

Über die Synthese verzweigt-kettiger Fettsäuren

Von Prof. Dr. A. Seher und Dr. R. Kühnast*

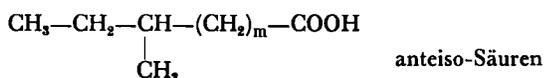
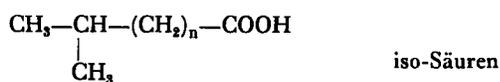
Aus der Bundesanstalt für Fettforschung, Münster (Westf.)

Es wird über Erfahrungen berichtet, die bei Versuchen zur Synthese von Fettsäuren mit Isopropyl- und Isobutyl-Endgruppe gesammelt wurden. Durch gas-chromatographische Reinheitsprüfungen konnten bei verschiedenen Synthesen Umlagerungen nachgewiesen werden, die zu unerwarteten Gemischen isomerer Verbindungen führten. Mit Hilfe der Kolbe-Elektrolyse von kurz-kettigen iso- bzw. anteiso-Säuren und Dicarbonsäure-halbestern gelang die Darstellung reiner Präparate.

The Synthesis of Branched Chain Fatty Acids

The experiences gathered during experiments on the synthesis of fatty acids with isopropyl- and isobutyl-end group are reported. The transformations occurring during different syntheses, which led to unexpected mixtures of isomeric compounds, could be detected by gas-chromatographic investigations on purity. With the help of Kolbe-electrolysis of short chain iso- and anteiso-acids and monoesters of dicarboxylic acids, purest samples could be prepared.

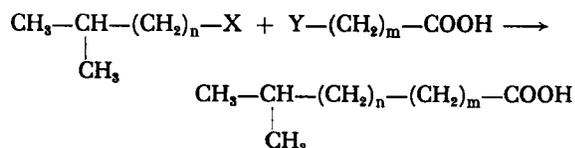
Für gas-chromatographische Untersuchungen¹ benötigen wir Fettsäure-methylester mit Isopropyl- und Isobutyl-Endgruppe, also iso- und anteiso-Säure-methylester nach der Bezeichnungsweise von A. W. Weitkamp²



Die einzusetzenden Verbindungen mußten vor allem frei von Isomeren und nicht flüchtigen Verunreinigungen sein. Über die Synthese verzweigt-kettiger Fettsäuren finden sich in der Literatur sehr zahlreiche Angaben³. Aussicht auf erfolgreiche Anwendung boten für unsere Untersuchungen jedoch nur solche Methoden, die außer einer Gewähr für die obigen Reinheitsforderungen auch den Aufbau homologer Reihen erlaubten.

Als einfachster Weg scheint sich die Kettenverlängerung der leicht erhältlichen kurz-kettigen iso- und anteiso-Säuren anzubieten. Bei der Malonester-Synthese wird jedoch mit wachsender Entfernung der Verzweigungsstelle von der Carboxyl-Gruppe die Zahl der Zwischenprodukte ungünstig groß.

Wesentlich verallgemeinerungsfähiger erschien daher die Kondensation eines substituierten, verzweigten Alkyls mit einer endständig substituierten Fettsäure:



* Dissertation Universität Münster 1965.

¹ A. Seher u. R. Kühnast, Fette · Seifen · Anstrichmittel, im Druck.

² J. Amer. chem. Soc. 67, 447 [1945].

³ s. H. P. Kaufmann, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 108.

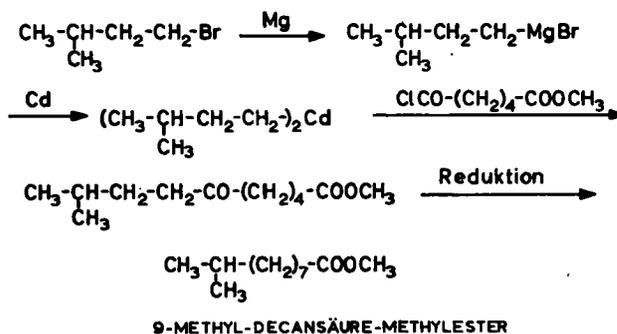
Sur la synthèse des acides gras ramifiés

On décrit des essais en vue de la synthèse d'acides gras à groupe terminal isopropylique et isobutylique. Par chromatographie gaz-liquide, on a pu décolorer des transpositions qui ont conduit à des mélanges inattendus de composés isomères. Des préparations extrêmement pures ont été réalisées à l'aide de l'électrolyse de Kolbe d'iso- ou d'anteisoacides courts et de semiesters d'acides dicarboxyliques.

