

# ZUR KENNTNIS DES VERHALTENS UND DER UMLAGERUNG VON FETTSÄUREANHYDRIDEN BEI DER DESTILLATIVEN TRENNUNG

Von

H. KOCH und E. LEIBNITZ

(Eingegangen am 18. November, 1960)

## 1. Einleitung

Bei den verschiedenen technischen Fettsäuresynthesen, insbesondere der Paraffinoxydation, fallen stets Fettsäuregemische an. Vor allem die Fettsäuren von  $C_5$  bis  $C_{12}$  erhalten dabei für die Herstellung verschiedenster Derivate wachsende Bedeutung. Dabei ist häufig der erste Schritt der Folgesynthese die Umwandlung der betreffenden Fettsäure in ihr Anhydrid.

Es ergab sich dabei die Frage, ob es zweckmäßiger ist, zunächst eine hinreichende Anreicherung der gewünschten Fettsäurekomponente durch Destillation als ersten technischen Schritt durchzuführen, oder zunächst das Fettsäuregemisch in ein analoges Gemisch der Anhydride umzuwandeln und diese dann durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Speziell war hier die Frage zu klären, ob die in einem Gemisch sich bildenden asymmetrischen Anhydride als solche bei einer destillativen Trennung erhalten bleiben und damit gegebenenfalls den zweiten Weg für bestimmte Verwendungszwecke der Anhydride ausschließen.

Neben Teilfragen der Anhydridbildung selbst war vor allem die destillative Trennung der Fettsäureanhydride selbst einer speziellen Untersuchung zu unterwerfen.

## 2. Grundlagen der Anhydriddestillation und Berechnung der Trennsäulen

### 2.1 Die Dampfdruckkurven

In die Berechnung von Trennsäulen geht stets als eine der wichtigsten Größen der Dampfdruck der Komponenten des betrachteten Systems ein.

Über dessen Bedeutung und experimentelle Bestimmung liegt umfangreiche Literatur vor [1–4].

Systematische Messungen liegen für Fettsäureanhydride jedoch kaum vor. Nur für Essigsäure- und Propionsäureanhydrid fanden wir Angaben im Schrifttum [5].

Nach einer kritischen Sichtung der zugehörigen Literatur über Beziehungen zwischen Siedepunkt und Dampfdruck, insbesondere bei homologen Reihen, entschlossen wir uns zur Ermittlung der Dampfdrücke der Fettsäureanhydride nach COX in der von DREISBACH vorgeschlagenen Ausführung [6—14].

Die Siedepunktangaben für die übrigen Säureanhydride im Schrifttum von verschiedenen Autoren wiesen Unterschiede von 6 bis 16° C auf. Wir haben daher an einer Reihe typischer Fettsäureanhydride in Abhängigkeit vom Druck die Siedepunkte typischer Anhydride in einer von U. v. WEBER [15] vorgeschlagenen Apparatur neu bestimmt, wobei die Werte der Tabelle 1 erhalten wurden.

Tabelle 1

	1 mm Hg	2 mm Hg	4 mm Hg	100 mm Hg	300 mm Hg	760 mm Hg
n-Butters. Anhydrid .....	42,2	53,0	65,0	134,8	166,0	198,1
Caprons. Anhydrid .....	81,2	92,1	105,0	182,1	—	—
Heptans. Anhydrid .....	97,0	107,2	122,1	201,0	—	—
Kapryls. Anhydrid .....	115,1	126,2	141,0	—	—	—
Isobutters. Anhydrid .....	32,0	41,6	52,8	120,0	151,8	182,0
Methyläthyllessigsäure-Anhydrid ...	51,5	64,0	73,8	145,0	177,5	210,0

Die Tabelle wurde aus dem Schrifttum um die Werte der Anhydride von n- und iso-Valeriansäure sowie Pelargonsäure ergänzt.

Mit diesen Meßpunkten sowie den Werten von STULL (s. o.) für Essigsäure und Propionsäure wurde nun nach der Methodik von DREISBACH (s. o.) eine »COX—CHART« gezeichnet, die in stark verkleinerter Form in der Abb. 1 wiedergegeben ist. Die einzelnen Meßpunkte werden dabei graphisch um eine Gerade geordnet, da die Abweichungen nur klein waren. Die einzelnen Geraden trafen sich nun mit erwähnenswerter Genauigkeit in dem mit den Werten

$$p_{00} = 5,715 \cdot 10^6 \text{ Torr}$$

$$t_{00} = 1,748^\circ \text{ C}$$

ermittelten »infinite point«. Aus diesem Diagramm wurden nun die zusammengehörigen Werte von  $p$  und  $t$  abgelesen; eventuelle Unebenheiten durch Ablesefehler wurden durch Übertragung auf ein  $\log P/\frac{1}{T}$ -Diagramm gemäß

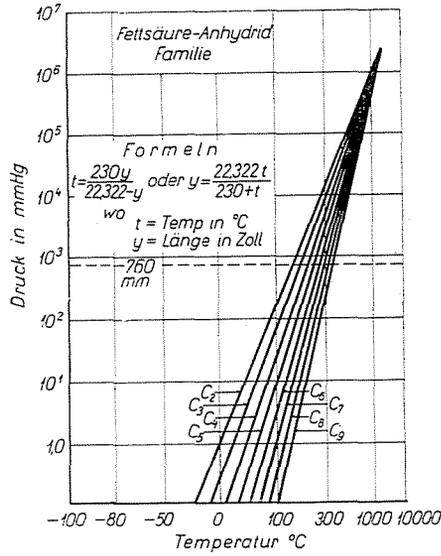


Abb. 1. Cox Chart

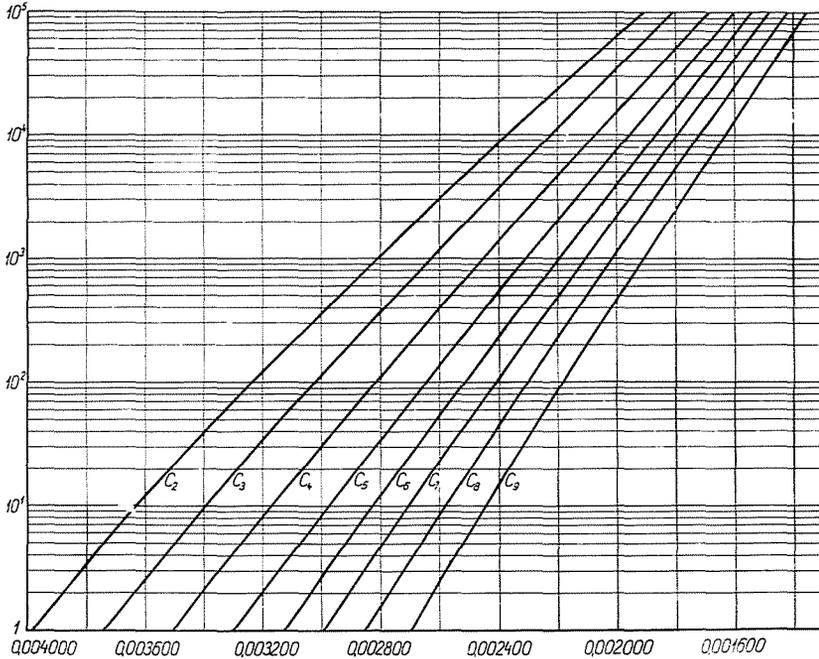


Abb. 2. Darstellung der Dampfdruckkurven  $\log p$  gegen  $1/T$  von Essig- bis Pelargonsäureanhydrid

Abb. 2 korrigiert. Die dann möglichen  $p/t$ -Kurven entsprachen dem Beispiel der Abb. 3. Da die nachfolgenden Rechnungen bessere Ablesemöglichkeiten erfordern als sie Abb. 3 ergeben kann, wurden für den Druckbereich von 0,1 bis 80 Torr für Essigsäure- bis Valeriansäureanhydrid in Abb. 4 und

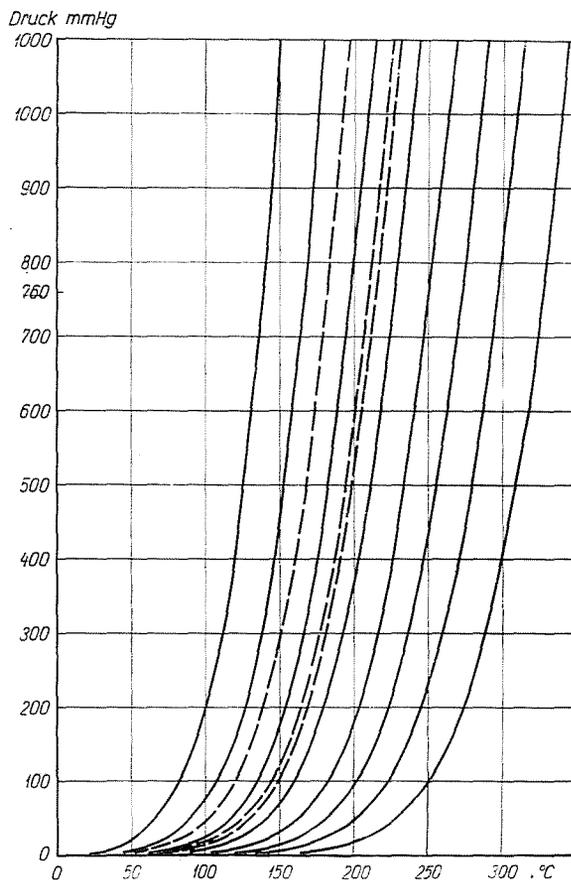


Abb. 3. Dampfdruckkurven der Fettsäureanhydride bis Pelargonsäure Iso-Säureanhydride

von 0,1 bis 12 Torr für Valeriansäure- bis Pelargonsäureanhydrid in Abb. 5 die entsprechenden Teilausschnitte aus Abb. 3 in anderen Maßstäben nochmals gezeichnet.

Die so ermittelten Dampfdruckwerte können sicher nicht auf absolute Genauigkeit Anspruch erheben, sind aber für eine Berechnung der Trennverhältnisse bei den Fettsäureanhydriden sicher ausreichend.

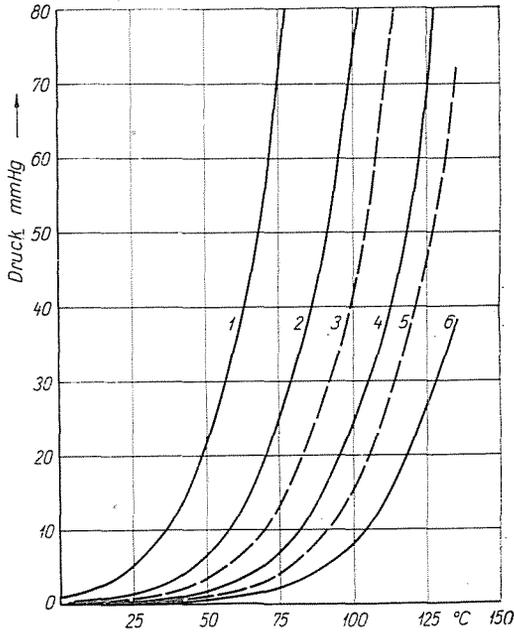


Abb. 4. Dampfdruckkurven von 0,1 bis 80 mm Hg

- 1 = Essigsäureanhydrid
- 2 = Propionsäureanhydrid
- 3 = Iso-Buttersäureanhydrid
- 4 = n-Buttersäureanhydrid
- 5 = Methyäthyllessigsäureanhydrid
- 6 = n-Valeriansäureanhydrid

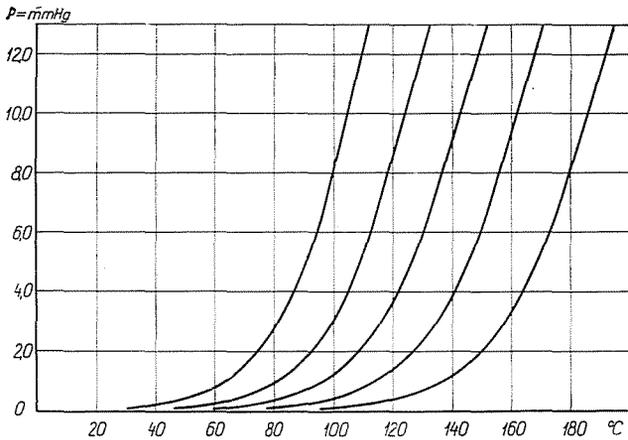


Abb. 5. Dampfdruckkurven von n-Valeriansäure- bis Pelargonsäureanhydrid bei 0,1 bis 12 mm Hg

## 2.2 Die Phasengleichgewichte Dampf-Flüssigkeit der Säureanhydride

### 2.21 Rechnerische Ermittlung

Unter Benutzung der ermittelten Dampfdrücke wurde nun für eine Reihe charakteristischer Zweistoffgemische das jeweilige Dampf-Flüssigkeitsgewicht berechnet. Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die berechneten Gemische und die äußeren Bedingungen.

