

## Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxyd II

von

Ch. Gränacher und P. Schaufelberger.

(I. IV. 22.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> hat der eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Stickstoffdioxydgas auf aliphatische Kohlenwasserstoffe, speziell Paraffin, unter bestimmten Bedingungen Säuregemische erhalten werden können, die sich einem Gemisch höherer Fettsäuren recht ähnlich verhalten.

Wir haben nun nachträglich noch versucht, aus diesem komplizierten Gemisch einige Säuren zu isolieren, um einerseits festzustellen, ob im Oxydationsprodukt Fettsäuren, die mit den natürlichen identisch sind, gefunden werden könnten, und um andererseits den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Produkt besser verfolgen zu können.

Ich will gleich zum voraus bemerken, dass es uns nicht gelungen ist, aus dem Gemisch Palmitin- oder Stearinsäure zu isolieren, und wir somit zu ähnlichen Resultaten wie *Bergmann*<sup>2)</sup> gelangt sind, der aus dem Oxydationsgemisch, das durch mehrwöchentliches Hindurchleiten von Luft durch erhitztes Paraffin erhalten wird, ebenfalls keine natürlichen Fettsäuren isolieren konnte. Dagegen ist es uns gelungen, eine höhere gesättigte Säure mit 22 Kohlenstoffatomen zu isolieren, die wohl ein Isomeres der Behensäure ist, und andererseits festzustellen, dass im Oxydationsgemisch auch beträchtliche Mengen von höheren Oxysäuren vorhanden sind.

### Experimenteller Teil.

Das untersuchte Säuregemisch war durch 30-stündiges Einleiten von Stickstoffdioxydgas in Tafelparaffin (Smp. 50—52°) bei 120—130° hergestellt worden, und bildete eine gelbliche Masse, die bei

---

<sup>1)</sup> *Ch. Gränacher*, *Helv.* **3**, 721 (1920).

<sup>2)</sup> *Z. ang. Ch.* **31**, 69, 115, 148 (1918).

Zimmertemperatur Butterkonsistenz besitzt. Wie früher schon gezeigt wurde<sup>1)</sup>, besteht das Oxydationsgemisch nicht ausschliesslich aus freien Säuren, sondern enthält auch beträchtliche Mengen anhydrische Verbindungen (Säure-anhydride, Lactone). Es wurde daher das ganze Oxydationsprodukt zunächst mehrere Stunden mit Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, die erhaltene Seifenlösung dann stark mit Wasser verdünnt, und letztere einige Zeit stehen gelassen, wobei die geringen Mengen Neutralstoffe (nicht oxydiertes Paraffin), die anfänglich emulgiert waren, sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelten und abgeschöpft werden konnten. Zur Entfernung der letzten Spuren von Paraffin wurde dann die bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisierte Lösung mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt, die abgeschiedenen Bariumsalze abgesaugt, getrocknet, und mehrere Stunden mit Äther extrahiert. Durch Lösen der nunmehr paraffinfreien Barytseife in verdünnter Salzsäure wurde ein Säuregemisch erhalten, das in der Wärme als ölige Schicht sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte, und beim Erkalten erstarrte.

Letzteres wurde im Vakuumexsiccator getrocknet, in absol. Alkohol gelöst, und die Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Salzsäuregas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert und das Estergemisch einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wobei vorerst folgende zwei Fraktionen aufgefangen wurden:

1. Fraktion 37—240° bei 23 mm Druck.
2. Fraktion 240—300° bei 23 mm Druck.

Die zweite Fraktion, die weitaus die Hauptmenge bildete, erstarrte beim Erkalten, und wurde daher zunächst untersucht.

Dieses feste Estergemisch ergab nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation aus schwach verdünntem Alkohol schöne weisse Blättchen, die den scharfen Smp. 40,5° besitzen.

Dieser reine Ester wurde nun wieder mit Kalilauge verseift, und die Säure durch Ansäuern der Seifenlösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure als rein weisser voluminöser Niederschlag abgeschieden. Aus wenig Alkohol zweimal umkrystallisiert, wurde das Produkt als weisse schuppenförmige Blättchen vom Smp. 59—60° erhalten.

Die Verbindung ist stickstofffrei, und addiert kein Brom, sie ist somit gesättigt.

<sup>1)</sup> Helv. 3, 733 (1920).

