

Beiträge zur Identifizierung der Fettsäuren I

(Vorläufige Mitteilung)

Von

REINHARD SEKA und ROBERT HANS MÜLLER

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien und dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1930)

Die Identifizierung der Fettsäuren kann, wenn hier vorerst von ihrer Trennung abgesehen werden soll, auf ganz verschiedenen Wegen durchgeführt werden; man kann die Fettsäuren durch ihre Konstanten, man kann sie durch Verwandlung in entsprechende Derivate identifizieren. Die Verwandlung der Fettsäuren in Derivate erfolgt meist zu dem Zwecke, um von den oft nicht günstig liegenden Schmelzpunkten homologer Fettsäuren zu Schmelzpunkten zu kommen, die für die Beobachtung und die Verfolgung der Reinheitskriterien geeigneter liegen. Über derartige Methoden der Derivatbildung aus Fettsäuren liegt eine umfangreiche Literatur vor, die in übersichtlicher Weise in der Analyse der Fette und Wachse I von ADOLF GRÜN (S. 228) wie auch in der vor kurzem erschienenen Untersuchung von H. H. ESCHER (Helv. chim. Acta XII, S. 27 ff., u. zw. S. 37) zusammengestellt wurde. So wurden zur Identifizierung der Fettsäuren z. B. von BRIEGER die Guanamine¹, von LIEBERMANN die Anilide², von SCUDDER die Toluidide³, von DE CONNO und ROBERTSON die Verbindungen mit höher schmelzenden Aminen (β -Naphthylamin und Tribromanilin)⁴, von MORELLI die Hydroxamsäuren⁵, von STRACHE und INITZER die Hydrazide⁶ und VESELY und HAAS⁷ die Derivate mit komplizierteren Hydrazinen verwendet.

¹ BRIEGER, Ber. D. ch. G. 10, 1877, S. 1927.

² LIEBERMANN, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 695, Anm.

³ SCUDDER, Am. Chem. J. 29, 1903, S. 511.

⁴ DE CONNO, Gazz. chim. 47, 1919, S. 93, Chem. Centr. (I) 1920, S. 563; ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 115, 1919, S. 1210, Chem. Centr. (I) 1920, S. 563.

⁵ MORELLI, Chem. Centr. (II) 1908, S. 1019.

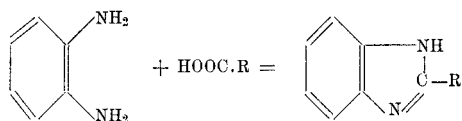
⁶ STRACHE und INITZER, Monatsh. Chem. 14, 1893, S. 37, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 102, 1893, S. 37.

⁷ VESELY und HAAS, Chem. Centr. (II) 1927, S. 2271.

Schon bei der Betrachtung der Lage der Schmelzpunkte der einzelnen Derivate der homologen Fettsäuren — wir haben uns bis jetzt nur mit den gesättigten Fettsäuren beschäftigt — zeigte es sich, wie auch aus der Tabelle weiter unten ersehen werden kann, daß die Lage der Konstanten der einzelnen Derivate keine große Regelmäßigkeit aufwies, daß in vielen Fällen, speziell bei den Fettsäuren mit 8—12 Kohlenstoffatomen, die Konstanten oft nur so geringe Unterschiede aufwiesen, daß eine nähere Unterscheidung sehr erschwert wird. In Berücksichtigung dieser Tatsache erschien uns nun eine weitere Untersuchung wünschenswert, ob nicht durch Verwandlung der Fettsäuren in andere Derivate vorerst aus den niedrigen Fettsäuren Stoffe erhalten werden können, die sich durch eine günstigere Lage der Konstanten auszeichnen, worüber im folgenden berichtet wird.

Bei einer Reihe von Vorversuchen, die sich mit der Darstellung der Fettsäurederivate der Aminobenzoesäuren beschäftigten, hatten wir nicht den gewünschten Erfolg.

Ein anderes Verfahren hat sich zur Identifizierung der reinen Fettsäuren bis jetzt recht brauchbar erwiesen, nämlich die Bildung der den Fettsäuren entsprechenden substituierten Benzimidazole, die nach folgendem Reaktionsschema verläuft.