Tabelle 2

Komponenten Anhydride der Säuren		Druck Torr
A	B	
Essigsäure	Propionsäure	760
Propionsäure	Isobuttersäure	760
Propionsäure	n-Buttersäure	760
Isobuttersäure	n-Buttersäure	30
n-Buttersäure	Methyläthyllessigsäure	30
n-Valeriansäure	Kapronsäure	3
Kapronsäure	Oenanthsäure	3
Oenanthsäure	Kaprylsäure	1
Kaprylsäure	Pelargonsäure	1

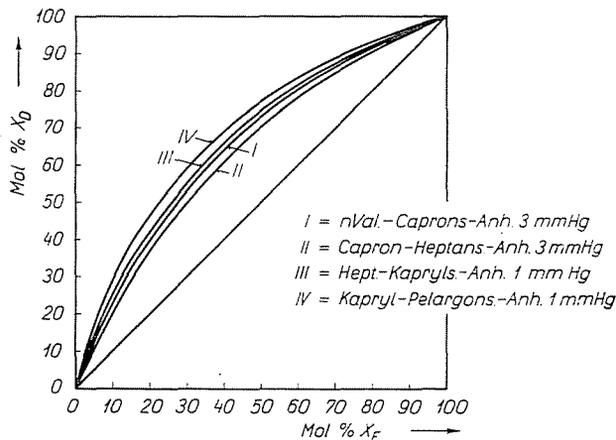


Abb. 6. Berechnete Gleichgewichtskurven für Anhydridgemische

Wir geben hiernur das Ergebnis der Rechnungen in graphischer Darstellung in den Abb. 6 und 7. Insbesondere unter Benutzung der tabellierten Werte ließen sich nun leicht die Trennfaktoren  $\alpha$  berechnen. Die Abb. 8 gibt die ermittelten Werte in Abhängigkeit vom Druck wieder.

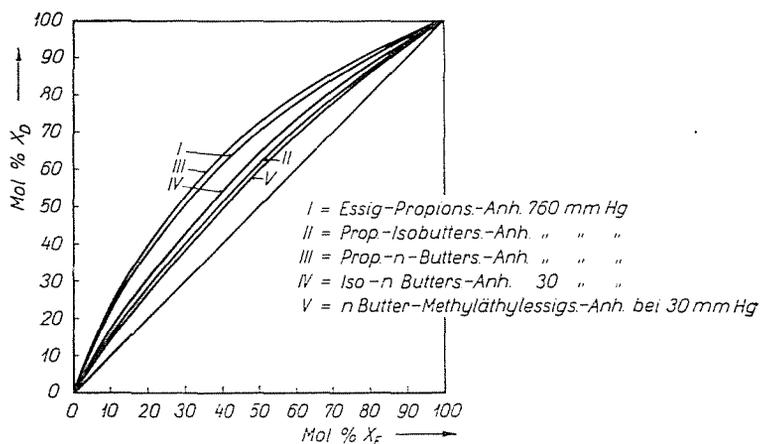


Abb. 7. Berechnete Gleichgewichtskurven für verschiedene Anhydridgemische

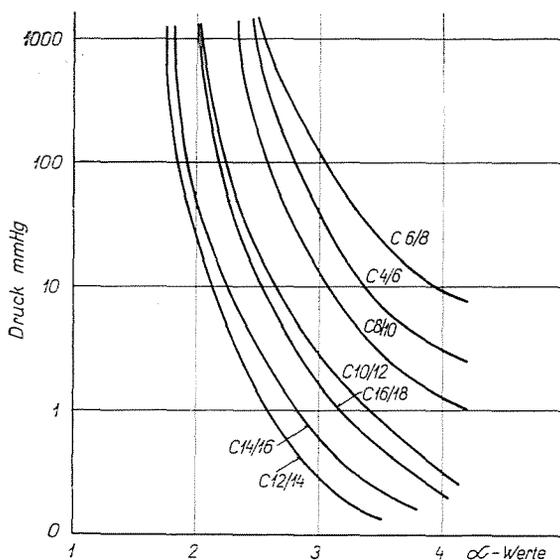


Abb. 8.  $\alpha$ -Werte in Abhängigkeit vom Druck für Gemische symm. n-Fettsäureanhydride der homologen Reihe

Aus einer Arbeit von STAGE [15] zeigen wir zum Vergleich die  $\alpha$ -Werte für die freien Fettsäuren und deren Methylester in Abb. 9 und 10.

Die Gegenüberstellung zeigt die unerwartete Tatsache, daß die  $\alpha$ -Werte der Anhydride bemerkenswert größer sind als bei den freien Fettsäuren oder deren Methylestern. Danach wäre also eine Aufarbeitung der Anhydride durch Destillation auf reine Komponenten einfacher.

Jedoch war bisher die stillschweigende Annahme eingeschlossen, daß sich die Gemische der Fettsäureanhydride ideal verhalten. Es bedurfte daher zumindest einer experimentellen Nachprüfung an einigen Gemischen.

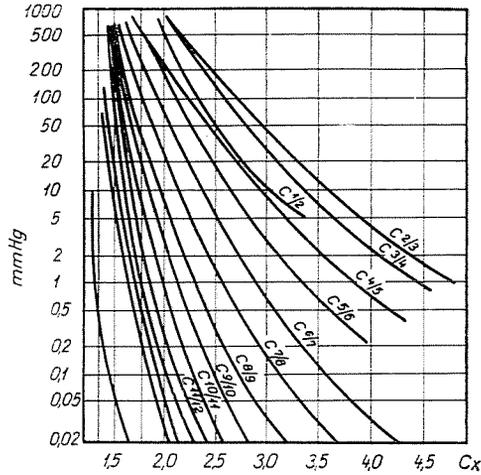


Abb. 9. Abhängigkeit des  $\alpha$ -Wertes vom Druck für Gemische aus Fettsäuren mit aufeinanderfolgenden C-Zahlen

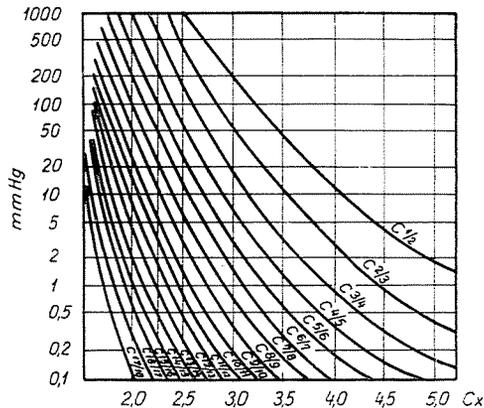


Abb. 10. Abhängigkeit des  $\alpha$ -Wertes vom Druck für Gemische aus Fettsäuremethylestern mit aufeinanderfolgender C-Zahl

## 2.22 Experimentelle Nachprüfung

Wir prüften 2 Gemische in einer *Othmer*-Umlaufapparatur nach. Über die grundsätzlichen Bedingungen und möglichen Fehler besteht ein umfangreiches Schrifttum [16–26]. Unter Berücksichtigung der dort vermittelten Anregungen gestalteten wir unsere *Othmer*-Apparatur gemäß der *Abb. 11*, insbesondere um bei hinreichend niedrigen Drücken arbeiten zu können. Der

Siedekolben wurde mit einem flachen Ansatz versehen, um magnetisch rühren zu können, die Vorlage auf etwa 2 cm<sup>3</sup> Destillat verkleinert; dadurch konnte die Gleichgewichtseinstellung in etwa 3 min erreicht werden.

Zur Messung wurde das Komponentenpaar Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid und Kapronsäureanhydrid-Heptansäureanhydrid auserwählt. Beim ersteren war die relativ leichte Beschaffung der Komponenten ausschlaggebend, beim zweiten, daß es nach unseren Rechnungen von den im Bereich der PO-Fettsäuren möglichen Gemischen den kleinsten Trennfaktor hat.

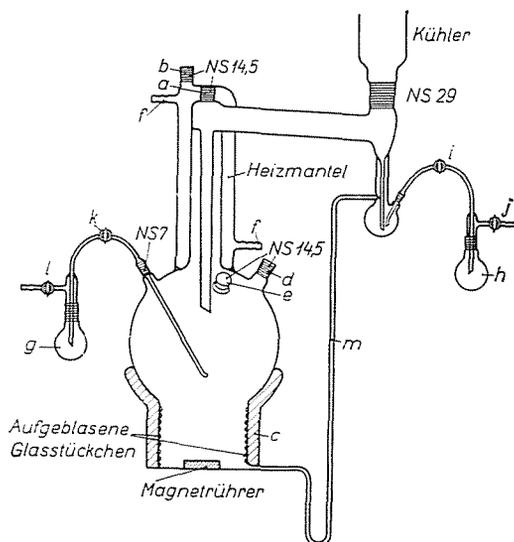


Abb. 11. Abgeänderte Umlaufapparatur nach OTHMER

- a Thermometerstützen zur Messung der Dampftemperatur
- b .. .. zur Kontrolle der Heizflüssigkeit
- c Heizung
- d Thermometerstützen zur Bestimmung der Flüssigkeitstemperatur
- e Ansatz für Siederleichter
- f Anschlüsse für den Thermostaten
- g, h Kölbchen zur Probeentnahme
- i, j, k, l Zweiweghähne
- m Kapillare 2 mm

Zur Temperaturmessung wurden Thermometer mit 0,1° Teilung, die entsprechend berichtigt wurden, verwendet. Als Siederleichter wurde eine von KORTÜM [64] beschriebene Anordnung verwendet

2.221 *Die Reinigung der Komponenten.* Käufliches Essigsäureanhydrid p. a. wurde über eine sehr wirksame Kolonne fraktioniert und ein innerhalb 0,1° übergewandener Schnitt ausgewählt.

Käufliche Propionsäure p. a. wurde mehrfach fraktioniert, mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid überführt und dieses wie Essigsäureanhydrid aus einem reinen Schnitt aufgearbeitet.

Käuflicher Kapronsäuremethylester wurde auf einen konstant übergehenden Schnitt fraktioniert, dieser verseift, die freie Säure mit Essigsäureanhydrid anhydriert und aus dem Anhydrid bei 2 Torr der konstant siedende Schnitt durch mehrfache Redestillation abgetrennt.

Käufliches Oenanthol wurde mit Chromsäure oxydiert, die entstandene Säure als Methylester feinfraktioniert und mit dem C<sub>7</sub>-Schnitt so verfahren, wie beim Kapronsäuremethylester.

Die charakteristischen Kennzahlen der als sehr rein anzusehenden Anhydride zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

*Siedepunkte, Verseifungszahlen und Brechungsindices der gereinigten Stoffe*

	Siedepunkt	$n_D^{20}$	V. Z.
Essigsäureanhydrid .....	139,6° (760 mm Hg)	1,39095	1099,5
Propionsäureanhydrid .....	167,0° (760 mm Hg)	1,40430	863
Capronsäureanhydrid .....	99,5° ( 3 mm Hg)	1,42850	524
Heptansäureanhydrid .....	115,7° ( 3 mm Hg)	1,43410	462,5

Die Kontrolle der aus diesen hergestellten Gemische erfolgte refraktometrisch. Aus sehr genau eingewogenen Testgemischen wurden Eichkurven gewonnen, die linearen Verlauf hatten. Auch der Übergang von Gew.-% auf Mol-% wurde graphisch ermittelt.

Die Vermessung des Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichtes des Komponentenpaars Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid wurde bei 760 Torr, des Paares Capronsäureanhydrid-Heptansäureanhydrid bei 3 Torr vermessen.

Tabelle 4

*Meßergebnisse von Gemisch Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid bei 760 mm Hg*

Mol-% Essigsäureanh.				Siedetemperatur		Aktivitätskoeffizienten	
Flüssigkeit		Dampf		Flüssigkeit °C	Dampf °C	Essiganh.	Propionanh.
gem.	ber.	gem.	ber.				
100	100	100	100	—	139,6	—	—
75,6	76,2	88,6	88,2	144,0	143,8	1,11	1,04
58,7	58,9	77,4	76,85	148,1	147,9	0,98	0,99
43,4	44,4	65,0	64,5	151,2	151,1	1,03	0,963
35,2	36,05	57,4	56,9	153,9	153,9	1,027	0,972
26,4	27,0	47,2	46,1	155,1	155,0	1,038	0,97
19,2	19,59	37,0	36,12	158,9	158,8	1,047	0,98
7,2	1,88	13,6	12,61	162,2	162,0	0,92	1,02
0	0	0	0	—	167,0	—	—

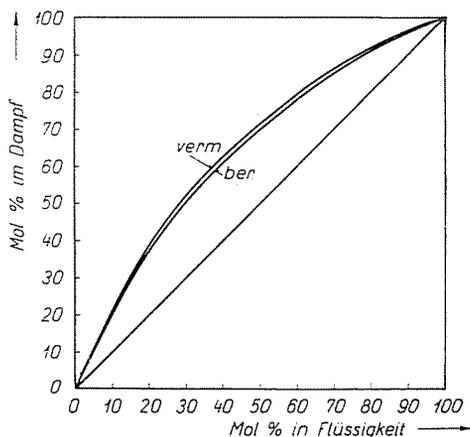
Tabelle 5

Meßergebnisse des Gemisches Capronsäureanhydrid-Heptansäureanhydrid bei 3 mm Hg

Mol-% Capronsäureanhydrid				Siedetemperatur	
Flüssigkeit		Dampf		Flüssigkeit °C	Dampf °C
gem.	ber.	gem.	ber.		
100	100	100	100	—	99,5
75,4	75,8	88,5	88,4	102,7	102,4
56,9	57,15	76,5	72,6	105,3	105,0
39,3	39,81	61,6	61,1	107,8	107,6
24,5	24,58	43,6	43,4	110,2	109,9
12,4	12,80	26,3	25,92	112,8	112,5
3,1	2,52	8,2	9,08	114,9	114,8
0	0	0	0	—	115,7

Für das Paar Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid wurden zusätzlich die Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 sowie zur besseren Veranschaulichung zusätzlich in den *Abb. 12* und *13* wiedergegeben.



