

# ÜBER DIE BILDUNG VON KETONEN AUS FETTSÄUREANHYDRIDEN

Von

H. KOCH und E. LEIBNITZ

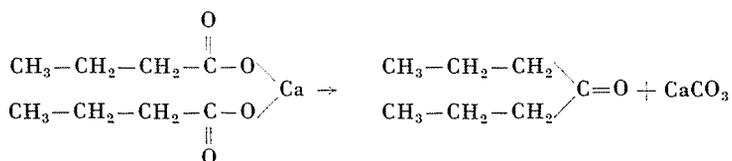
(Eingegangen am 18. November 1960)

Fettsäureanhydride gehen unter den Bedingungen der fraktionierten Destillation bei Normaldruck unter H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Abspaltung in die entsprechenden Ketone über. Es ist möglich, auf diesem Wege Ketone mit hohen Ausbeuten herzustellen. Es wird gezeigt, daß bei der Herstellung von Ketonen aus Säuren über Kontaktsubstanzen die entsprechenden Säureanhydride als Zwischenstufe auftreten. Bei den notwendigen Reaktionstemperaturen sind sie aber so unbeständig, daß sie sofort in Keton und Kohlendioxyd zerfallen.

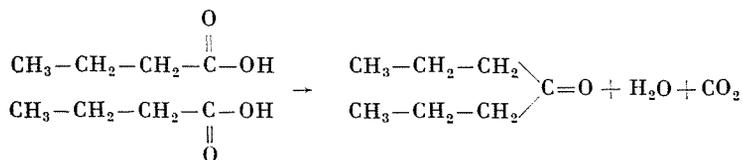
## I. Einleitung

Bei der destillativen Trennung bemerkten wir, daß aliphatische Säureanhydride dabei wenig beständig sind und unter CO<sub>2</sub>-Abgabe in die entsprechenden Ketone übergehen [1].

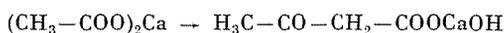
Die Ketonbildung erfolgt sonst meist aus dem Kalziumsalz durch trockene Destillation.



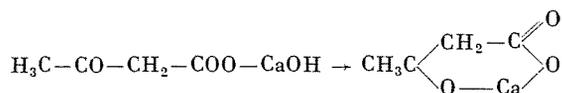
Geht man von den freien Säuren aus, so müssen diese gasförmig bei bestimmten Temperaturen über Kontaktsubstanzen geleitet werden.



Zum Reaktionsmechanismus haben sich schon mehrere Autoren in verschiedenen Arbeiten geäußert. BAMBERGER [2] vermutete bereits 1910, daß bei der klassischen Darstellung von Ketonen aus den Salzen diese in Basen- und Säureanhydrid zerfallen und das Säureanhydrid sich dann unter Kohlendioxydabspaltung in das entsprechende Keton umwandelt. KRÖNING [3] stellte 1924 z. B. fest, daß bei der trockenen Destillation von Magnesiumacetat nicht Magnesiumkarbonat, sondern Magnesiumoxyd neben Kohlendioxyd entsteht. NEUNHOEFFER u. PASCHKE [4] halten die Anhydridbildung als Zwischenstufe für unwahrscheinlich. Nach ihren Untersuchungen entsteht eine  $\beta$ -Ketosäure bzw. deren basisches Salz, welches infolge der geringen Beständigkeit dieser Ketosäuren unter Dekarboxylierung in das Keton übergeht.



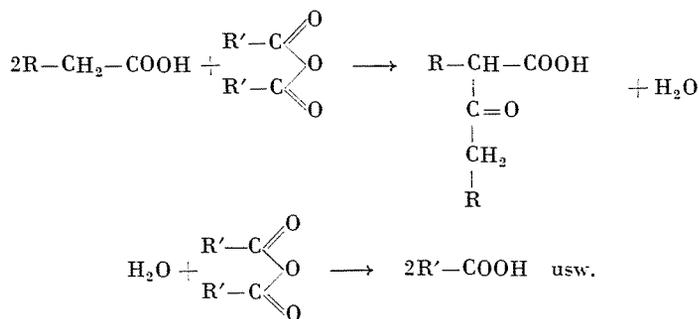
Zur  $\beta$ -Ketosäurebildung ist immer ein  $\alpha$ -ständiges H-Atom notwendig. Die Tatsache wird dadurch bekräftigt, daß sich aus  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$  Tetramethyladipinsäure kein cyclisches Keton gewinnen läßt. Ebenso wenig gelingt die Darstellung von Hexamethylaceton aus Trimethylelessigsäure. Weiterhin können die basischen Salze der  $\beta$ -Ketosäuren noch Nebenreaktionen eingehen. Die Enolform kann unter Wasseraustritt in ein enolcarbonsaures Salz übergehen.