Die Arbeitsmethodik ist einfach: *o*-Phenylendiamin und die entsprechende Fettsäure werden durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in das entsprechende Benzimidazol verwandelt. Das Reaktionsprodukt kann nach Befreiung von überschüssigem Ausgangsmaterial durch Vakuumdestillation gereinigt und durch wiederholtes Umkristallisieren schmelzpunktrein gewonnen werden. Dieses einfache Verfahren hat sich bei den reinen Fettsäuren als gut durchführbar erwiesen, man erhält so die leicht durch Vakuumdestillation zu reinigenden kristallisierten und ziemlich hoch schmelzenden Benzimidazole, die den Fettsäuren entsprechen. Da über den Wert und die Brauchbarkeit einer derartigen Derivattype der Fettsäuren nicht an einem Beispiel allein entschieden werden kann, wurde, um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, eine Reihe homologer Fettsäuren, die eine unverzweigte Kette mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen aufwiesen, in die entsprechenden Benzimidazole verwandelt. Die folgende Ta-

belle orientiert über die in diesem Zusammenhange dargestellten Benzimidazole.

Fettsäure	Kp. ca. 15	Benzimidazole F. P.	% N-Gehalt	Amide F. P.	Anilid F. P.	Hydrazid F. P.
Buttersäure	220°	152—153°	17·50 %	115° ⁸	96° ⁹	ca. 44° ¹⁰
Kaprönsäure	250°	155—156°	14·90 %	98°, 100° ¹¹	95° ¹²	—
Kaprylsäure	280°	139—140°	12·96 %	105—106° ¹³ , 110°	57° ¹⁴	—
Kaprinsäure	290°	114—116°	11·47 %	98° ¹⁵ , 108°	61° ¹⁶	—
Laurinsäure	300°	101—103°	10·29 %	110°, 102° ¹⁷ 98—99°, 97°	76·5°, 68° ¹⁸	104·5° ¹⁹
Myristinsäure	—	—	—	102° ²⁰	84° ²¹	—
Palmitinsäure	300°	91—92°	8·53 %	106—107° ²² 104—105°	87·5°, 90·5° ²³	111° ²⁴
Stearinsäure	310°	90—91°	7·86 %	108·5—109° ²⁵	93·6° ²⁶	—

Die Betrachtung der Konstanten ergibt, daß bis zur Palmitinsäure die Lage der Schmelzpunkte für die Charakterisierung günstig ist und vor allem auch in dem Intervall von C₆—C₁₄ ziemlich beträchtliche Unterschiede in den Schmelzpunkten vorliegen. Was die allgemeine Lage der Schmelzpunkte anbelangt, so steigen die Siedepunkte mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette, während, was manchmal auch in analogen Fällen beobachtet wurde, die Schmelzpunkte mit zunehmender Länge der Kette eine fallende Tendenz zeigen. Auch die allgemeinen Eigenschaften der einzelnen Benzimidazole ändern sich mit zunehmender Größe des Molekulargewichtes, indem die Stoffe dem Aussehen nach immer fettähnlicher werden. Schließlich hat das Verfahren der Benzimidazoldarstellung aus den Fettsäuren analytisch auch den Vorteil,

⁸ Blst. Syst. Nr. 162, S. 275; KAHRs, Z. Krystallogr. 40, S. 479.

⁹ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 252; STAUDINGER und KLEVER, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 907.

¹⁰ Blst. Syst. Nr. 162, S. 276; STOLLE und ZINSSER, J. prakt. Chem. (2) 69, 1904, S. 486.

¹¹ Blst. Syst. Nr. 162, S. 324; AUTHENRIETH, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 183; A. W. HOFMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1882, S. 1411.

¹² Blst. Syst. Nr. 1607, S. 255; KELBE, Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 1200.

¹³ Blst. Syst. Nr. 162, S. 349; FELLETER, Jahresber. Chem. 1868, S. 624; A. W. HOFMANN, Ber. D. ch. G. 17, 1883, S. 1408.

¹⁴ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 256; ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 93, 1908, S. 1037.

¹⁵ Blst. Syst. Nr. 162, S. 356; A. W. HOFMANN, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 984; EHSTADT, Diss. Freiburg i. Br. 1886, S. 23.

¹⁶ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 256; ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 93, 1908, S. 1037.

¹⁷ Blst. Syst. Nr. 162, S. 363; KRAFFT und STAUFFER, Ber. D. ch. G.

daß in dem vorerst untersuchten Gebiete zwischen den einzelnen homologen Körpern im Stickstoffgehalt immerhin so beträchtliche Differenzen auftreten, daß eine Stickstoffbestimmung genügt, um die Länge der Kohlenstoffkette einigermaßen feststellen zu können.