*Abb. 12.* Vermessene und berechnete Gleichgewichtskurve des Gemisches Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid bei 760 mm Hg

Insbesondere die Abbildungen zeigen auch bei unseren Aufnahmen den bekannten Fehler der *Othmer*-Apparaturen durch teilweise Kondensation. Jedoch ist die Abweichung der Rechnung von der Messung sehr klein. Weiterhin zeigt die geringfügige Abweichung des Aktivitätskoeffizienten von 1, daß die Fettsäureanhydride in Gemischen sich ideal verhalten, so daß bei den weiteren Untersuchungen über die geeigneten Trennsäulen ohne Bedenken von den oben gegebenen berechneten Werten ausgegangen werden konnte.

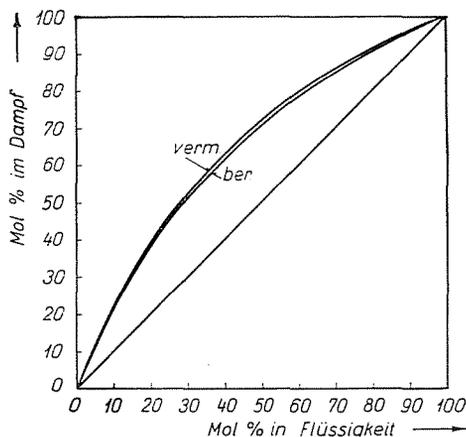


Abb. 13. Vermessene und berechnete Gleichgewichtskurve des Gemisches Capronsäureanhydrid-Heptansäureanhydrid bei 3 mm Hg

### 2.3 Rechnerische Grundlagen für die Kolonnen zur Trennung der Anhydride

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse sollten im wesentlichen der Berechnung von Kolonnen dienen, die geeignet sind, um Anhydridgemische wirksam zu trennen.

Die nachfolgenden Ergebnisse sind wiederum unter Anwendung von klassischen Methoden aus dem Schrifttum und in ihm gegebener praktischer Hinweise berechnet worden [27–32].

Wir haben auch hier zunächst Systeme mit zwei Komponenten untersucht, um Unterlagen dafür zu gewinnen, mit welchen Arbeitsbedingungen auch Mehrstoffgemische getrennt werden können. Als Beispiel für die hier eingeschlagene Methode zeigen wir in *Abb. 14* das Mac Cabe—Thiele-Diagramm für die Komponenten Essigsäureanhydrid-Propionsäureanhydrid.

Um einen Vergleich mit den nach ROSE errechneten Bodenzahlen zu ermöglichen, wurde eine Reihe von Zweikomponentensystemen zunächst unter der Voraussetzung durchgerechnet, daß die Komponente x mit 50 Mol % im Sumpf vorliegt und im Destillat auf 98 Mol % angereichert wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Die Übereinstimmung zwischen den nach MAC CABE—THIELE und nach ROSE ermittelten Werten ist befriedigend. Jedoch kann unter den Voraussetzungen diskontinuierlicher Destillation die Konzentrationsvoraussetzung im Sumpf nicht aufrecht erhalten werden. Da wir sowieso nur von einer Sumpfphasenmenge von etwa 1600 g ausgehen konnten, ergab sich unter Berücksichtigung des wahrscheinlichen Betriebsinhaltes der Kolonne, daß Sumpfphasenkonzentrationen mit 10 Mol % der Komponente x sowieso nicht mehr getrennt werden können. Wir haben daher diese Konzentration im Sumpf und wiederum Anreicherung im Destillat auf 98% mit dem 1,5fachen des

Tabelle 6

	Druck mm Hg	Rücklauf- verhältn. V	Theoret. Böden McCabe— Thiele	Theoret. Böden n. Rose	V opt.
Essig-Propionsäureanhydrid . . . . .	760	5	5	5	5
Propion-n-Buttersäureanhydrid . . . . .	760	5	4,8	5	5
Propion-iso-Buttersäureanhydrid . . . . .	760	10	10,5	10	10
n-Butter-iso-Buttersäureanhydrid . . . . .	30	10	12	11	11
n-Buttersäure-Methyläthyllessigsäure- anhydrid . . . . .	30	15	16	15	15
Capro-Heptansäureanhydrid . . . . .	3	6	8	7	7
Heptan-Kaprylsäureanhydrid . . . . .	1	6	7	6	6
Kapryl-Pelargonsäureanhydrid . . . . .	1	6	7	6	6

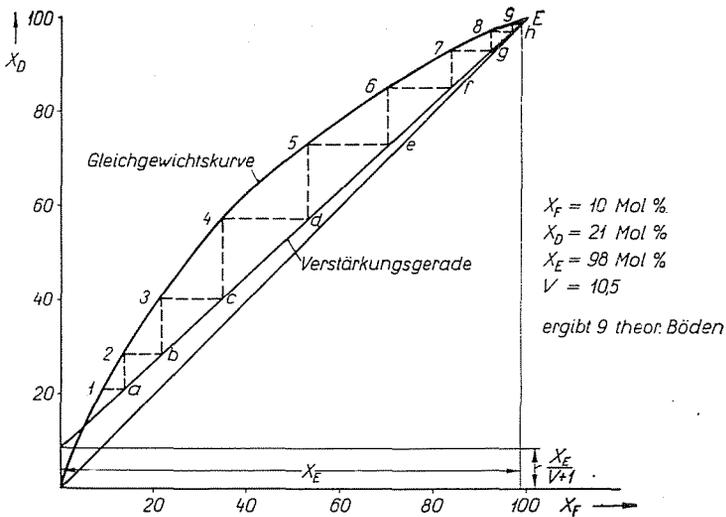


Abb. 14. Theoretische Bodenzahl nach MAC CABE—THIELE vom Gemisch Essig-Propionsäureanhydrid bei 760 mm Hg

Mindestrücklaufverhältnisses gleichfalls durchgerechnet. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 7.

Beide Tabellen zeigen die auffallende Tatsache, daß die benötigte Bodenzahl sehr klein ist. Dies ist teilweise darauf zurückzuführen, daß der Druck sehr niedrig gewählt werden konnte, um Zersetzung der Anhydride zu vermeiden. Über die Zunahme von  $\alpha$  mit dem Druck bei den ausgewählten Systemen unterrichtet noch ergänzend Tabelle 8. Weiterhin zeigt sich, daß besonders bei Trennung der Isomeren, auch von den benachbarten unverzweigten Anhydriden, weit höhere Trennleistungen der Säule erforderlich sind.

Tabelle 7

	Druck mm Hg	Rücklauf- verhältnis V	Theoret. Böden
Essig-Propionsäureanhydrid .....	760	1 : 10,5	9
Propion-iso-Buttersäureanhydrid .....	760	1 : 35	19
Iso-n-Buttersäureanhydrid .....	30	1 : 14	18
n-Butter-Methyläthyleessigsäureanhydrid .....	30	1 : 35	20
Capron-Heptansäureanhydrid .....	3	1 : 10,3	9
Heptan-Kaprylsäureanhydrid .....	1	1 : 7,5	7
Kapryl-Pelargonsäureanhydrid .....	1	1 : 5,4	7

Tabelle 8

	Ges.-Druck mm Hg	zugehör. $\alpha$ -Wert	Ges.-Druck mm Hg	zugehör. $\alpha$ -Wert
Essig-Propionsäureanhydrid .....	0,6	5,2	1200	2,33
Propion-n-Buttersäureanhydrid .....	0,6	5,1	1260	2,37
n-Butter- und Valeriananhydrid ...	0,6	4,44	1200	2,00
n-Valerian-Capronanhydrid .....	0,5	3,8	1200	1,91
Capron-Heptansäureanhydrid .....	0,5	3,0	1100	1,75
Heptan-Kaprylsäureanhydrid .....	0,5	3,1	1200	1,8
Kapryl-Pelargonsäureanhydrid .....	0,5	3,4	1300	2,0

Mit diesen Darlegungen sind die Grenzbedingungen hinreichend festgelegt, in denen sich experimentelle Untersuchungen bewegen müssen, wenn sie zur Frage der Trennung von Fettsäureanhydriden hinreichende Aussagen ergeben sollen.

### 3. Experimentelle Untersuchungen

#### 3.1 Allgemeines

Schon eingangs wurde der Hauptbereich der Arbeit kurz erläutert. Außer dem Anhydrid der Essigsäure sind die Fettsäureanhydride keine handelsüblichen Chemikalien geworden, obwohl rohstoffseitig keine entscheidenden Mängel mehr bestehen, aber andererseits eine beträchtliche Anzahl wünschenswerter Chemierzeugnisse in rentablen Synthesen zugänglich wurden, wenn Anhydride höherer Fettsäuren bis  $C_4$  angeboten werden könnten.

Bei unseren experimentellen Untersuchungen über die Umwandlung eines Vorlauf-Fettsäuregemisches in das Gemisch analoger Anhydride stießen

wir erneut auf Unklarheiten, die uns wiederum zunächst zu Modellstudien veranlaßten.

Das von uns als Grundlage benutzte Schrifttum [33—58] vermittelte uns im wesentlichen folgendes:

Die Herstellung von Fettsäureanhydriden aus Säuren mit mehr als 2 C-Atomen ist bisher auf Labormethoden beschränkt geblieben. Dabei sind die mit mehr als 7 C-Atomen sogar noch fast als unbekannt anzusehen.

Es sind sehr unterschiedliche Methoden vorgeschlagen worden, wobei die jeweilige Entscheidung für die eine oder andere Methode kaum vom Gesichtspunkt der technischen Durchführbarkeit her getroffen wurde.

Die Frage der Existenz, Beständigkeit, Umlagerungsgeschwindigkeit asymmetrischer Anhydride war nur soweit geklärt, als sicher schien, daß solche bei unterschiedlichen Arbeiten aufgetreten waren. Ihr zeitweiliges Auftreten dürfte auch die Ursache der unklaren Angaben über die physikalischen Daten der Anhydride, insbesondere ihrer Siedepunkte sein.

Wir berichten zunächst zusammenfassend über unsere Beobachtungen an Modellreaktionen.

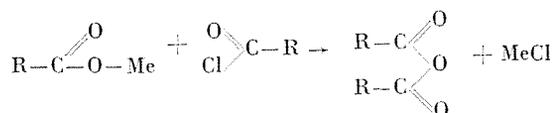
### 3.2 Anhydridbildung mit Modellsubstanzen

Für die Untersuchungen wurden

n-Buttersäure	Methyläthyllessigsäure
Isobuttersäure	Capronsäure

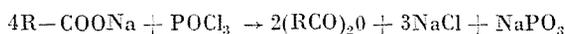
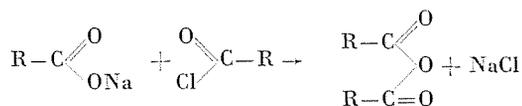
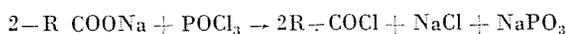
eingesetzt.

#### 3.21 Umsetzung der fettsauren Salze mit Säurechloriden



Die Schwierigkeiten für die Durchführung dieser Reaktion beginnen schon bei der Herstellung der wirklich trockenen Alkalisalze der Säuren und setzen sich bei der oben in der Formel gegebenen Umsetzung dahingehend fort, als eine wirkliche Durchmischung des Salzbreies praktisch unmöglich ist. Selbst im Laboratorium können größere Ansätze kaum kontrolliert werden.

Wird unter Verwendung von Phosphorhalogeniden die Isolierung der Säurehalogenide vermieden, verläuft die Reaktion ruhiger.



Nach dieser Methode konnten Ausbeuten von 60% bei der Isobuttersäure, 68% im Falle n-Buttersäure und 55% bei der Methyläthyllessigsäure erzielt werden.

### 3.22 Umsetzung von Säuren und Säurechlorid

Erwartungsgemäß führt diese Methode in allen Fällen zum gewünschten Ziel.

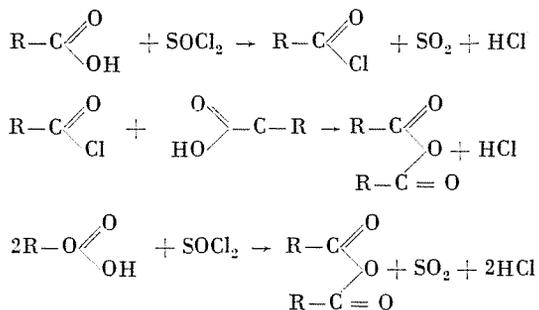
Lediglich bei Umsetzungen mit Acetylchlorid macht sich die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit bei der niedrigen Siedetemperatur des Acetylchlorids (56°) lästig bemerkbar. Andernfalls verläuft, insbesondere von der C<sub>3</sub>-Säure aufwärts, bei äquimolekularen Mengen Säure und Säurechlorid in 5–6 Std. am Rückflußkühler praktisch quantitativ.

