz regenerierte Säure siedet nun bei 252° und erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung zu einer weißen krystallinen Masse, die bei 12° schmilzt. Aus diesen Eigenschaften ist zu ersehen, daß es sich um Pelargonsäure handelt. Eine Titration der Säure bestätigte dies.

0·4345 g neutralisierten 27·7 cm³ n_{10}^{20} KOH.

	Berechnet	Gefunden
Molekulargewicht	158	157

¹ Die Messung der Temperatur erfolgte stets im Deckel des Autoklaven. Die eigentliche Temperatur der Schmelze dürfte also wohl einige Grade höher sein.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird filtriert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleiben lange weiße Krystallnadeln, die von einer geringen Menge anhaftenden Öls durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser befreit werden können.

Die Säure schmilzt bei 106 bis 107°.

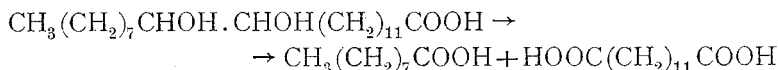
3·38 mg gaben 7·093 mg CO₂ und 2·55 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (CH ₂) ₇ (COOH) ₂	Gefunden
C	57·5	57·2
H	8·5	8·4

Zur näheren Charakterisierung der Substanz als Azelainsäure wurde auch noch das Calciumsalz dargestellt. Dasselbe zeigte genau das von Grote¹ beschriebene Verhalten. Aus 10 g Dioxystearinsäure wurden 3·3 g Pelargonsäure und 3·5 g Azelainsäure erhalten.

Dioxybehensäure. Nach dem gleichen Verfahren wie Dioxystearinsäure gespalten, liefert Dioxybehensäure Pelargonsäure und Brassylsäure:



Die Identifizierung erfolgte durch das Calciumsalz und den Siedepunkt. Die Brassylsäure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol bei 113°.

3·628 mg gaben 8·516 mg CO₂ und 3·27 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für (CH ₂) ₁₁ (COOH) ₂	Gefunden
C	64·0	64·0
H	9·9	10·1

Sativinsäure. Bei der Spaltung der Sativinsäure war es vorteilhaft, statt Kaliumhydroxyd Natriumhydroxyd zu ver-

¹ Annalen, 130, 209 (1864).

wenden. Die Ausbeuten an den Spaltprodukten sind dann erheblich besser. Man erhitzt 5 g Sativinsäure (vom Schmelzpunkt 170°) mit 30 g Natriumhydroxyd, 15 cm³ Wasser und 6 g Kaliumchlorat 6 Stunden im Autoklaven auf 180 bis 200°. Die Aufarbeitung wurde genau so vorgenommen, wie oben beschrieben.

Zum Ausäthern wurde ein durch Schütteln mit geglühter Pottasche sorgfältig von jeder Spur Säure befreiter Äther verwendet.

Durch Fraktionieren der mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden zwei Anteile erhalten: einer vom Siedepunkt 115 bis 120° und einer vom Siedepunkt 200 bis 205°.

Die niedere Fraktion, die stark nach Essigsäure roch, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Silbernitrat fraktioniert gefällt. Als erste Fraktion fiel eine geringe Menge eines amorphen Silbersalzes, das durch Filtration abgetrennt wurde. Die anderen Fraktionen waren kristallinisch. Durch Umkrystallisieren des Salzes aus Wasser erhält man die bekannten langen Nadeln des Silberacetats.

3·780 mg gaben 2·418 mg Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für CH_3COOAg	Gefunden
Ag	64·5	64·0.

Auch durch den Geruch des Esters konnte die Säure als Essigsäure identifiziert werden. Die höher siedende Fraktion wurde in Ammoniak gelöst und mit Calciumchlorid gefällt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4·812 mg gaben 0·997 mg CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}] \text{Ca}$	Gefunden
Ca	14·8	14·8

Die aus dem Calciumsalz regenerierte Säure sott bei 205°. Die Säure war also die normale Capronsäure.

0·5216 g neutralisierten 44·7 cm³ $\frac{n}{10}$ KOH.

	Berechnet für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Gefunden
Molekulargewicht	116	116·7

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden ausgeäthert und die nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Säure mehrmals aus Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumpermanganat umkrystallisiert. Durch den Schmelzpunkt (106·5°), durch den Mischungsschmelzpunkt und durch das Verhalten des Calciumsalzes wurde die Substanz als Azelainsäure erkannt.

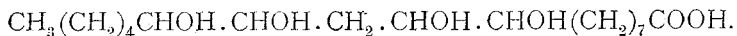
4·203 mg gaben 8·788 mg CO₂ und 3·17 mg H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	Gefunden
C	57·5	57·2
H	8·5	8·9

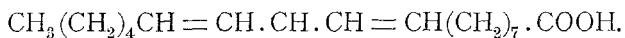
Aus 10 g Sativinsäure wurden erhalten: 3·4 g Azelainsäure und 3·6 g des Gemisches von Capronsäure und Essigsäure.