Da es nun auch von Interesse schien, zu erfahren, wie die Schmelzpunkte von isomeren Benzimidazolen mit verzweigten Kohlenstoffketten liegen, wurden aus einzelnen Typen von Fettsäuren mit verzweigter Kette, die uns zur Verfügung standen, die entsprechenden Benzimidazole dargestellt.

Fettsäure mit gerader Kette	Benzimidazol F. P.	Fettsäure mit verzweigter Kette	Benzimidazol F. P.
Buttersäure	152—153°	Iso-buttersäure	223—225°
Kaprinsäure	155—156°	3-Methyl-pentansäure	158—159°

Die Schmelzpunkte weisen, wie die Tabelle zeigt, in einzelnen Fällen beträchtliche Unterschiede auf, so daß zu hoffen ist, daß bei entsprechender Modifikation der Verfahren, sich auch die Benzimidazole zur Charakterisierung von Fettsäuren mit verzweigten Ketten werden verwenden lassen.

Was nun die Verwendung der Benzimidazolreaktion zur Charakterisierung der Fettsäuren in Gemischen anlangt, so sind die diesbezüglichen Versuche bis jetzt noch nicht abgeschlossen (es wird gegenwärtig die Benzimidazolbildungsreaktion in quantitativer Beziehung nach optimalen Bedingungen geprüft, ebenso die Frage der Fraktionierung der Benzimidazolgemische eingehend

15, 1882, S. 1729; CASPARI, Am. chem. J. 27, 1902, S. 305; EITNER und WETZ, Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2840.

¹⁸ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 256; CASPARI, Am. Chem. J. 27, 1902, S. 306; ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 93, 1908, S. 1037.

¹⁹ Blst. Ergänzungsband Syst. Nr. 162, S. 159; CURTIUS, J. prakt. Chem. (2) 89, 1914, S. 511.

²⁰ Blst. Syst. Nr. 162, S. 368; MASINO, Liebigs Ann. 202, 1880, S. 174.

²¹ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 257; MASINO, Liebigs Ann. 202, 1880, S. 174.

²² Blst. Syst. Nr. 162, S. 374; KRAFFT und STAUFFER, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 1728; HELL und JORDANOW, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 990.

²³ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 257; CURTIUS und DELLSCHAFT, J. prakt. Chem. (2) 64, 1901, S. 434; HELL und JORDANOW, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 943.

²⁴ Blst. Syst. Nr. 162, S. 375; CURTIUS und DELLSCHAFT, J. prakt. Chem. (2) 64, 1901, S. 422.

²⁵ Blst. Syst. Nr. 162, S. 384; KRAFFT und STAUFFER, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 1730.

²⁶ Blst. Syst. Nr. 1607, S. 257; PEBAL, Ann. Liebigs 91, 1854, S. 152.

untersucht, wobei vor allem der Möglichkeit der Assoziation, der Komplexbildung und dem Auftreten konstant siedender Gemische Beachtung geschenkt werden soll). Bis jetzt haben orientierende Versuche, bevor die oben entwickelten Absichten verwirklicht sind, ergeben, daß die Benzimidazolbildung dann am günstigsten zur Identifizierung der Fettsäuren in Gemischen verwendet werden kann, wenn die Gemische durch Fraktionierung der Säuren, Ester oder Salze in die Einzelindividuen zerlegt sind, die dann weiter mit *o*-Phenylendiamin in die Benzimidazole verwandelt, leicht charakterisierbare Substanzen ergeben, die sich im Sinne der oben gemachten Angaben leicht weiter reinigen lassen.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß die Benzimidazole sich bis jetzt zur Identifizierung der Fettsäuren mit mittleren Kohlenstoffzahlen etwa bis C_{16} als geeignet erwiesen haben. Bei höheren Fettsäuren dürften sich die einfachen Benzimidazole wegen der auftretenden Verflachung der Schmelzkpunktkurve bei C_{16} bzw. C_{18} und wegen der sinkenden Schmelzpunkte keine sehr befriedigenden Werte ergeben. Für diese höheren Fettsäuren soll unter Anwendung ähnlicher Imidazolringschlüsse die Darstellung geeigneter Derivate angestrebt werden. Es ist aber zu hoffen, daß die Methode der Verwandlung der verschiedensten Karbonsäuren in die Benzimidazole zu Identifizierungszwecke noch in verschiedenen anderen Gebieten wird angewandt werden können. Für die ungesättigten Fettsäuren eignet sich, wie orientierende Versuche ergaben, trotz verschiedener Modifikationen das oben beschriebene Verfahren noch nicht, doch soll auch darüber später noch ausführlich berichtet werden.