Die im Schrifttum vielfach vorgeschlagenen Katalysatoren, z. B. Phosphorsäure, erwiesen sich als unwirksam. Lediglich die Mitverwendung von Pyridin ist sehr wirksam, erfordert aber mindestens 1 Mol Pyridin auf 1 Mol Anhydrid.

### 3.23 Anwendung von Thionylchlorid

Diese Umsetzung bildet eine Analogie zur Umsetzung der fettsauren Salze mit Phosphorhalogeniden.

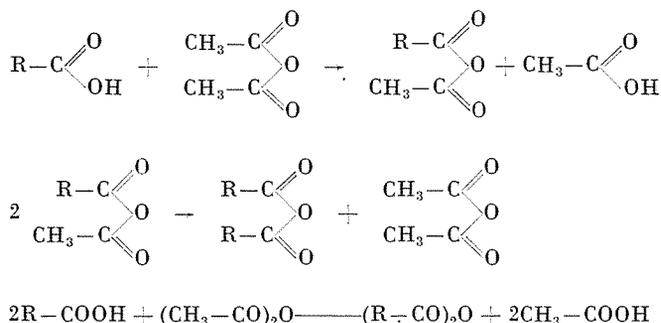
Zur Säure wird die Hälfte der zur Bildung des Säurehalogenids nötigen Menge Thionylchlorid (auf 2 Mol Säure 1 Mol SOCl<sub>2</sub>) gegeben. Bei der Bildung des Chlorids kühlt sich die Lösung sehr stark ab. Nachdem die Reaktion zur Ruhe gekommen ist, wird bis zur beendeten HCl-Entwicklung am Rückfluß gekocht.



Wir haben diese Umsetzung besonders in vielen parallelen Ansätzen überprüft und fanden als guten Durchschnitt die nachfolgenden Ausbeuten:

n-Buttersäureanhydrid	96% d. Th.
Iso-Buttersäureanhydrid	94% d. Th.
Methyläthyllessigsäureanhydrid	97% d. Th.
Propionsäureanhydrid	89% d. Th.

## 3.24 Anhydrisierung mit Essigsäureanhydrid

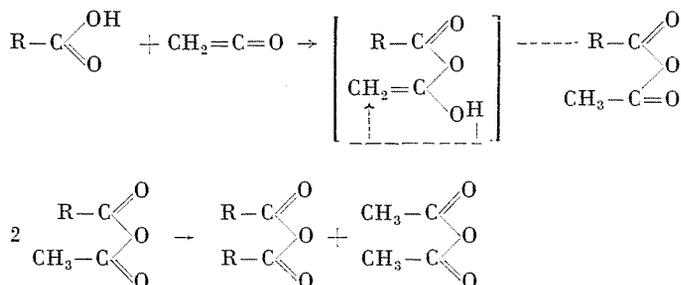


Diese Reaktion hat uns naturgemäß insbesondere deswegen interessiert, weil sie zumindest intermediär zu gemischten Anhydriden führen muß. Da es sich hier nur um Vorversuche handelte, studierten wir in einer einfachen Destillation das Verhalten verschiedener Mischungsverhältnisse unserer Modellsäuren mit Acetanhydrid sowie den Einfluß der Destillationsgeschwindigkeit.

Grundsätzlich ist ein erheblicher Überschuß an Acetanhydrid (etwa 5fach) nötig. Stets werden eine erste Fraktion dieses überschüssigen Acetanhydrids eine Essigsäurefraktion, dann Fraktionen mit dem neuen symmetrischen Anhydrid und langgezogene Zwischenläufe erhalten.

Werden diese nur genügend oft redestilliert, so vermehren sich laufend die Fraktionen der symmetrischen Anhydride, so daß Ausbeuten von 70 bis 80% ohne besondere Schwierigkeiten erreicht werden können. Das Verhalten bleibt auch analog, wenn man Acetanhydrid dampfförmig in die vorgelegte Säure einführt. Die Symmetrierung verläuft bei den  $\alpha$ -verzweigten Säuren auffallend langsamer als bei geradkettigen. Längeres Erhitzen des Ansatzes vor der Destillation ist ohne Einfluß auf die Symmetrierung, die also offensichtlich eine konzentrationsbedingte Gleichgewichtsreaktion ist.

## 3.25 Umsetzung von Säuren mit Keten



Im Prinzip handelt es sich um eine interessante Variante der Umsetzung mit Acetanhydrid, bei der lediglich bei hinreichender Umsetzung das Auftreten der freien Essigsäure ausgeschaltet werden kann.

Wir haben einige orientierende Versuche gemacht, für die wir das Keten in bekannter Weise aus Aceton gewonnen haben. Beim Einlaufen in die gekühlte Säure erwärmt sich diese und muß eventuell gekühlt werden. Wenn Keten nicht mehr aufgenommen wird, muß noch einige Stunden am Rückfluß erwärmt werden. Die Aufarbeitung zeigt die gleichen Zwischenläufe wie die Ansätze mit Essigsäureanhydrid. Bei  $C_4$ -Säure z. B. erreicht man etwa 65 % des reinen Anhydrids dieser Säure.

### 3.3 Die Anhydrierung technischer Fettsäuregemische

Die vom VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben lieferbaren Vorlauffettsäuren I und II enthalten Fettsäuren von  $C_4$  bis  $C_9$ . Dabei besteht die Fraktion I in der Hauptsache aus Säuren  $C_4$  bis  $C_7$ , während Fraktion II sich vorwiegend aus Säuren von  $C_7$  bis  $C_9$  zusammensetzt [59].

Besonders die Anhydrierung mit Thionylchlorid verlief bei den Vorlauffettsäuren in der gleichen Weise wie bei den Modellsubstanzen und brachte Ausbeuten von 98 % d. Th. Da die Zusammensetzungen der einzelnen Chargen wechseln, muß die Berechnung der nötigen Mengen Thionylchlorid vom mittleren Molekulargewicht ausgehen. Wir haben bei den meisten Ansätzen etwa 105 % der theoretisch benötigten Menge  $SOCl_2$  mit gutem Erfolg eingesetzt. Die Umsetzungstemperatur in der flüssigen Phase soll  $180^\circ C$  nicht überschreiten. Bei Vorlauffettsäure II empfiehlt es sich daher, gegen Ende der Umsetzung unter Vakuum zu arbeiten.

Die während der Reaktion entweichenden  $HCl$ - und  $SO_2$ -Dämpfe können oft beträchtliche Mengen Säurechlorid mitführen. Deshalb ist es ratsam, sehr wirksame Intensivkühler und Kühlfallen zu verwenden. Man läßt das Thionylchlorid langsam in die kalte Säure einlaufen. In den meisten Fällen tritt sofort Bildung des Säurechlorids unter  $HCl$ - und  $SO_2$ -Entwicklung ein. Der Thionylchloridzulauf muß nach der Umsetzungsgeschwindigkeit im Sumpfungeregt werden. Jedoch soll das  $SOCl_2$  möglichst schnell und ohne Unterbrechung zulaufen.

Der Redaktionsbeginn kann sich verzögern, trotzdem eine größere Menge  $SOCl_2$  eingelaufen ist. Um sich vor Substanzverlusten durch plötzliche spontane Reaktion zu schützen, besonders bei technischen Ansätzen, werden erst etwa 10 % der gesamten Thionylchloridmenge zugegeben und der Zulauf solange unterbrochen, bis die Umsetzung voll in Gang gekommen ist.

Während der Bildung des Säurechlorids kühlt sich die Lösung infolge der hohen Verdampfungswärme von  $HCl$  und  $SO_2$  sehr stark (minus  $10^\circ C$ ) ab. Ist alles  $SOCl_2$  eingetragen und hat die Gasentwicklung nachgelassen, wird

langsam erwärmt. Die Wärmezufuhr wird so geregelt, daß die Flüssigkeit ständig siedet. Nachdem die Anhydridbildung begonnen hat, wird noch 5 bis 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Die Reduktion ist beendet, wenn keine HCl-Entwicklung mehr auftritt.

Nach Beginn der Anhydridbildung darf Thionylchlorid nicht mehr zugegeben werden, da  $\text{SOCl}_2$  mit den Anhydriden in Reaktion tritt und bisher noch nicht aufgeklärte feste Produkte bildet.

### 3.31 Die Analytik

Diese dient im wesentlichen dem Nachweis der freien Säuren. Bemerkenswert erscheint hierbei die Tatsache, daß bei Titration der Anhydride mit alkoholischer Lauge in der Kälte fast quantitativ Ester und Salze entstehen. Analytisch läßt sich diese Erscheinung infolge der großen Fehlergrenze nicht verwerten.

Zur schnellen Bestimmung des Anhydridgehaltes dient die Tatsache, daß sich freie Fettsäuren in wäßriger Lauge spontan zu Salzen umsetzen, während die Anhydride bei Zimmertemperatur kaum angegriffen werden. Die Analysenproben werden in neutralisiertem kaltem Aceton gelöst und mit wäßriger  $\text{KOH}$  gegen Phenolphthalein schnell bis zum Umschlag titriert. Blindproben zeigten, daß die Fehlergrenze unterhalb 0,4% liegt.

Zum genauen Nachweis geringer Säuremengen im Anhydrid kann man Carbodicyclohexylimid in Petroläther anwenden [60]. Mit den freien Säuren bildet sich ein N,N'-Dicyclohexylharnstoff, der infolge seiner Schwerlöslichkeit ausfällt. Der Säuregehalt bis herab zu 0,1% ist so noch nachzuweisen.

Besonders bewährt hat sich die folgende Methode:

Die Analysenprobe wird mit überschüssiger alkoholischer  $\frac{1}{2}$  KOH verseift (45 Min. Rückfluß) und mit wäßriger  $\frac{1}{10}$  HCl zurücktitiert. Eine zweite Probe wird mit Anilin im Überschuß versetzt, mit etwas wäßrigem Alkohol (50%ig) verdünnt und mit halbnormaler alkoholischer KOH titriert. Aus der Differenz des Alkaliverbrauchs läßt sich der Säuregehalt ausrechnen.

So hergestellte Anhydridgemische können natürlich neben Anteilen symmetrischer Anhydride fast beliebige Variationen gemischter enthalten. Nur ihre destillative Aufarbeitung kann zeigen, ob auf diesem Wege wirklich technische Verfahren zur Herstellung höherer Fettsäureanhydride entwickelt werden können.

Die oben beschriebenen Vorversuche machten ein positives Ergebnis wahrscheinlich, da die Umlagerung zu symmetrischen Anhydriden offenbar ein Konzentrationsgleichgewicht ist. Längs einer Destillationskolonne, deren Trennleistung durch die eingangs gegebenen Rechnungen schon definiert ist, stellen sich natürlich alle Konzentrationsverhältnisse der möglichen Komponenten während eines bestimmten Zeitdifferentials ein.

Experimentell war im wesentlichen zu klären, ob sich praktisch vertretbare Zusammenhänge zwischen Produktionsabnahme und Umlagerungsgeschwindigkeit herstellen lassen.

### 3.4 Die Destillationsapparatur

Die Abb. 15 zeigt in einer Übersicht die von uns benutzte Destillationsapparatur. Da die Anhydride thermisch empfindlich sind, wurde zur Beheizung

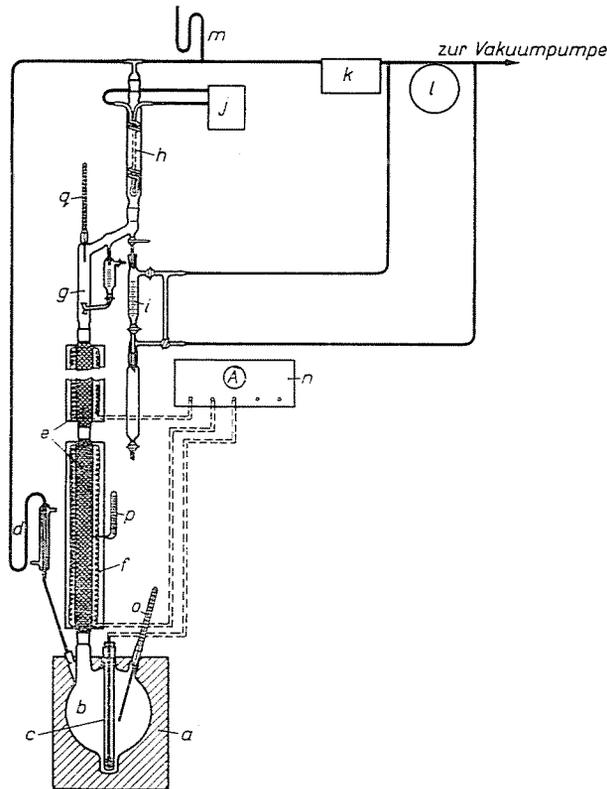


Abb. 15. Anlage zur diskontinuierlichen Blasendestillation

- a Silicagel
- b Siedekolben
- c Tauchsiederrohr
- d Differenzdruckmanometer
- e Kolonnenrohre (500 mm lg.)
- f elektr. Heizmantel
- g Kolonnenkopf nach Krell
- h Rückflußkühler
- i Vakuumvorlage
- j Thermostat
- k Tauchdruckregler (Pumpenstand)
- l Puffervakuum (40 l)
- m Vakuummeter
- n elektr. Anlage (Widerstände, Amperemeter)
- o. p. 1 Thermometer

eine von JUNGE [61] vorgeschlagene Anordnung verwendet. So konnten mit 100 bis 140 Watt Bodenheizung alle Rektifikationen bei Kolonnenbelastungen von 300 bis 400 cm<sup>3</sup>/h durchgeführt werden.