Versucht man auf Grund der erhaltenen Spaltprodukte eine Formel für die Sativinsäure aufzustellen, so ergibt sich, daß eine Hydroxylgruppe an das sechste und eine andere an das zehnte Kohlenstoffatom gebunden sein muß. Da die Sativinsäure aus Linolsäure durch Oxydation mit Permanganat dargestellt wird, so müssen die beiden anderen Hydroxyle den bereits festgelegten benachbart sein, entsprechend folgender Formel:



Die Bildung der Essigsäure durch die Kalischmelze ergibt sich aus der Unbeständigkeit der Malonsäure, die dabei in Essigsäure und CO₂ gespalten wird.

Aus der Konstitution der Sativinsäure kann man auf die Konstitution der Linolsäure schließen. Diese ergibt sich dann als folgende:



In Übereinstimmung mit dieser Formel steht die von Goldsobel¹ für Linolsäure wahrscheinlich gemachte.

Eine weitere Bestätigung dafür bringt Riehm,² der durch Spaltung der Linolsäure mit Ozon die obige Konstitution beweisen konnte.

Linusinsäure. Die Schmelze wurde mit Ätznatron ausgeführt. 5 g Linusinsäure, 30 g NaOH, 15 *cm*³ Wasser, 9 g Kaliumchlorat 6 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Als Spaltprodukte wurden erhalten: Essigsäure, Propionsäure und Azelainsäure. Dies steht in Übereinstimmung mit der von Erdmann für die Linolensäure³ durch Spaltung mit Ozon festgelegte Konstitution.

Versuche zur Darstellung der β -Ketostearinsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde von der 2,3-Ölsäure ausgegangen. Durch Bromieren in Chloroformlösung im Licht erhält man die 2,3-Dibromstearinsäure. Durch Abspalten von 2 Molekülen Bromwasserstoff sollte aus dieser Säure die 2,3-Stearolsäure dargestellt werden. Diese sollte dann durch Wasseranlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure die β -Ketostearinsäure liefern.

Bei dem Versuche, 2 Moleküle Bromwasserstoff aus der 2,3-Dibromstearinsäure mit alkoholischer Lauge herauszunehmen, zeigte es sich, daß nur ein Bromatom abgespalten wurde. 45 g Dibromstearinsäure wurden mit alkoholischer Lauge (500 *cm*³ Alkohol und 20 g KOH) zunächst über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Die Mischung erwärmt sich sehr stark und schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Bromkalium. Zur Vervollständigung der

¹ Chem. Zeit., 30, 825 (1906); Chem. Zentralbl. (1910), I, 1231.

² Dissert., Halle 1914.

³ B. 42, 1334 (1909).

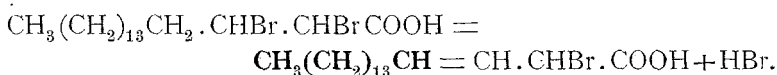
Reaktion erhitzt man noch 5 Stunden am Rückflußkühler. Dann wird abfiltriert. Es hatten sich 10·5 g Bromkalium abgeschieden. Für die Abspaltung von einem Brom berechnet sich für die verwendete Menge 12·0 g. Das Filtrat vom Bromkalium wurde mehrmals unter Zusatz von Wasser eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Man erhält eine ölige Säure, die in Alkohol gelöst und mit Ätzkali neutralisiert wurde. Durch Fällen mit Lithiumacetat erhält man ein kristallinisches Lithiumsalz, das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt.

Nach dem Zersetzen des Lithiumsalzes mit Salzsäure erhält man eine reinweiße Säure. Die Säure ist schwer löslich in niedrig siedendem Petroläther, leicht in Eisessig und kristallisiert aus letzterem in glänzenden Blättchen, die bei 50 bis 51° schmelzen.

0·4210 g neutralisierten 11·4 cm³ n_{10}^{20} KOH.

	Berechnet für C ₁₈ H ₃₃ BrO ₂	Gefunden
Molekulargewicht	357	368

Die Säure ist also eine 1-Br-3,4-Ölsäure, die im Sinne folgender Gleichung entstanden ist:



Diese Konstitution konnte noch bewiesen werden durch die Oxydation der Säure mit Permanganat, die nach Hans Meyer und Soyka¹ ausgeführt wurde.

Als Oxydationsprodukt wurde normale Pentadecylsäure erhalten, die durch Schmelzpunkt (51·5°), Mischungsschmelzpunkt und Titration identifiziert wurde.

0·1581 g neutralisierten 6·5 cm³ n_{10}^{20} KOH.

	Berechnet für CH ₃ (CH ₂) ₁₃ COOH	Gefunden
Molekulargewicht	242	240

¹ Monatshefte für Chemie, 34, 1123 (1913).