EXPERIMENTELLES.

Darstellung der Benzimidazolderivate aus *o*-Phenylendiamin und den entsprechenden Fettsäuren.

Benzimidazole aus Fettsäuren mit unverzweigter Kette und gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen.

2-*n*-Propyl-benzimidazol. Molare Mengen von *o*-Phenylendiamin und Buttersäure wurden unter Anwendung eines kleinen Überschusses an letzterer in einem Kölbchen mit

Steigrohr und aufgesetzten Chlorkalziumrohr 8 Stunden am Ölbad auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene schwarze feste Kuchen mit einigen Kubikzentimetern 10%iger alkoholischer Lauge zur Neutralisation etwaiger überschüssiger Säure versetzt, der Alkohol am Wasserbad verjagt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der filtrierte Benzolextrakt wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei ca. 220°/15 mm geht eine schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit über, die bald zu gut ausgebildeten Kristallen erstarrt. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, löslich in heißem Wasser und Mineralsäuren. Die da gebildeten Salze sind in Wasser leicht löslich. Zur Reinigung wurde die Substanz, unter Zusatz von Tierkohle, in wenig heißem Benzol gelöst und aus der filtrierten Lösung, unter Zusatz von wenig Petroläther, zum Auskristallisieren gebracht. F. P. 152—153°.

3·288 mg Substanz: 0·5096 cm³ N₂ (734 mm, 22°)

3·337 mg „ 0·5145 cm³ N₂ (736 mm, 21°).

Ber. für C₁₀H₁₂N₂: N 17·50%.

Gef.: N 17·32%, 17·33%.

Die Darstellung der Benzimidazolderivate der Kapronsäure und Kaprylsäure wurden nach derselben Methode durchgeführt.

2-*n*-Pentyl-Benzimidazol (aus *n*-Kapronsäure und *o*-Phenylendiamin). Die Substanz destilliert bei zirka 250°/15 mm, ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser. In Mineralsäure ist sie leicht löslich; auch die entstehenden Salze sind in Wasser leicht löslich. Der Körper wurde mit Zusatz von Tierkohle aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. F. P. 155—156°.

6·037 mg Substanz: 0·7987 cm³ N₂ (734 mm, 21°).

Ber. für C₁₂H₁₆N₂ (*M* 188·2): N 14·90%.

Gef.: N 14·84%.

2-*n*-Heptyl-benzimidazol (aus Kaprylsäure und *o*-Phenylendiamin). Das 2-*n*-Heptyl-benzimidazol wurde in derselben Weise dargestellt und gereinigt. Es zeigte auch die gleichen Löslichkeitseigenschaften und destillierte bei zirka 280°/15 mm. F. P. 139—140°.

3·352 mg Substanz: 0·3969 cm³ N₂ (734 mm, 23°).

Ber. für C₁₄H₂₀N₂ (*M* 216·2): N 12·96%.

Gef.: N 13·19%.

2-*n*-Nonyl-benzimidazol (aus Kaprinsäure und *o*-Phenylendiamin). Die Darstellungsmethode dieses Derivates wurde in der Weise variiert, daß die Entfernung der überschüssigen Säure nicht mit alkoholischem Kali, sondern durch Zusatz von geglühter Pottasche zur Benzollösung des Reaktionsproduktes geschah. Die weitere Aufarbeitung blieb dieselbe. Die Substanz destilliert bei zirka 280°/15 mm. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser und löslich in Mineralsäuren, wobei auch die gebildeten Salze in Wasser löslich sind. F. P. 114—115°.

5·337 mg Substanz: 0·5595 cm³ N₂ (723 mm, 23°).

Ber. für C₁₆H₂₄N₂ (M 244·2): N 11·47%.

Gef.: N 11·50%.