Dieses Salz kann nicht mehr in Keton zerfallen. Nur in Gegenwart von überschüssiger Säure oder Wasser ist Aufspaltung möglich und — wie es die Erfahrung zeigt — die Ketonausbeute besser.

## 2. Ketonisierung von aliphatischen Säureanhydriden durch einfaches Kochen am Rückfluß

Die relativ leichte, schon bei der Destillation der Anhydride auftretende Kohlendioxydabspaltung und Ketonbildung veranlaßte uns, in dieser Richtung Versuche zu machen. Es besteht im Sinne der Neunhoefferschen Theorie die Möglichkeit, daß in den Anhydriden noch vorhandene geringe Mengen freier Säure, begünstigt durch die wasserabspaltende Wirkung des Anhydrids, Wasser aus 2 Molekeln Säure unter  $\beta$ -Ketosäurebildung abspalten, das entstandene Wasser wieder 1 Molekül Anhydrid zur Säure hydrolysiert und die Ketonbildung in einer Art Kettenreaktion aus den Säuren über  $\beta$ -Ketosäuren erfolgt, wobei das Anhydrid die Wasserabspaltung begünstigt und immer neue Säure nachliefert.



Da Methyläthyllessigsäureanhydrid beim Siedepunkt unter Normaldruck nicht ketonisiert, wurde damit eine Kolonne von 1 m Höhe gefüllt und bei unendlichem Rücklauf betrieben. Nachdem sich die Kopf­temperatur auf 210° eingestellt hatte, wurden 100 g n-Buttersäure zugegeben. Die Siedetemperatur stellte sich auf den Siedepunkt der n-Buttersäure ein. Nachdem 8 Std. gekocht worden war, wurden bei hohem Rücklaufverhältnis 100 g Destillat entnommen. Diese Menge ging bei 162° über und bestand aus reiner n-Buttersäure. Ketonbildung war nicht nachzuweisen.

Derselbe Versuch, mit n-Buttersäureanhydrid durchgeführt, ergab neben wenig Buttersäure reines Butyron, welches am Siedepunkt sowie als Semicarbazon nachgewiesen wurde.

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich, wenn einmal die freie Säure und zum anderen das Anhydrid im Bombenrohr 5 Std. auf 200° erhitzt werden. Im Falle der Buttersäure konnte kein Keton gefunden werden, während Buttersäureanhydrid weitestgehend ketonisiert ist. Das gibt sich schon durch den starken CO<sub>2</sub>-Überdruck beim Öffnen des Rohres zu erkennen. Die Reaktion ist allerdings im geschlossenen Raum nicht vollständig, da sich ein Gleichgewicht einstellt.

Nach diesen Ergebnissen wurden die orientierenden Versuche auf andere Anhydride ausgedehnt, wobei die Wärmebehandlung über 5 Std. an einer 1 m-Kolonne bei unendlichem Rücklauf und hoher Belastung durchgeführt wurde.

Während das Acetanhydrid unverändert siedete, sanken die Siedetemperaturen von Propion-, n-Butter-, Capron- und Oenanthsäureanhydrid ab, und das Destillat bestand aus den entsprechenden symmetrischen Ketonen.

Dieselben Versuche, mit Isobutter- und Methyläthyllessigsäureanhydrid durchgeführt, brachten trotz des höheren Siedepunktes keine Ketonbildung.

### 3. Katalytische Ketonbildung aus Säuren und Anhydriden

Da diese Ergebnisse der Annahme von NEUNHOEFFER entsprachen, wurden in der nachfolgend beschriebenen Apparatur zunächst systematische

Versuche über die katalysierte Umsetzung zwischen Säuren und Säureanhydrid durchgeführt.

Das Reaktionsrohr ist 80 cm lang und hat einen Durchmesser von 2 cm. An drei verschiedenen Stellen befinden sich Thermometerstutzen zur genauen Temperaturmessung, die gleichzeitig zur Regelung der elektrischen Heizung genutzt werden. Am vorderen Ende ist ein Verdampfungskolben mit Thermometer und Tropftrichter angebracht. Die Kolbentemperatur wird bei Betrieb so eingestellt, daß die einzutragende Substanz gerade verdampft. Das Reaktionsrohr ist leicht geneigt und am unteren Ende mit Vorlage, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehen. Als Trägersubstanz wurden Bimspillen und als Kontakt Manganoxyd eingesetzt.