Die Isolier- bzw. Heizmäntel bestanden aus aufklappbaren Glaswollschalen von 45 cm Länge. Die Heizfäden sind parallel von oben nach unten unter der innersten Glaswollschicht gespannt. Dadurch wird eine gleichmäßige Beheizung über die gesamte Mantellänge erreicht. Regelung des Rücklaufes und des Betriebsdruckes entspricht Vorschlägen von KRELL [62, 63]. Als Füllkörper wurden gemäß Vorschlägen von HECKMANN und KRELL [64] Berl-Sattelkörper verwendet. Beim Betrieb wurden vor allem die von KIRSCHBAUM und DAVID [65] gegebenen Richtlinien für die Belastung beachtet.

### 3.41 Testen der Kolonnen

Hierzu wurde das Gemisch Benzol, 1,2-Dichloräthan als Testsubstanz verwendet. Bei einer Rücklaufbelastung von etwa 240 ml/h und einem Rücklaufverhältnis  $V = 1 : 10$  ergaben sich für die einzelnen Kolonnen folgende theoretische Bodenzahlen:

60 cm Kolonne = 9 theoretische Böden,

100 cm Kolonne = 19 theoretische Böden,

150 cm Kolonne = 28 theoretische Böden

Die *Abb. 16* zeigt ein Photo der Gesamtanordnung mit Kontrolltisch und Pumpenstand.

### 3.5 Anhydrierung mit Essigsäureanhydrid

Die Versuche wurden mit Propion-, n- und iso-Butter-, Methyläthylelessig-, Heptan- und Undecansäure durchgeführt, einmal mit der doppelten und zum anderen mit der theoretischen Menge Acetanhydrid. Die Umsetzungen erfolgten in einer 1 m-Trennsäule mit 2 l Kolbeninhalt.

Es zeigte sich, daß zur Anhydrierung nur die theoretische Menge Acetanhydrid erforderlich ist. Man kann sofort die gebildete Essigsäure abnehmen. Bei einer Rücklaufbelastung von 400 ml/h konnten neben Essigsäure und einem geringen Zwischenlauf die entsprechenden symmetrischen Anhydride mit praktisch 100%iger Ausbeute gewonnen werden.

Um einen qualitativen Überblick über die Umlagerungsgeschwindigkeiten bei der Anhydrierung zu bekommen, wurden Heptansäure und Methyläthylelessigsäure mit Acetanhydrid umgesetzt und die entstehende Essigsäure so schnell als möglich über Kolonnen abgezogen.

Aus einem Gemisch von 1600 g Heptansäure und 800 g Essigsäureanhydrid konnte nach Siedebeginn die gesamte entstandene Essigsäure innerhalb 40 Minuten konstant siedend abgenommen werden. Methyläthylelessigsäure benötigt die doppelte Zeit zur Essigsäureabtrennung.

Auch Vorlauffettsäuregemische konnten auf diese Weise in kürzester Zeit quantitativ anhydriert werden. Die Umanhydrierung mit Acetanhydrid verläuft offenbar wesentlich rascher als die destillative Trennung der einzelnen Stoffe

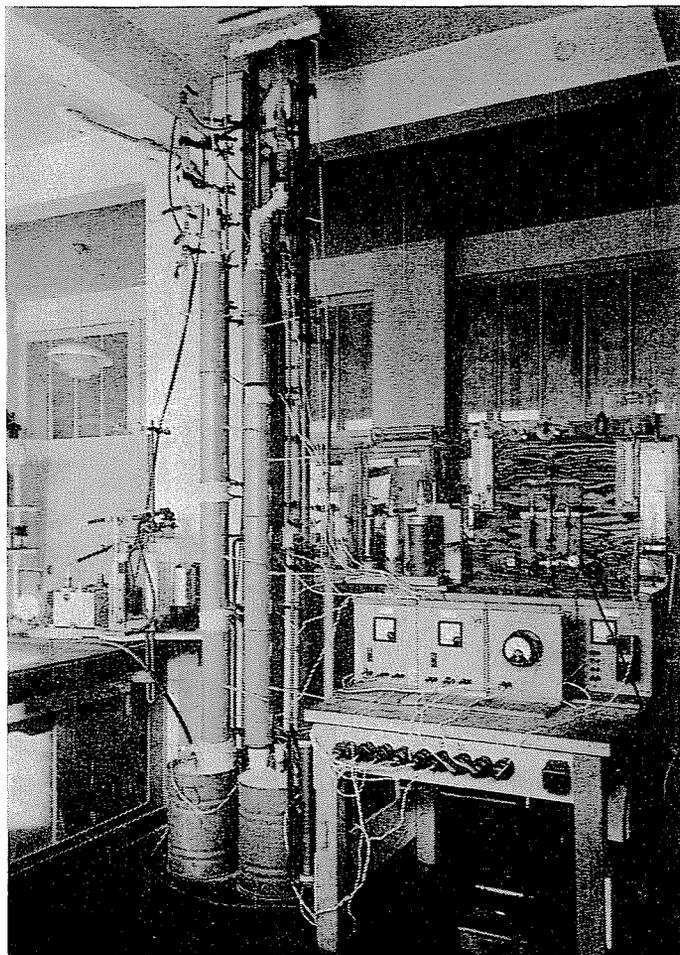


Abb. 16

Um auch das Verhalten tertiärer Säuren kennenzulernen, wurde ein Versuch mit Trimethyllessigsäure zusätzlich gemacht. Es war zu erwarten, daß die Umlagerung gemischter Trimethyllessigsäure-Essigsäureanhydride nur sehr langsam erfolgt. Es zeigte sich, daß Trimethyllessigsäureanhydrid aus der freien Säure mit Acetanhydrid mit guten Ausbeuten (80% d. Th.) darzustellen ist.

Allerdings erfolgt die Umlagerung so langsam, daß die Trennsäule mit sehr hohem Rücklaufverhältnis betrieben werden muß.

Das Anhydrid ist im Gegensatz zur Säure eine farblose Flüssigkeit. Es hat bei 760 mm Hg einen konstanten Siedepunkt von 194° C und kann ohne Zersetzung unter Normaldruck destilliert werden.

$$n_D^{20} = 1,4102$$

Elementaranalyse:

$$\text{C ber.} = 64,3\% \quad \text{H ber.} = 9,70$$

$$\text{C gef.} = 64,2\% \quad \text{H gef.} = 9,73$$

### 3.6 Destillationsergebnisse mit Zweistoffmodellen

Die Modellmischungen wurden auf verschiedene Weise dargestellt:

1. Die beiden Säuren werden gemischt (1 : 1) und mit Thionylchlorid anhydriert.

2. Das Säurechlorid der ersten Säure wird mit der zweiten zum Anhydrid umgesetzt.

3. Die beiden Anhydride werden gemischt (1 : 1) und am Rückfluß gekocht.

Jedes der drei auf verschiedene Weise dargestellten Anhydridgemische wurde für sich der fraktionierten Destillation unterworfen.

Tabelle 9 zeigt eine Übersicht der untersuchten Modellgemische. Die Destillationen wurden bei Atmosphärendruck begonnen. Die verschiedensten Kombinationen aus Essigsäure-, Propionsäure-, Isobuttersäure- und Methyläthylelessigsäureanhydrid konnten ohne Zersetzungen getrennt werden.

Tabelle 9

---

a)	Essigsäure : Propionsäure
	Essigsäure : iso-Buttersäure
	Essigsäure : n-Buttersäure
	Essigsäure : Methyläthylelessigsäure
	Essigsäure : Heptansäure
b)	n-Buttersäure : Propionsäure
	n-Buttersäure : iso-Buttersäure
	n-Buttersäure : Methyläthylelessigsäure
	n-Buttersäure : Heptansäure
c)	iso-Buttersäure : Propionsäure
	iso-Buttersäure : Methyläthylelessigsäure
	iso-Buttersäure : Heptansäure
d)	Methyläthylelessigsäure : Propionsäure
	Methyläthylelessigsäure : Heptansäure

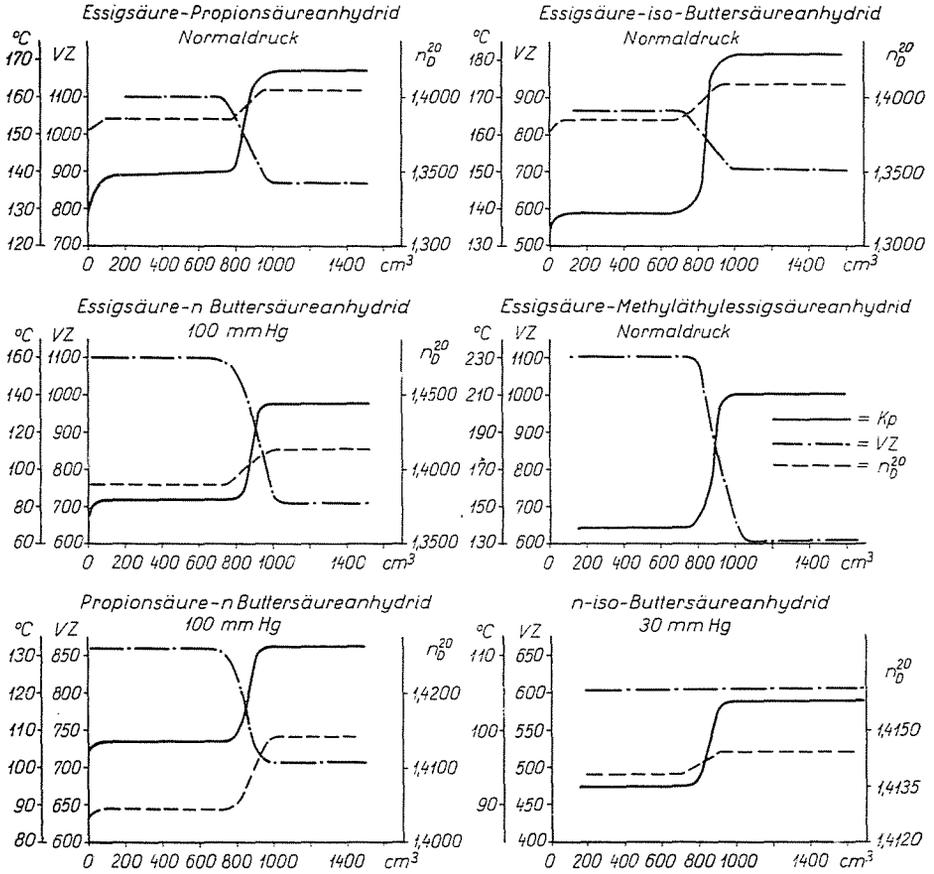


Abb. 17

Tabelle 10

	Kolonnenhöhe m	Druck mm Hg	Rücklaufverhältnis	Rücklaufbelastung cm <sup>3</sup> /h
Essig-Propionsäure-Anhydrid .....	1,0	760	1 : 10	500
Essig-iso-Buttersäure-Anhydrid .....	1,0	760	1 : 10	500
Essig-Methyläthyllessigsäure-Anhydrid .....	1,0	760	1 : 8	500
Essig-n-Buttersäure-Anhydrid .....	1,0	100	1 : 8	360
Propion-n-Buttersäure-Anhydrid .....	1,0	100	1 : 10	360
Propion-iso-Buttersäure-Anhydrid .....	1,5	760	1 : 30	500
Propion-Methyläthyllessigsäure-Anhydrid .....	1,0	760	1 : 10	500
Isobutter-Methyläthyllessigsäure-Anhydrid .....	1,0	760	1 : 15	500
Isobutter-n-Buttersäureanhydrid .....	1,5	30	1 : 15	360
n-Butter-Heptansäure-Anhydrid .....	1,0	3	1 : 10	360
Methyläthyllessig-Heptansäure-Anhydrid .....	1,0	3	1 : 10	360