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Analysenresultate:

7,35 mgr Subst. gaben	20,98 mgr CO <sub>2</sub> und	8,11 mgr H <sub>2</sub> O
9,98 mgr Subst. gaben	28,38 mgr „ und	11,69 mgr „
C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> Ber.	C 77,65	H 12,94%
Gef. „	77,85; 77,56	„ 12,35; 13,10%

Infolge des Mangels an Substanz konnten wir keine analysenreinen Salze der Säure herstellen.

Die isolierte Säure ist wohl als ein Isomeres der Behensäure zu betrachten; indem sie tiefer schmilzt als die genannte Säure, die einen Smp. von 73° besitzt, ist anzunehmen, dass es eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette ist, woraus weiter auch gefolgert werden kann, dass das Paraffin in beträchtlicher Menge auch Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten enthalten muss.

Für die Untersuchung der niedriger siedenden Fraktionen, die bei diesem erstmaligen Versuch in zu geringen Mengen erhalten worden waren, gingen wir von einer neuen Menge Rohprodukte aus, das wir in etwas anderer Weise reinigten.

Die ganze oxydierte Masse wurde direkt in absol. Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und einige Tage stehen gelassen. Nach Abdunsten des Alkohols unterwarfen wir den Rückstand einer fraktionierten Destillation im Vakuum, wobei wir gut, wenn auch mit geringen Ausbeuten, die niedern Fraktionen erhielten:

1. Fraktion 90—135° (12 mm).
2. Fraktion 135—155° (12 mm).

Oberhalb dieser Temperatur begann der Kolbeninhalt sich zu schwärzen und zu zersetzen, wohl infolge geringer Mengen nitrirter Produkte, die noch im Estergemisch vorhanden waren.

#### Fraktion I.

Die Ester dieser Fraktion wurden mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbade verseift. Die entstandene Seife löste sich in Wasser klar. Die verdünnte Seifenlösung schied nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die freien Säuren als hellgelbes, an der Oberfläche der Flüssigkeit sich sammelndes Öl ab, das auch bei Zimmertemperatur nicht erstarrte. Das Säuregemisch wurde mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft, und das zurückbleibende Öl in der eben nötigen Menge Natronlauge aufgelöst. Die so erhaltene filtrierte, möglichst wenig überschüssiges

Alkali enthaltende Seifenlösung wurde nun mit einer konzentrierten Lithiumchloridlösung versetzt, so lange ein Niederschlag ausfiel. Das gefällte Lithiumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem dagegen schwer löslich. Letzteres wurde abgesaugt, auf Tonplatten abgepresst, und aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren gelang es, ein einheitliches krystallinisches Lithiumsalz zu isolieren, das, mehrere Stunden bei 120° getrocknet, folgende Analysenresultate ergab:

10,80 mgr Subst. gaben	26,27 mgr CO <sub>2</sub> und	10,11 mgr H <sub>2</sub> O
8,33 mgr Subst. gaben	20,47 mgr „ und	8,38 mgr „
29,08 mgr Subst. gaben	6,37 mgr Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> Li	Ber. C 67,2	H 10,8      Li 2,8%
	Gef. „ 67,07; 66,40	„ 10,48; 11,25 „ 2,76%

Aus den Analysenresultaten ergibt sich, dass das isolierte Salz das Lithiumsalz einer gesättigten Oxysäure mit 14 C-Atomen ist. Indem die freie Säure bei Zimmertemperatur flüssig ist, muss hier eine Naphtensäure oder eine Säure mit verzweigter C-Kette vorliegen.

### Fraktion II.

Die Fraktion II wurde in derselben Weise aufgearbeitet wie die erste Fraktion. Die freien Säuren sind ebenfalls flüssig, die Lithiumsalze in Alkohol etwas schwerer löslich.

Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation konnte ebenfalls ein einheitliches krystallinisches Salz isoliert werden, das folgende Werte ergab:

10,89 mgr Subst. gaben	27,06 mgr CO <sub>2</sub> und	10,34 mgr H <sub>2</sub> O
8,36 mgr Subst. gaben	20,76 mgr CO <sub>2</sub> und	8,76 mgr H <sub>2</sub> O
46,90 mgr Subst. gaben	10,5 mgr LiSO <sub>4</sub>	
C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>3</sub> Li	Ber. C 68,18	H 11,0      Li 2,6%
	Gef. „ 67,82; 67,77	„ 10,58 „ 2,82%

Auch hier liegt somit eine höhere Mono-oxysäure wohl derselben Art wie in Fraktion I vor.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.