О синтезе жирных кислот с разветвленной цепью.

В работе приводятся результаты опытов по синтезу жирных кислот с конечными изопропиловыми и изобутиловыми группировками. С помощью газохроматографического контроля чистоты различных продуктов синтеза были установлены перегруппировки, приводившие к неожиданным смесям изомерных соединений. С помощью электролиза короткоцепных изо- или антиизокислот и полуэфиров дикарбоновых кислот по Кольбе были получены очень чистые препараты.

Durch Variation von m und n kann jede gewünschte Kettenlänge aufgebaut werden. Auf diesem Prinzip beruhende Synthesen sind in zahlreichen Abwandlungen in der Literatur beschrieben worden⁴. Prüft man jedoch die danach erhaltenen Verbindungen gas-chromatographisch, so stößt man auf unerwartete Isomere. Als Beispiel sei die folgende, für äußerst schonend und übersichtlich gehaltene Synthese erwähnt:



Obwohl sämtliche Ausgangs-Materialien gas-chromatographisch rein waren, bestand das Endprodukt aus zwei isomeren C₁₁-Estern (Abb. 1).

Durch quantitative Auswertung des Fraktogramms ergab sich der Anteil an dem unerwarteten Nebenprodukt zu 43%. Die fragliche Verbindung konnte als 7,8-Dimethyl-nonansäure erkannt werden. Eine solche Säure kann nur in der ersten oder zweiten Stufe der Synthese entstehen. Nach H. Meerwein⁵ erfolgt bei der Umsetzung des Halogen-Atoms zunächst die Bildung eines

⁴ Ch. R. Fordyce u. J. R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 55, 3368 [1933]; M. A. Spielman, J. biol. Chemistry 106, 87 [1934]; G. A. Schmidt u. D. A. Shirley, J. Amer. chem. Soc. 71, 3804 [1949]; J. Cason u. F. S. Prout, J. Amer. chem. Soc. 66, 46 [1944] u. F. S. Prout, J. Cason u. A. W. Ingessoll, J. Amer. chem. Soc. 70, 298 [1948].

⁵ Liebigs Ann. Chem. 453, 16 [1927].

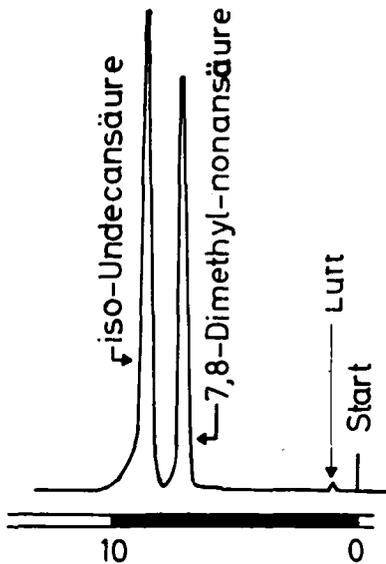
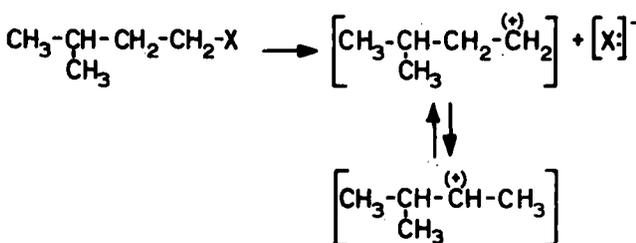