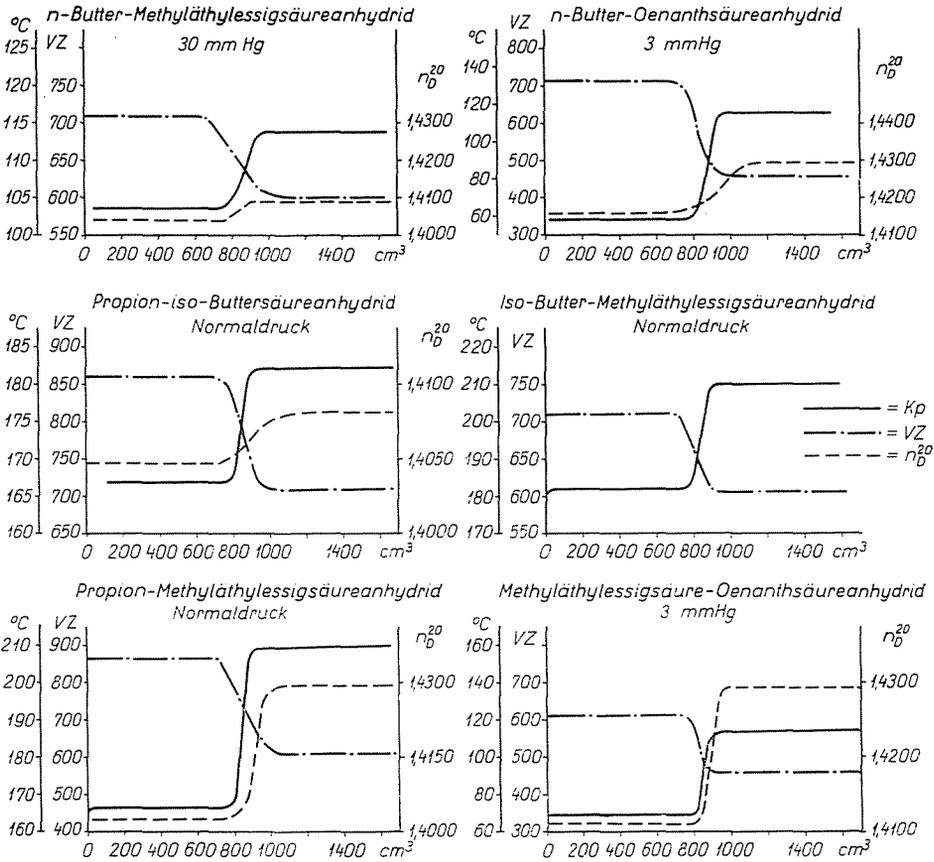


Abb. 18

Bei Gemischen aus n-Buttersäure- und Heptansäureanhydrid traten Komplikationen auf. Eingehende Untersuchungen zeigten, daß alle aliphatischen Säureanhydride bei höheren Temperaturen leicht unter Kohlendioxidabspaltung in die entsprechenden Ketone übergehen. Dabei sind die verzweigt-kettigen Anhydride trotz des höheren Siedepunktes (n-Buttersäureanhydrid  $K_p$  198°, Methyläthyllessigsäureanhydrid  $K_p$  210°) wesentlich beständiger als die n-Verbindungen. Wir werden hierüber gesondert berichten. Hier wurde durch Druckverminderung der Ketonbildung entgegengewirkt. Tabelle 10 zeigt die im einzelnen benötigten Arbeitsbedingungen.

Es wurden 1800 cm<sup>3</sup> Anhydridgemisch eingesetzt und 1600 cm<sup>3</sup> Destillat abgenommen. Der Destillationsverlauf wurde durch Siedetemperatur, VZ und  $n_d$  kontrolliert. Die Abb. 17 und 18 zeigen einen Ausschnitt aus den gegen die Destillatmenge aufgetragene Diagramme, die in allen Fällen mit gleichen Genauigkeiten erzielt werden konnten.

Um sehr kleine Übergangsfractionen zu bekommen, wurde am Übergang die Rücklaufmenge angehoben. Außerdem zeigte sich, daß die Herstellung der Anhydride auf den Trennvorgang keinen Einfluß hat.

### 3.7 Modellversuche mit Mehrstoffgemischen

Bevor auf komplexe Stoffgemische übergegangen wurde, wie sie aus Oxydationsfettsäuren entstehen, hielten wir doch noch Modellstudien an 3-, 4- und 5-Stoffgemischen für zweckmäßig. Die Menge der einzelnen Kompo-

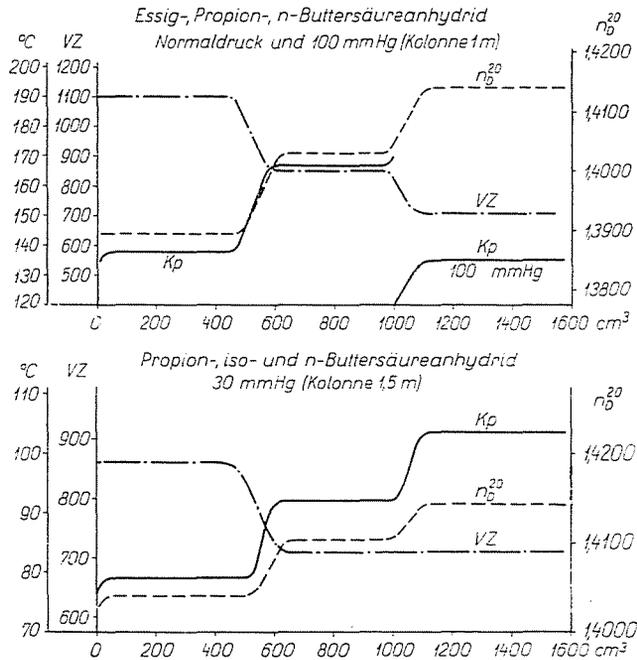


Abb. 19

ponenten im Gemisch war zueinander jeweils gleich. Die Gemische haben wir sowohl durch gemeinsame Anhydrisierung der Säuregemische als auch durch Mischen der fertigen Anhydride hergestellt. Tabelle 11 gibt die Trennbedingungen in der Destillation. Aus den Destillationsaufnahmen zeigen wir als Beispiele die Abb. 19 bis 21. Die Auswahl der Destillationsbedingungen erfolgte nach dem Gesichtspunkt, daß auch das am schwersten zu trennende Paar noch mit den für die oben gegebenen Bedingungen angesetzten Anreicherungsbeiträgen getrennt werden kann.

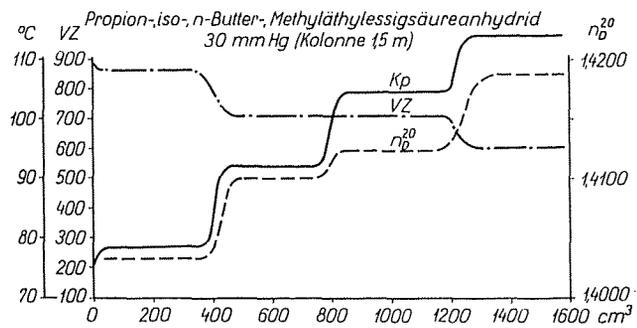
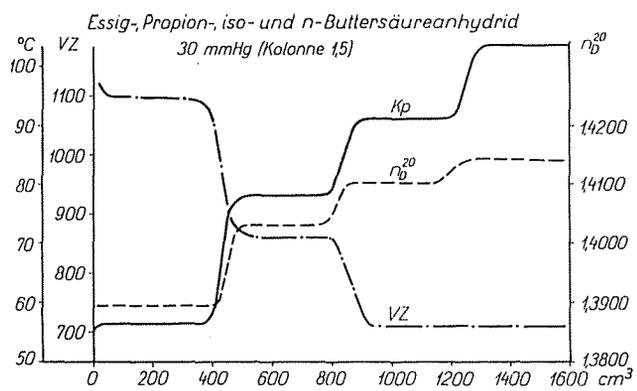


Abb. 20

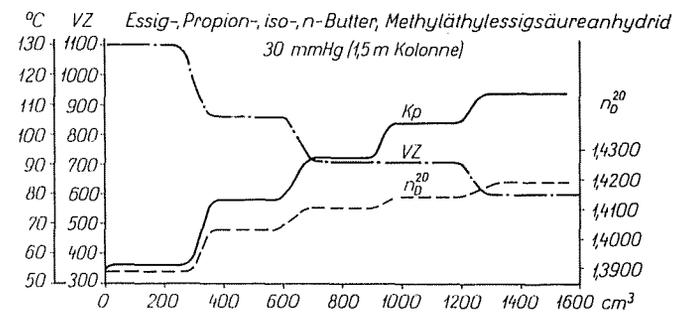
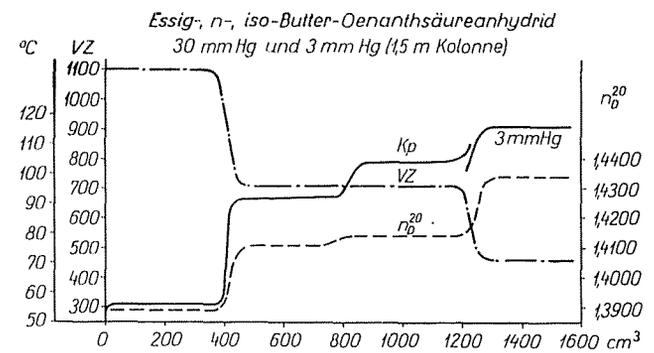


Abb. 21

Tabelle 11

Essigsäure	:	Propionsäure	:	n-Buttersäure				
Propionsäure	:	n-Buttersäure	:	iso-Buttersäure				
Essigsäure	:	Propionsäure	:	n-Buttersäure	:	iso-Buttersäure		
Propionsäure	:	n-Buttersäure	:	iso-Buttersäure	:	Methyläthylelessigsäure		
Essigsäure	:	n-Buttersäure	:	iso-Buttersäure	:	Heptansäure		
Essigsäure	:	Propionsäure	:	iso-Buttersäure	:	n-Buttersäure	:	Methyläthylelessigsäure

Tabelle 12

	Kolonne cm	Druck mm Hg	Rücklauf- verhältn.	Rücklauf- belastung cm <sup>2</sup> /h
Essig-Propion-n-Buttersäure-Anhydrid . . . .	100	760 u. 100	1 : 10	500
Propion-n-Butter-iso-Buttersäure-Anh. . . .	150	30	1 : 15	360
Essig-Propion-iso-n-Buttersäure-Anhydrid .	150	30	1 : 30	360
Propion-iso-n-Butter-Methyläthylelessigsäure- Anhydrid . . . . .	150	30	1 : 30	360
Essig-iso-n-Butter-Heptansäure-Anhydrid ..	150	30 u. 3	1 : 15	360
Essig-Propion-iso-n-Butter-Methyläthyl- essigsäure-Anhydrid . . . . .	150	30	1 : 30	360

### 3.8 Die Trennung der Anhydridgemische aus Paraffinoxydationsfettsäuren

Die bis hier vorliegenden Ergebnisse über das Siedeverhalten und die Symmetrisierung der Fettsäureanhydride in den Modellgemischen ließen uns die Gewinnung von definierten Fettsäureanhydriden aus Anhydriden der technischen Vorlauftettsäuren sehr aussichtsreich erscheinen. Die Anhydridgemische wurden in der oben beschriebenen Weise gewonnen. Tabelle 13 vergleicht die Fettsäurefraktionen und ihre Anhydride nach allgemeinen Kennzahlen.

Tabelle 13

	Kp	SZ	m. Mol. Gew.	JZ	COZ	OHZ
Vorlauftettsäure I . . . . .	190—225	460	118	9,3	8,1	5,0
Vorlauftettsäure II . . . . .	225—270	375	152	5,8	7,0	3,0
Vorlauftettsäure-Anhydrid I . . . . .	220—280	532	214	2,1	—	—
Vorlauftettsäure-Anhydrid II . . . . .	270—330	401	278	2,6	—	—

Zur Trennung der Vorlauffettsäureanhydride I wurde eine 1 m-Kolonne der oben beschriebenen Bauweise verwendet. Um möglichst hohes Vakuum zu erreichen, wurde mit ständig laufender Ölpumpe gearbeitet. Bei einer Rücklaufbelastung von 380 cm<sup>3</sup>/h, einem Rücklaufverhältnis von 1 : 8 und einem Kopfdruck von 3,5 mm Hg können die Vorlauffettsäureanhydride I ohne Zersetzung getrennt werden.

In der Abb. 22 sind die Siedetemperaturen, Verseifungszahlen, Brechungsindices und Jodzahlen der einzelnen Fraktionen graphisch aufgetragen.