### *Herstellung des Katalysators*

Die Bimspillen werden mit conc. Mangannitratlösung getränkt. Zur Entfernung des Wassers wird bei gutem Vakuum 2 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach werden die Pillen in einer Nickelschale solange geglüht, bis keine braunen Dämpfe ( $\text{NO}_2$ ) mehr entweichen. Nachdem die Bimssteine in das Reaktionsrohr gebracht worden sind, wird im Wasserstoffstrom ca. 12 Std. auf  $350-380^\circ$  erhitzt.

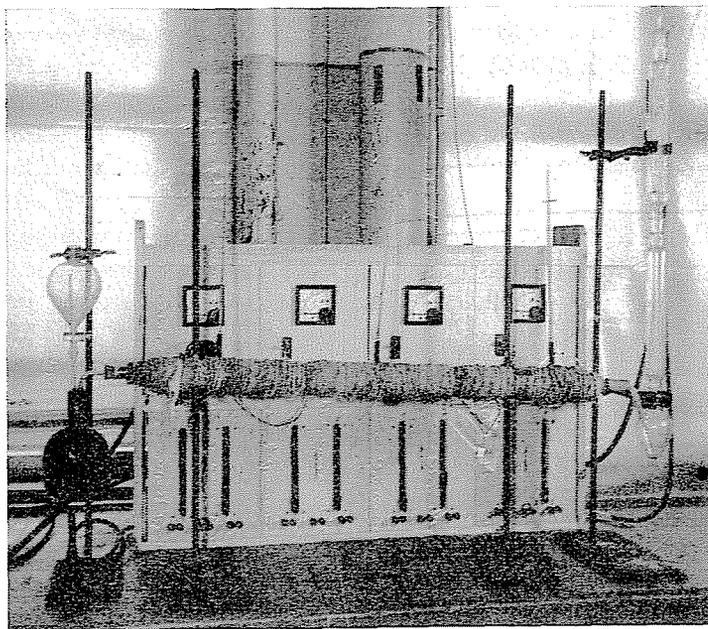


Abb. 1. Apparat zur Ketonherstellung

Im allgemeinen werden bei der Ketonisierung von Säuren Temperaturen von etwa 350—700° angewendet. Um einen genauen Überblick zu bekommen, sind bei allen Versuchen die Reaktionsbedingungen (Durchsatz pro Zeiteinheit und Temperatur des Reaktionsrohres) konstant gehalten worden.

Die nachfolgenden Tabellen geben eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Versuche.

**1. Versuch**

*Temperatur 380° und Durchsatz 10 cm<sup>3</sup> pro Minute*

Einsatz	Ausbeute Keton %	Einsatz	Ausbeute Keton %
Essigsäureanhydrid .....	80	Essigsäure .....	70
Propionsäureanhydrid .....	95	Propionsäure .....	73
n-Buttersäureanhydrid .....	100	n-Buttersäure .....	80
Isobuttersäureanhydrid .....	98	Isobuttersäure .....	60
Methyläthylelessigsäureanhydrid .....	91	Methyläthylelessigsäure ..	40

Die Ausbeute in % bezieht sich immer auf das erhaltene Reaktionsprodukt.

**2. Versuch**

*Temperatur 380° und Durchsatz 5 cm<sup>3</sup> pro Minute*

Einsatz	Ausbeute Keton %	Einsatz	Ausbeute Keton %
Essigsäureanhydrid .....	80	Essigsäure .....	80
Propionsäureanhydrid .....	93	Propionsäure .....	80
n-Buttersäureanhydrid .....	99	n-Buttersäure .....	95
Isobuttersäureanhydrid .....	99	Isobuttersäure .....	70
Methyläthylelessigsäureanhydrid .....	90	Methyläthylelessigsäure ..	60

**3. Versuch**

*Temperatur 380° und Durchsatz 1 cm<sup>3</sup> pro Minute*

Einsatz	Ausbeute Keton %	Einsatz	Ausbeute Keton %
Essigsäureanhydrid .....	87	Essigsäure .....	78
Propionsäureanhydrid .....	97	Propionsäure .....	90
n-Buttersäureanhydrid .....	97	n-Buttersäure .....	98
Isobuttersäureanhydrid .....	99	Isobuttersäure .....	96
Methyläthylelessigsäureanhydrid .....	93	Methyläthylelessigsäure ..	80