Abb. 1. Gas-Chromatogramm der synthetischen 9-Methyl-decansäure (iso-Undecansäure) mit Nebenprodukt

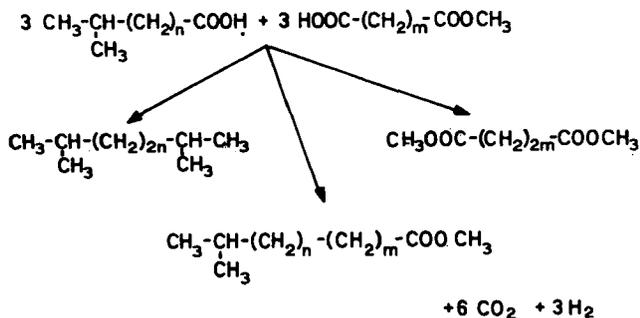
Carbonium-Ions, in welchem ein Proton leicht umgelagert werden kann:



Durch diese Tautomerie des Carbonium-Ions wird der Verknüpfungspunkt für die Umsetzung mit dem Halbesterechlorid um ein C-Atom verschoben, wodurch die unerwünschte, isomere 7,8-Dimethyl-nonansäure präformiert wird. Das Ergebnis der Synthese läßt erkennen, daß ein echtes Tautomerie-Gleichgewicht vorliegt, wie es der eine von uns bereits früher studierte⁶.

Bei weiteren Untersuchungen ergab es sich, daß Umlagerungen stets dann möglich sind, wenn in dem verzweigten Molekülteil als reaktionsfähiger Substituent eine Hydroxyl- oder Halogen-Funktion enthalten ist. Daher mußte nach einem anderen verallgemeinerungsfähigen Prinzip gesucht werden.

Als zuverlässig erwies sich die von W. Fuchs und E. Dickersbach-Baronetzky⁷ zum Aufbau von Wachsäuren studierte anodische Synthese⁸. Setzt man das Gemisch aus einer Monocarbonsäure und einem Dicar-



⁶ A. Seher, Arch. Pharmaz. 284, 371 [1951].

⁷ Fette · Seifen · Anstrichmittel 57, 675 [1955].

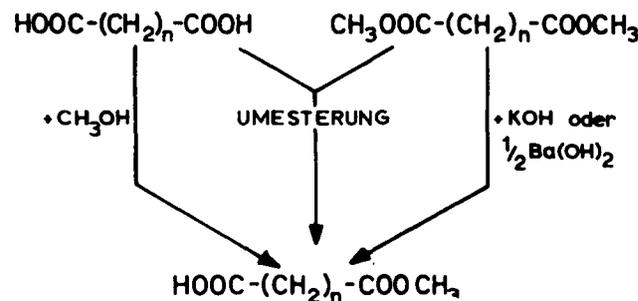
⁸ H. Kolbe, Liebigs Ann. Chem. 69, 257 [1849].

bonsäure-Halbestere einer Elektrolyse aus, so erhält man nach vorstehendem Schema drei Reaktionsprodukte.

Die gesuchte, in der Kette verlängerte iso-Säure ist demnach nur durch den leicht abzutrennenden Kohlenwasserstoff und die sehr viel schwerer flüchtige langkettige Dicarbonsäure aus den beiden unimolekularen Umsetzungen verunreinigt. Durch Umsetzung von n-Monocarbonsäuren mit methylsubstituierten Dicarbonsäure-Halbestern synthetisierten K. Kimura und A. Tanaka⁹ Säuren mit Methylverzweigung nahe der Carboxyl-Gruppe. Für unsere Untersuchungen benutzten wir kurzkettige iso- bzw. anteiso-Säuren, die mit geradkettigen Dicarbonsäure-Halbestern verlängert wurden.

Besondere Sorgfalt war bei der Gewinnung der Dicarbonsäure-Halbestere erforderlich. Zu ihrer Darstellung sind drei Möglichkeiten gegeben:

1. Veresterung der Dicarbonsäure mit der für den Halbestere berechneten Menge Methylalkohol,
2. Verseifung des Dimethylesters mit der berechneten Menge Alkali,
3. Umesterung von 1 Mol Diester mit 1 Mol Dicarbonsäure.