Die Vorlauffettsäureanhydride II können mit dieser Apparatur bei einem Kopfdruck von 3 mm Hg nicht mehr ohne Zersetzung destilliert werden. Deshalb wurde eine 60 cm-Kolonne mit einer guten Vakuumölpumpe zur Tren-

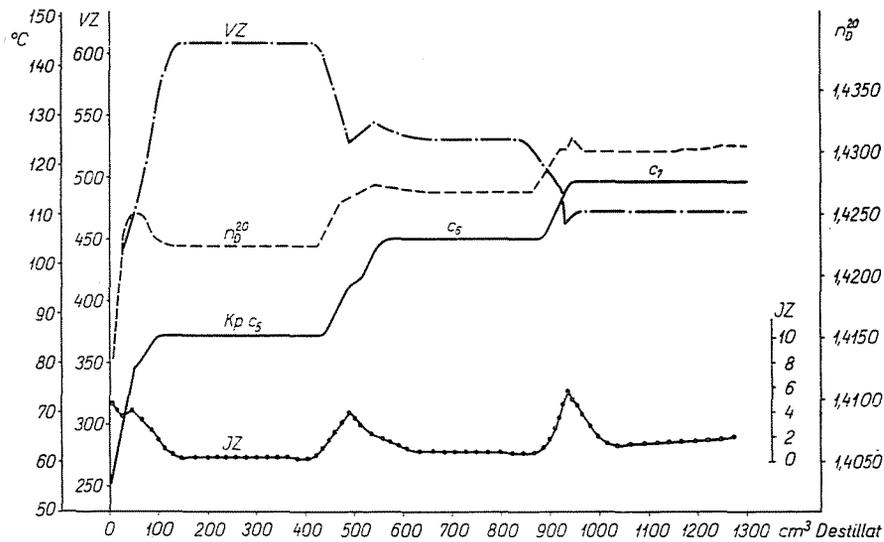


Abb. 22. Vorlauffettsäureanhydrid I. 3.5 mm Hg

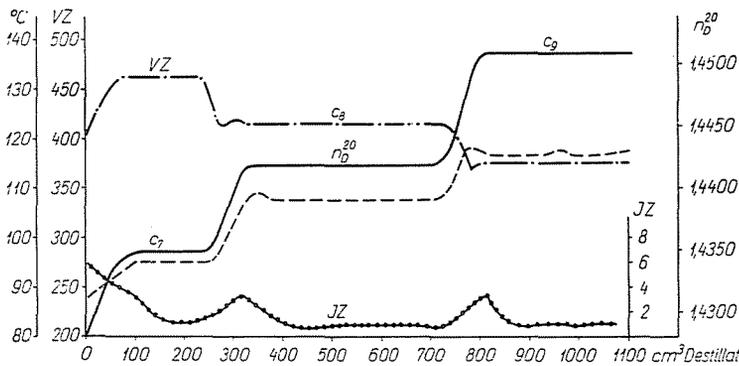


Abb. 23. Vorlauffettsäureanhydrid II. 1 mm Hg

nung verwendet. Damit ein gutes Vakuum in der Kolonne erreicht werden kann, wird die Ölpumpe direkt an die Kolonne angeschlossen. Es mußte darauf geachtet werden, daß der Druckabfall in der Kolonne klein und dadurch die Sumpftemperatur niedrig gehalten wird. Mit dieser Anordnung erreichten wir einen Kopfdruck von 1 mm Hg. Unter solchen Bedingungen gelang die Trennung bis Pelargonsäureanhydrid ohne Zersetzung. Die Kolonne ist bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 10 mit 300 cm<sup>3</sup>/h belastet worden.

Siedekurve und Kennzahlen sind in *Abb. 23* zusammengestellt worden.

#### 4. Zur Analytik

##### 4.1 Analytische Untersuchungen an den Vorlauffettsäureanhydriden

Zur Auswertung der Destillationen sind die Brechungsindices, Siedepunkte, Säure- bzw. Verseifungszahlen, Jodzahlen und — wie noch beschrieben wird — die Papierchromatographie verwendet worden.

Die Brechungsindices wurden alle mit einem Abbé-Refraktometer von Zeiss bei 20° C gemessen. CO-Zahlen ließen sich nicht mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

Freie Hydroxylgruppen konnten erwartungsgemäß nicht nachgewiesen werden. Nach den damit erhaltenen Meßwerten sind in den konstant siedenden Fraktionen nur geringe Abweichungen von den theoretischen Werten zu finden. Die Übereinstimmung ist auf alle Fälle wesentlich besser als bei den Fraktionen der Oxydationsfettsäuren der Fall ist [66]. Während die rohen Vorlauffettsäuren noch beträchtliche ZJ, OHZ und COZ aufweisen, ist nach der Anhydrierung nur noch eine sehr geringe Jodzahl, die praktisch innerhalb der Fehlergrenze liegt, zu finden.

Die in den Oxydationsfettsäuren vorhandenen Keto- und Oxysäuren und nicht zuletzt die ungesättigten Säuren werden bei der Anhydridbildung durch Einwirken von Thionylchlorid und schon gebildetem Anhydrid acyliert und kondensiert. Sie bleiben größtenteils im Destillationsrückstand und können sich dadurch nicht störend auf die Trennung auswirken.

Gegenüber dem praktisch idealen Verlauf der Kurven von Brechung, Verseifungszahl und Siedepunkt treten in den Übergangsfractionen Unstetigkeiten im Kurvenverlauf auf. Auffällig ist, daß, wenn die Brechung ein Maximum erreicht, die dazugehörige Verseifungszahl ein Minimum durchläuft.

In den Übergangsfractionen dürften sich die verzweigten Fettsäuren anreichern.

Jedenfalls lassen sich etwa 80% der Fettsäureanhydride als reine symmetrische Anhydride gewinnen. Dies zeigen die Tabellen 14 und 15 nochmals im Spiegel der analytischen Kennzahlen.

Tabelle 14

Kennzahlen der bei der Destillation der Vorlauffettsäureanhydride I gewonnenen Fraktionen

Fraktions-Nr.	VZ	JZ	$n_{\frac{20}{D}}$	Kp 35 mm Hg, °	Vol %	Mittl. C-Atomzahl
1	510	4,1	1,410	54,0	1	—
2	544	4,0	1,4250	80,0	2	—
3	598	3,8	1,4230	85,2	2	10
4	602	2,5	1,4223	85,3	2	10
5	596	1,0	1,4223	85,3	8	10
6	602	0,3	1,4224	85,3	18	10
7	571	2,4	1,4250	89,0	3	11
8	528	4,0	1,4263	95,4	1,5	12
9	548	2,1	1,4272	101,9	1,8	11
10	538	1,6	1,4274	104,0	1	12
11	527	1,1	1,4275	104,0	5	12
12	525	0,8	1,4276	104,2	24	12
13	506,2	1,8	1,4286	105,5	2	13
14	462,8	5,6	1,4343	112,0	1,5	14
15	472,0	4,4	1,4334	116,0	1	14
16	468	2,0	1,4334	117,0	1	14
17	461	1,6	1,4333	118,0	4	14
18	461	1,6	1,4333	118,0	20	14
19	460,5	1,7	1,4335	118,0	2	14

## 4.2 Bemerkungen zur Papierchromatographie

Es schien uns nicht ausreichend, die Trennleistung nur durch physikalische Kennzeichnung zu erweisen. Wir haben dementsprechend auch chromatographische Untersuchungen zur Kontrolle durchgeführt.

Hierbei stützten wir uns auf Arbeiten von TOMPSON [67] und MICHEL und SCHWEPPE [68], die mit den zugehörigen Hydroxansäuren erfolgreich gearbeitet haben.

Aus den Säureanhydriden lassen sich durch kurzes Erhitzen mit Hydroxylaminchlorhydrat die Hydroxamsäuren leicht herstellen. Deshalb ist die Trennung der K-Hydroxamate mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen auf Schleicher—Schüll-Papier 2043 b und Elektrophoresepapier vom VEB Niederschlag eingehend studiert worden. Die besten Ergebnisse konnten mit einem Gemisch von Wasser, Ameisensäure und Benzol im Verhältnis 1 : 1 : 3 erzielt werden.

Die Untersuchungen sind mit Ringchromatogrammen sowie nach der aufsteigenden und absteigenden Methode durchgeführt worden. Während im

**Tabelle 15**  
Kennzahlen der Fraktionen aus Vorlaufettsäureanhydriden II

Fraktions-Nr.	VZ	JZ	$n_{\frac{20}{D}}$	Kp 35 mm Hg, °	Vol %	Mittl. C-Atomzahl
1	440	5,0	1,4324	90,0	7	—
2	460	2,0	1,4340	97,0	12	14
3	428	1,8	1,4346	98,8	2	15
4	413	2,4	1,4360	105,0	1,5	16
5	418	3,2	1,4396	114,0	1,3	16
6	414,5	1,2	1,4390	114,5	4	16
7	413	0,8	1,4388	114,5	10	16
8	414	1,0	1,4387	114,5	20,7	16
9	413	1,0	1,4387	115,0	3	16
10	408	1,1	1,4397	118,0	2	16
11	400	1,8	1,4410	120,5	1,5	17
12	386	2,4	1,4428	128,0	2,3	17
13	369	3,0	1,4431	134,0	3,6	18
14	374	2,8	1,4428	136,5	1,8	18
15	375	1,0	1,4424	137,0	12,3	18
16	375	1,0	1,4422	137,0	15,0	18

Ringchromatogramm Pelargonsäure kaum noch von der Kaprylsäure getrennt werden konnte, trat bei der aufsteigenden Methode leicht Streifen- und Schwanzbildung ein.

Die besten Trenneffekte lieferte die absteigende Methode, so daß sie in den folgenden Untersuchungen ausschließlich Anwendung fand. Die Abb. 24 und 25 zeigen die Leistungsfähigkeit der Methode. Die Tabelle 16 zeigt die wichtigsten hieraus abgeleiteten  $R_f$ -Werte.

**Tabelle 16**  
 $R_f$ -Werte der Kaliumhydroxamate

Säure	$R_f$ -Wert	Lösungsmittel
Valeriansäure . . . .	0,11	Benzol, Eisessig, Wasser 3 : 1 : 1
Capronsäure . . . .	0,23	
Heptansäure . . . .	0,37	
Kaprylsäure . . . .	0,50	
Pelargonsäure . . . .	0,59	

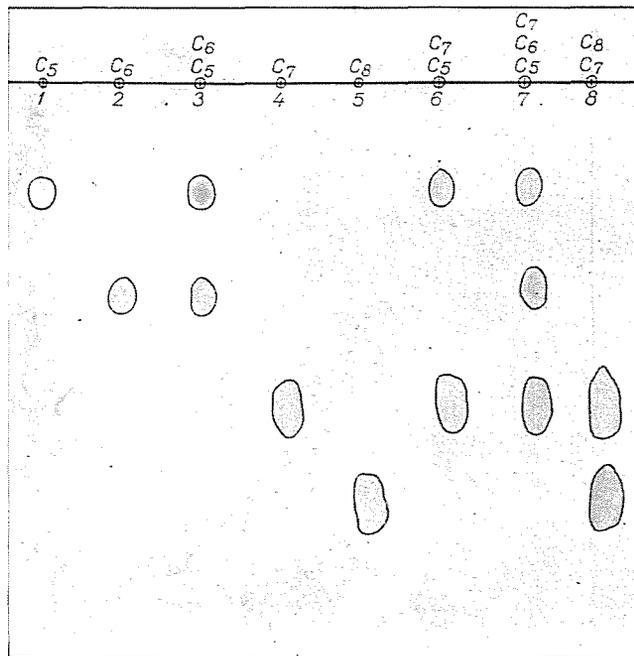


Abb. 24. Chromatogramm mit Reinsubstanzen auf Schleicher-Schüll-Papier 2043b

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| 1. Valeriansäure             | 5. Kaprylsäure                                |
| 2. Capronsäure               | 6. Valeriansäure und Heptansäure              |
| 3. Valerian- und Capronsäure | 7. Valeriansäure, Capronsäure und Heptansäure |
| 4. Heptansäure               | 8. Heptansäure und Kaprylsäure                |

In Abb. 26 zeigen wir das Chromatogramm der einzelnen Fraktionen der Vorlauffettsäureanhydride, das ohne besondere Erklärungen vermittelt, daß die anderen analytischen Kennzahlen bereits ein gutes Bild von der Trennleistung geben. Naturgemäß gibt dieses Bild keinen Überblick über das Verhältnis der Mengen der Fraktionen zueinander, sondern kontrolliert nur deren Reinheit.

Da an der Methode auch sonst Interesse bestehen dürfte, geben wir noch eine Arbeitsvorschrift für die Durchführung.

#### 4.21 Darstellung der Hydroxamsäuren

1 Mol Hydroxylaminchlorhydrat und 2 Mole Anhydrid werden solange am Rückfluß gekocht, bis sich alles  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  unter  $\text{HCl}$ -Einwirkung gelöst hat. Dann wird Wasser zugegeben und mit Soda neutralisiert. Aus dieser Lösung kann mit Kupferacetat im Überschuß das basische Kupfersalz der Hydroxamsäuren ausgefällt werden. Das im Alkohol suspendierte  $\text{Cu}$ -Salz wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. Es wird vom Kupfersulfid abfiltriert und durch Abdampfen des Alkohols die freie Hydroxamsäure gewonnen.