## 4. Versuch

Temperatur 380° und Durchsatz 10 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Anhydridgehalt %
Essigsäure .....	67	20
Propionsäure .....	74	17
n-Buttersäure .....	82	15
Isobuttersäure .....	62	21
Methyläthylelessigsäure .....	38	23

## 5. Versuch

Temperatur 380° und Durchsatz 5 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Anhydridgehalt %
Essigsäure .....	78	6
Propionsäure .....	83	8
n-Buttersäure .....	90	4
Isobuttersäure .....	75	8
Methyläthylelessigsäure .....	64	14

## 6. Versuch

Temperatur 380° und Durchsatz 1 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Anhydridgehalt %
Essigsäure .....	80	3
Propionsäure .....	92	2
n-Buttersäure .....	95	2
Isobuttersäure .....	98	1
Methyläthylelessigsäure .....	84	7

Die Ketone wurden folgendermaßen bestimmt:

Das Reaktionsgemisch wird gewogen, mit conc. KOH kurz aufgeköcht und die obere Schicht (Keton) abgetrennt, rektifiziert und als Semicarbazon identifiziert.

Wir haben nun beim Durchsatz der freien Säuren, um auftretende Säureanhydride bestimmen zu können, an das Reaktionsrohr eine tiefgekühlte Vorlage angebracht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Säureanhydride bei verschiedenen Durchsatzgeschwindigkeiten bei 380° nahezu quantitativ in die entsprechenden Ketone überführt werden.

Die Ketonausbeute aus Säuren durchläuft ein deutliches Maximum längs des Parameters Reaktionsdauer. Bei großem Durchsatz sind die Ketonausbeuten geringer, während der Anhydridgehalt des Reaktionsproduktes relativ hoch liegt. Sehr geringe Durchsätze bringen hohe Ketonausbeuten, während Anhydride nur noch spurenweise vorhanden sind.

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, daß die Anhydrid- und Ketonbildung keine Konkurrenzreaktionen sind; es bildet sich zuerst Anhydrid, das sofort unter CO<sub>2</sub>-Abgabe in das entsprechende Keton überführt wird.

Versuch 7 entspricht diesem Befund, da bei sehr kurzen Reaktionszeiten aus den Säuren bevorzugt Anhydride entstehen. Die Apparatur ist insofern abgeändert worden, als nur ein kurzes, 30 cm langes Reaktionsrohr verwendet wurde. Daran schließt sich eine Tiefkühlfalle, die die eintretenden Dämpfe nach kurzer Berührungszeit mit den Kontakten auf minus 80° abkühlt.

7. Versuch

Temperatur 380° und Durchsatz 20 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Ausbeute Anhydrid %
Essigsäure .....	3	58
Propionsäure .....	5	51
n-Buttersäure .....	5	55
Isobuttersäure .....	2	49
Methyläthylelessigsäure .....	3	40

Dieselben Versuche bei 210° durchgeführt, ergeben folgendes Bild:

8. Versuch

Temperatur 210° Durchsatz 20 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Ausbeute Anhydrid %
Essigsäure .....	6	4
Propionsäure .....	9	2
n-Buttersäure .....	8	3
Isobuttersäure .....	5	4
Methyläthylelessigsäure .....	3	4

Die Anhydridbildung durch katalytische Wasserabspaltung aus den Fettsäuren erfolgt also erst bei relativ hohen Temperaturen. Daß diese Temperaturen zur Bildung der Ketone aus den Anhydriden nicht erforderlich sind, wird in den folgenden Untersuchungen bewiesen.

### 9. Versuch

Temperatur 210° Durchsatz 3 cm<sup>3</sup> pro Minute

Einsatz	Ausbeute Keton %	Einsatz	Ausbeute Keton %	Ausbeute Anhydrid %
Acetanhydrid .....	70	Essigsäure .....	10	12
Propionsäureanhydrid .....	88	Propionsäure .....	8	8
n-Buttersäureanhydrid .....	95	n-Buttersäure .....	18	9
Isobuttersäureanhydrid .....	98	Isobuttersäure .....	21	7
Methyläthylelessigsäureanhydrid ..	94	Methyläthylelessigsäure .....	6	11

Es lassen sich je nach den Arbeitsbedingungen aus Fettsäuren über Kontaktsubstanzen Säureanhydride oder Ketone gewinnen. Dabei sind die Anhydride eine Zwischenstufe bei der Ketonherstellung. Sie treten in den meisten Fällen aber nicht in Erscheinung, weil bei der zur Bildung nötigen Temperatur sofort Zerfall in Ketone und Kohlendioxyd erfolgt.