Alle drei Umsetzungen führen zu Gleichgewichtsmischungen, die sehr sorgfältig destillativ getrennt werden müssen. Vor allen Dingen ist der bei der Destillation zuerst übergehende Diester restlos zu entfernen, da gerade dieser später zu Störungen Anlaß gibt. Wiederholte Destillationen sind erforderlich, da das Gemisch hierbei auf Temperaturen gebracht wird, bei denen Umesterungen zwischen den drei Gleichgewichts-Partnern stattfinden, die zusätzlich die Zusammensetzung in der Blase verändern. Die Halbestere-Destillate wurden vor der Weiterverarbeitung stets gas-chromatographisch auf Reinheit geprüft. Bei Einhaltung dieser Kautelen wurden aus der Elektrolyse verzweigte Carbonsäureester erhalten, die frei von Isomeren und anderen Ver-

Tabelle 1

Reihe der dargestellten iso-Fettsäuren

verzweigt-kettige Monocarbonsäure	Halbestere der Dicarbonsäure	Produkt	C-Zahl
iso-Valeriansäure	Adipinsäure	iso-Pelargonsäure	9
iso-Caprinsäure	Adipinsäure	iso-Caprinsäure	10
iso-Valeriansäure	Korksäure	iso-Undecansäure	11
iso-Caprinsäure	Korksäure	iso-Laurinsäure	12
iso-Valeriansäure	Sebazinsäure	iso-Tridecansäure	13
iso-Caprinsäure	Sebazinsäure	iso-Myristinsäure	14
iso-Valeriansäure	Dodecandisäure	iso-Pentadecansäure	15
iso-Caprinsäure	Dodecandisäure	iso-Palmitinsäure	16
iso-Caprinsäure	Sebazinsäure	iso-Stearinsäure	18

⁹ Chem. pharm. Bull. [Tokyo] 6, 9 [1958].

unreinigungen waren, so daß diese Produkte für quantitative GLC-Untersuchungen als Testsubstanzen eingesetzt werden konnten.

In den Tab. 1 und 2 sind die insgesamt dargestellten iso- und anteiso-Säuren zusammen mit den Ausgangs-Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 2
Reihe der dargestellten anteiso-Fettsäuren

verzweigt-kettige Mono-carbonsäure	Halbester der Dicarbonsäure	Produkt	C-Zahl
anteiso-Valeriansäure	Adipinsäure	anteiso-Pelargonsäure	9
anteiso-Caprinsäure	Adipinsäure	anteiso-Caprinsäure	10
anteiso-Valeriansäure	Korksäure	anteiso-Undecansäure	11
anteiso-Caprinsäure	Korksäure	anteiso-Laurinsäure	12
anteiso-Valeriansäure	Sebazinsäure	anteiso-Tridecansäure	13
anteiso-Caprinsäure	Sebazinsäure	anteiso-Myristinsäure	14
anteiso-Valeriansäure	Dodecandisäure	anteiso-Pentadecansäure	15
anteiso-Caprinsäure	Dodecandisäure	anteiso-Palmitinsäure	16

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Versuchsteil

1. Allgemeine Angaben zur Elektrolyse

Es wurde ein Elektrolysier-Gefäß nach H. A. Offe¹⁰ verwendet.

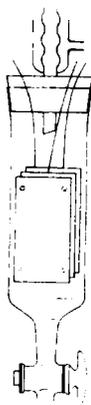


Abb. 2. Elektrolysier-Gefäß

Die Gesamt-Apparatur besteht aus obigem Gefäß, einem Rückfluß-Kühler und dem Elektroden-Aggregat. Letzteres wird aus einer Platin-Anode von 0,03 · 5 · 7 cm und zwei parallel dazu angeordneten V₂A-Kathoden von 0,1 · 5 · 8 cm gebildet. Der Elektroden-Abstand betrug 0,5 cm. Die Zuführungen waren aus dem Elektroden-Material hergestellt. Der Abflaßhahn am Boden des Reaktions-Gefäßes diente zur Entnahme von Proben, um das Fortschreiten der Umsetzung kontinuierlich verfolgen zu können.