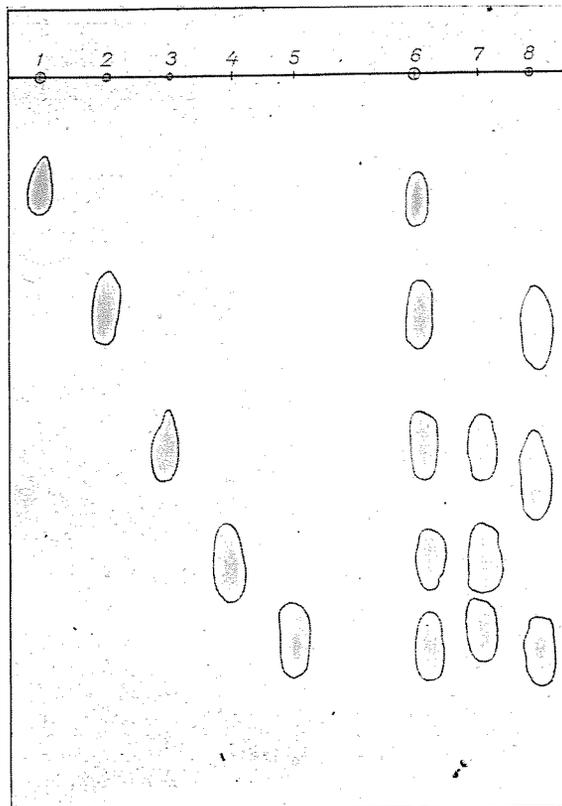


Abb. 25. Chromatogramm mit Reinsubstanzen auf Elektrophoresepapier

Die Hydroxamsäuren werden am besten als Kaliumsalz in alkoholischer Lösung zur Chromatographie verwendet.

Wenn die Reinigung über die Kupfersalze nicht notwendig ist, kann nach erfolgter Auflösung des  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  im Anhydrid Wasser zugegeben werden. Dabei lösen sich die Hydroxamsäuren, während die unlöslichen Fettsäuren mittels Scheidetrichter abgetrennt werden können. Die wäßrige Lösung kann unmittelbar auf das Papier aufgetragen werden.

Bei der Umsetzung der Fettsäureanhydride mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  entsteht neben 1 Mol Hydroxamsäure noch 1 Mol freie Fettsäure. Dadurch wird ein Teil der Säure dem chromatographischen Nachweis entzogen. Um diesem zu begegnen, überführt man die einzelnen Fraktionen der Vorlaufettsäureanhydride quantitativ mit Diazomethan in bekannter Weise in die Methylester. Die Ester setzen sich nur mit freiem Hydroxylamin zu den Hydroxamsäuren um. Dazu werden 1 Mol Ester, 1 Mol Hydroxylamin und 1 Mol Kalilauge in alkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückfluß gekocht. Diese Lösung kann sofort zum Chromatographieren verwendet werden.

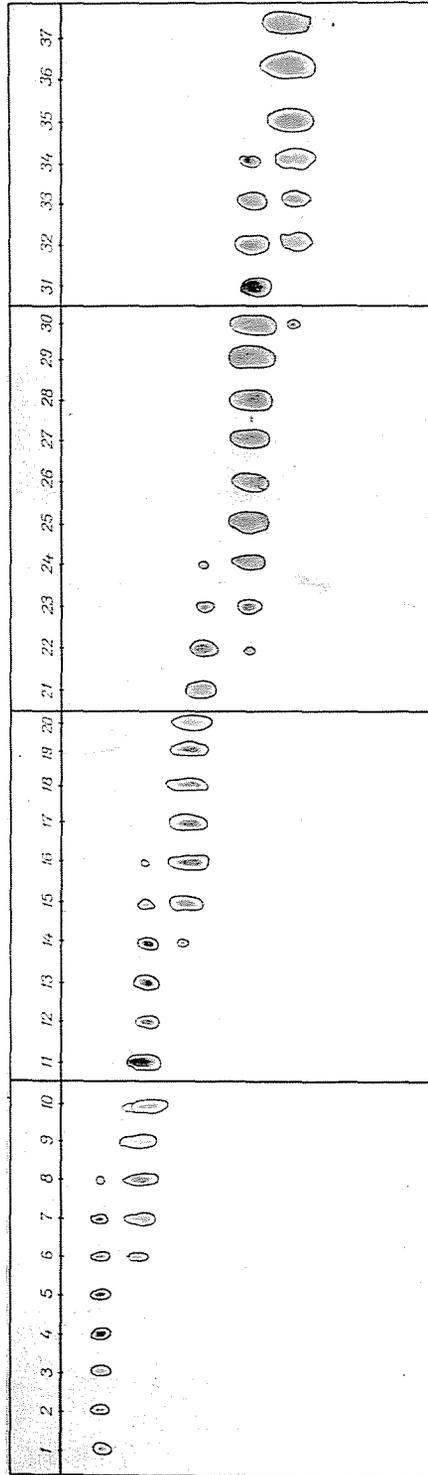


Abb. 26. Chromatogramm der einzelnen Fraktionen des Vorlauffettsäureanhydrid-Destillats

## 5. Zusammenfassung

Die Prüfung verschiedener Darstellungsmöglichkeiten für aliphatische Säureanhydride auf ihre technische Brauchbarkeit ergab, daß die Arbeitsweise im technischen Maßstab für aliphatische Säuren bis  $C_{10}$  mit Thionylchlorid die billigste und bestgeeignete Methode ist. Sie ist sowohl für einzelne Säuren wie auch für Säuregemische anwendbar und bringt fast theoretische Ausbeuten.

Die Umanhydrierung mit Essigsäureanhydrid erfolgt schon unter einer Fraktionierkolonne ohne vorheriges Kochen am Rückfluß. Ein Überschuß von Acetanhydrid ist nicht erforderlich. Die theoretische Menge reicht zur quantitativen Anhydrierung aus.

Gemischte Säureanhydride bis  $C_{10}$  lagern sich so rasch um, daß unter den zur Trennung nötigen Destillationsbedingungen nur symmetrische Anhydride erhalten werden. Mit Modellsubstanzen sind Anhydridgemische auf verschiedenen Wegen dargestellt und getrennt worden. Dabei wurden immer symmetrische Produkte gewonnen. Die gleichen Ergebnisse brachte die Fraktionierung der Vorlauffettsäureanhydride.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit nimmt von den geradkettigen — über die sekundären — zu den tertiären Säureanhydriden rasch ab. Bei tertiären Anhydriden, wie Trimethyl-essigsäureanhydrid, macht sich diese Tatsache während der Destillation deutlich bemerkbar.

Die Destillationsergebnisse bei den Vorlauffettsäuren sind so gut, daß die Reingewinnung einzelner Fettsäuren auf diesem Wege günstiger als durch Fettsäuredestillation ist. Während sich die Anhydride bis Pelargonsäureanhydrid noch gut fraktionieren lassen, sind höhere Anhydride infolge ihrer leichten Zersetzlichkeit nur im Hochvakuum unbeschadet zu trennen.

Neben den üblichen analytischen Bestimmungen, wie SZ, VZ, JZ, OHZ, COZ, Brechung usw., ist eine papierchromatographische Reinheitsprüfung angewendet worden. Die Fettsäuren von  $C_3$  bis  $C_{10}$  lassen sich als K-Hydroxamate mit Eisessig-Benzol-Wasser als Lösungsmittel gut trennen. Hierdurch läßt sich nicht nur ein Urteil über Reinheit der Fraktion, sondern auch über die Trennleistung der Kolonnen bilden.

## Literatur

1. WILLIAMS, J. W. u. KOYNITSKY, J. A.: *Org. Synth.* **21**, 13 (1941).
2. MARGULES, M.: *S. ber. Akad. Wiss. Wien* **104**, 1243 (1895).
3. MATZ, W.: *Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches*, Steinkopffverlag 1949.
4. STAGE, H. u. JUILS, CH.: *Z.* **77**, 538 (1953).
5. STULL, D. R.: *Ind. eng. Chem.* **39**, 517, 1684 (1947).
6. RECHENBERG, CR.: *Einfache und frakt. Destillation*, Schimmel & Co. Kap. V.
7. EUCKEN: *Lehrbuch der chemischen Physik*, Bd. II. S. 87.
8. ANTOINE: *C. r.* **107**, 681, 836 (1888).
9. COX, E. R.: *Ind. eng. Chem.*, **28**, 613 (1936).
10. THOMSON, G. W.: *Chem. Reviews*, **38**, 1 (1946).
11. COX, E. R.: *Ind. eng. Chem.*, **15**, 592 (1923).
12. DAVIS, D. S.: *Ind. eng. Chem.*, **17**, 435 (1925).
13. CALINGART u. DAVIS: *Ind. eng. Chem.*, **17**, 1287 (1925).
14. DREIBACH: *Druck-Volume-Temperatur Relationships of Organic Compounds*, Third Edition, Sandusky, Chic 1952.
15. U. v. WEBER.
16. STAGE, H.: *Fette. Seifen*, **55**, 4, 223 (1953); *Chem. Ing. Techn.*, **21**, 418 (1949).
17. KORTÜM: *Chem. Ing. Techn.*, **22**, 453 (1950).
18. SIEG, L.: *Chem. Ing. Techn.* **22**, 323 (1950).
19. OTHMER, D. F.: *Anal. Chem.*, **29**, 763 (1948).
20. GILLESPIE, D. C.: *Ind. eng. Chem. Anal.*, **18**, 575 (1946).
21. SWIETOSLAWSKI, W.: *J. chem. Educ.*, **5**, 469 (1928).
22. REINDERS, W. u. DE MINJER, H.: *R.*, **59**, 207 (1941).
23. JONES, C. A., SCHOENBORN, E. M. u. COLBURN, A. P.: *Ind. eng. Chem.*, **35**, 666 (1943).
24. SMITH, T. E. u. SONNER, R. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2867 (1949).
25. OTHMER, D. F.: *Ind. eng. Chem.*, **20**, 743 (1928).
26. OTHMER, D. F.: *Ind. eng. Chem.*, **4**, 232 (1932).
27. KIRSCHBAUM: *Destillier- und Rektifizier-Technik*.
28. STAGE, H., JUILS, J.: *Chem. Z.*, **77**, 15, S. 514 (1953).

29. SMOKER, E. J.: *Ind. eng. Chem.*, **34**, 509/10 (1942).
30. McCABE, W. L. u. THIELE, E. W.: *Ind. eng. Chem.*, **17**, 605 (1925).
31. ROSE, A., WELSHANS, L. M.: *Ind. eng. Chem.*, **32**, 668, 673, 675 (1940).
32. THORMANN: *Ch. Techn.*, **2**, 255 (1950); ZUIDERWEG, F. A.: *Chem. Ing. Techn.*, **25**, 45 (1953),  
CARNEY, T. P.: Macmillan New York 1949.
33. *Am. Soc.*, **61**, 793—798.
34. *D. R. P.* 594 552.
35. *D. R. P.* 594 551 9.8.31/20.3.34.
36. BERNARD HERSTEIN C.: 1932 II 923 A. P. 1 860 542.
37. *P. P.* 681 483.
38. *J. org. Chem.*, **5**, 443.
39. *R.*, **59**, 1036.
40. HENRY DREYFUSS C. 1928 I 1329 E. P. 279 916; E. P. 280 972.
41. MÜLLER, R. u. RABALD, E.: C., 1934 II 2285 D. R. P. 599 630.
42. HENRY DREYFUSS C. 1929 II. 1468 E. P. 312 733 21.3. 28/27.6.29.
43. HENRY DREYFUSS C. 1933 II. 332 F. P. 745 322 2.11. 32/9. 5.33.
44. HENRY DREYFUSS C. 1934 II. 332 F. P. 761 474 17.8. 33/20. 3. 34.
45. F. P. 761 475 17. 8. 33/20. 3.34.
46. RODIONOW, W. M. u. OBLITZEWA, T. A.: *Allruss. Mendelejew Kongr.* 1932 C. 1938 II 4054.
47. AUTENRIETH u. THOMAS: B., **20**, 3188 (1887).
48. AUTENRIETH: B., **34**, 168 (1901).
49. AUTENRIETH u. THOMAS: B., **57**, 423 (1924).
50. F. P. 507 592 17. 12. 37/13. 7. 39.
51. HURD, D. u. DULL, F.: C., 1933 I 757 *Am. Soc.* **54**, 3427—31 (1932).
52. *Org. Synth.*, **21**, 13 (1941); C. 1942 II 1447.
53. A. P. 2135 709 19. 12. 33/8. 11. 38.
54. A. P. 2235 561 5. 3. 37/18. 3. 41.
55. A. P. 2 178 752 13. 8. 31/3. 11. 39 *Am. Soc.* **63**, 2510.
56. ROUSETT: *Bl.* **13**, 330.
57. BEHAL: C. r. **128**, 1460; 129, 681.
58. WILLIAMS, J. W. u. KOYNITSKY, J. A.: *Org. Synth.* **21**, 13 (1941).
59. PRÜCKER: *Ch. Tech.* **4**, 5, 193 (1952).
60. B. **72**, 1477, 1735.
61. JUNGE loc. cit.
62. KRELL, E.: *Ch. Tech.*, **4**, 573 (1952).
63. KRELL, E.: *Ch. Tech.*, **3**, 139 (1951).
64. HECKMANN, O. H. u. KRELL, E.: *Ch. Tech.*, **12**, 699 (1953).
65. KIRSCHBAUM, E. u. DAVID, A.: *Chem. Ing. Techn.* **25**, 592 (1953).
66. STAAGE, H.: *Fette, Seifen*, **55**, 4, 223 (1953).
67. TOMPSON, A. R.: *Austral. J. Sci. Res.* **54**, 180 (1951).
68. MICHEEL, F. u. SCHWEPPE, H.: *Naturwiss.*, **39**, 380 (1952).

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.