Werden anstatt der Säuren Anhydride verwendet, erfolgt die Ketonbildung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen.

Hieraus ergibt sich eine Möglichkeit, Ketone aus den entsprechenden Anhydriden mit praktisch quantitativen Ausbeuten herzustellen.

### 4. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus

Die Bildung von  $\beta$ -Ketosäuren als erste Zwischenstufe bei der Ketonbildung durch katalytische Wasserabspaltung aus 2 Molekeln Säure ist wenig wahrscheinlich und entspricht nicht den praktischen Erfahrungen. Die Wasserstoffatome des zur Karboxylgruppe  $\alpha$ -ständigen C-Atoms sind bei den Säuren so fest fixiert, daß immer erst die H-Atome der Karboxylgruppe in Reaktion treten.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Säureanhydriden. Sie entsprechen in bezug auf Reaktionsfähigkeit den Säurechloriden. Diese Analogie der Säureanhydride zu den Säurechloriden wird verständlich, wenn man sich das Hydroxyl der Karboxylgruppe beim Chlorid durch Cl und beim Anhydrid durch Acetoxyl O—CO—CH<sub>3</sub> als anionische Bestandteile ersetzt denkt. Die das Chlor bzw. Acetoxyl tragende Gruppe »acidifiziert« die benachbarten CH-, CH<sub>2</sub>- oder CH<sub>3</sub>-Gruppen.

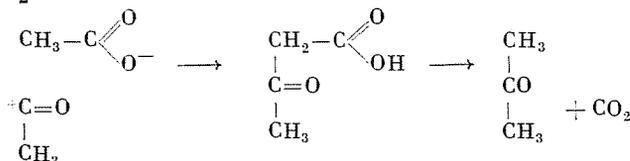
Das bedeutet, daß die Wasserstoffatome des  $\alpha$ -ständigen C-Atoms locker gebunden und leicht abspaltbar sind.

Dadurch findet auch die leichte Ketonisierbarkeit der Anhydride eine Erklärung.

Säureanhydride sind nach Untersuchungen z. B. von JANDER [5] folgendermaßen dissoziiert:



Bei hohen Temperaturen tritt die Acetylgruppe unter  $\beta$ -Ketosäurebildung an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom. Diese  $\beta$ -Ketosäure zerfällt sofort weiter in Keton und  $\text{CO}_2$ .



Auf diese Weise ist auch vom theoretischen Standpunkt der Übergang der Säure über Anhydrid und  $\beta$ -Ketosäure in das Keton durchaus verständlich.

### Zusammenfassung

Die Ketonbildung aus Säure in Gegenwart von Säureanhydrid wurde untersucht und festgestellt, daß keine wasserabspaltende Wirkung des Anhydrids aus zwei Molekülen Säure zur Bildung von  $\alpha$ -Ketosäuren erfolgt. Durch einfache Kolonnendestillation der n-Säureanhydride können die entsprechenden Ketone in praktisch 100%iger Ausbeute erhalten werden. Verzweigt-kettige Anhydride wie z. B. Isobutter- und Methyläthyllessigsäureanhydrid geben unter diesen Bedingungen kein Keton.

Durch Variation der Versuchsbedingungen konnte nachgewiesen werden, daß bei ber katalytischen Ketonherstellung aus den entsprechenden Säuren zunächst die Säureanhydride gebildet werden, die sehr rasch in Ketone übergehen. Während bei der Ketonisierung von Säuren Reaktionstemperaturen von 380—750°C benötigt werden, sind zur nahezu quantitativen Umsetzung von Säureanhydriden nur 210° erforderlich.

### Literatur

1. BAMBERGER, B.: 43, 3517 (1910).
2. KRÖNING: Z. ang. Ch. 37, 667 (1924).
3. NEUNHOEFFER, O. u. PASCHKE, P.: B. 72, 919 (1939).
4. JANDER, G.: Rüksberg, Schmidt, Z. anorg. Chem. 255, 238 (1948).

E. LEIBNITZ Mitglied der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

H. KOCH Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.