2-*n*-Undearyl-benzimidazol (aus Laurinsäure und *o*-Phenylendiamin). Auch dieses Derivat wurde, wie oben geschildert, dargestellt und gereinigt. Es destillierte bei zirka 300°/15 mm, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, fast unlöslich in heißem Wasser. Auch in konz. Mineralsäuren ist der Körper löslich, doch treten beim Verdünnen der Lösungen in Mineralsäuren unlösliche Niederschläge auf. F. P. 101—103°.

6·200 mg Substanz: 0·5604 cm³ N₂ (734 mm, 23°).

Ber. für C₁₈H₂₈N₂ (M 272·2): N 10·29%.

Gef.: N 10·11%.

Palmitin- und Stearinsäure. Die Benzimidazolverbindungen dieser Säuren wurden in der Weise hergestellt, daß der schwarze Kuchen des Reaktionsproduktes in wenig Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit einigen Kubikzentimetern Barytlösung versetzt wurde, wodurch Bariumsalze der überschüssigen Säuren neutralisiert und ausgefällt wurden. Die heiße Lösung wurde abfiltriert; aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten das Imidazolderivat, allerdings noch verunreinigt, kristallinisch ab. Zur Reinigung mußte es im Vakuum destilliert und dann aus Äther oder Alkohol umkristallisiert werden.

2-*n*-Pentadearyl-benzimidazol (aus Palmitinsäure und *o*-Phenylendiamin). Der Körper, nach den oben beschriebenen Angaben dargestellt, destillierte bei ca. 300°/15 mm, ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und nicht löslich in heißem Wasser. In konz. Mineralsäuren ist er schwer löslich und gibt auch beim Verdünnen dieser Lösungen sehr schwer lösliche Abscheidungen. F. P. 91—92°.

3·697 mg Substanz: 0·2744 cm³ N₂ (734 mm, 22°).

0·0089 g „ ergeben, in 0·0927 g Kampfer vom F. P. 174° gelöst, eine Depression von 12°.

Ber. für C₂₂H₃₆N₂: *M* 328·3.

Gef.: *M* 320.

Ber.: N 8·53%.

Gef.: N 8·29%.

2 - *n* - Hepta-de-zy-l-benzimidazol (aus Stearinsäure und *o*-Phenylendiamin). Die Substanz wurde, wie oben beschrieben, dargestellt und destillierte bei zirka 310°/15 mm, sie ist leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in heißem Wasser. Auch in konz. Mineralsäuren ist sie schwer löslich und gibt beim Verdünnen mit Wasser schwer lösliche Abscheidungen. F. P. 90—91°.

4·012 mg Substanz: 0·2744 cm³ N₂ (734 mm, 23°).

0·0271 g „ ergeben, in 0·2294 g Kampfer vom F. P. 174° gelöst, eine Depression von 13°.

Ber. für C₂₄H₄₀N₂: *M* 356·3.

Gef.: *M* 363.

Ber.: N 7·86%.

Gef.: N 7·61%.

Benzimidazole aus Fettsäuren mit verzweigter Kette.

2-Isopropyl-benzimidazol (aus Isobuttersäure und *o*-Phenylendiamin). Die Darstellung erfolgte wie oben beschrieben. Die überschüssige Fettsäure wurde aus der benzolischen Lösung mit geglühter Pottasche entfernt, die filtrierte Lösung im Vakuum destilliert und das Destillat aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Es destillierte bei zirka 180°/15 mm, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, heißem Wasser und konz. Mineralsäure. Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich. F. P. 223—225°.

3·362 mg Substanz: 0·5292 cm³ N₂ (734 mm, 24°).

0·0213 g „ ergaben in 0·188 g Kampfer vom F. P. 174° eine Depression von 28°.

Ber. für C₁₀H₁₂N₂: *M* 160·1.

Gef.: *M* 162.

Ber.: N 17·50%.

Gef.: N 17·47%.

2 - M e t h y l p e n t y l - b e n z i m i d a z o l (aus 3-Methylpentansäure und *o*-Phenylendiamin). Die Substanz wurde, wie oben beschrieben, dargestellt; sie destillierte bei zirka $230^{\circ}/15\text{ mm}$, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther und heißem Wasser. In Mineralsäure ist sie löslich, die dabei gebildeten Salze sind in Wasser leicht löslich. F. P. 158—159°.

4·825 mg Substanz: 0·6566 cm^3 N_2 (734 mm, 24°).

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$: N 14·90%.

Gef.: N 15·11%.