¹⁰ Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. 8, S. 599.

In allen Fällen wurde das Gemisch von Dicarbonsäuremonomethylester und Monocarbonsäure in methylalkoholischer Lösung, der etwas metallisches Natrium zugesetzt war, bei einer Stromdichte zwischen 0,07 und 0,13 Amp./cm² zur Elektrolyse gebracht. An den Elektroden wird das Reaktionsgemisch durch die Stromwärme im Sieden gehalten. Lediglich der Umsatz von Decandicarbonsäure-monomethylester erforderte eine zusätzliche Beheizung des Reaktionsgefäßes, die von außen mit Heizschnüren vorgenommen wurde.

Der Fortgang der Elektrolyse konnte stündlich durch Titration kleiner Proben mit 0,1 n Natronlauge am Rückgang der sauren Reaktion verfolgt werden. Nach Beendigung der Elektrolyse säuerte man mit Schwefelsäure an, verdampfte das Methanol im Wasserstrahl-Vakuum und löste den erkalteten Rückstand in Äther, um ihn mit Wasser salzfrei waschen zu können. Die getrockneten neutralen Ätherauszüge wurden im Vakuum eingedampft und das zurückbleibende Gemisch über eine Ringspaltsäule nach Jantzen fraktioniert, deren Trennleistung der Wirksamkeit von 20 theoretischen Böden entsprach. Die erste Fraktion enthielt den Kohlenwasserstoff, die zweite den gesuchten verzweigt-kettigen Ester. Die hochmolekularen Dicarbonsäure-ester bleiben im Rückstand.

Als Ausgangssubstanzen dienten

iso-Valeriansäure,

iso-Caprinsäure,

2-Methyl-buttersäure (anteiso-Valeriansäure) und

3-Methyl-pentansäure (anteiso-Caprinsäure).

Letztere wurde nach der Vorschrift von J. Munch-Petersen¹¹ hergestellt.

2. Darstellung der Dicarbonsäure-monomethylester

Die Synthese der Dicarbonsäure-Halbester mit Ausnahme des Decandicarbonsäure-monomethylesters erfolgte einheitlich nach dem folgenden für Adipinsäure-monomethylester beschriebenen Verfahren.

Adipinsäure-monomethylester

292 g (2 Mol) reinste Adipinsäure, 210 g (1,2 Mol) reiner Adipinsäure-dimethylester und 50 ml konz. Salzsäure wurden im Ölbad 2 Std. auf 140° C erwärmt. Danach senkte man die Badtemperatur auf 120° C und setzte 64 g (2 Mol) Methylalkohol zu. Anschließend wurde wieder auf 140° C erwärmt und nochmals 2 Std. gekocht. Nunmehr ließ man das Ölbad auf 75° C abkühlen und entfernte im Wasserstrahl-Vakuum zuerst das überschüssige Methanol und anschließend das Reaktionswasser. Der Rückstand wurde bei 1 Torr fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von Dimethylester ging bei 131° C der Monoester über.

Ausbeute: 210 g (41 % d. Th.)

Durch erneute Umsetzung der im Kolben zurückbleibenden Dicarbonsäure mit dem im Vorlauf erhaltenen Diester konnten weiter 100 g an Monomethylester gewonnen werden.

Korksäure-monomethylester

435 g (2,5 Mol) Dicarbonsäure, 303 g (1,5 Mol) Diester und 80 g (2,5 Mol) Methanol wurden wie oben zur Reaktion gebracht.

Ausbeute an Monoester: 450 g (60 % d. Th.), Sdp. _{1 Torr} = 149° bis 150° C

Sebazinsäure-monomethylester

404 g (2 Mol) Dicarbonsäure, 276 g (1,2 Mol) Diester und 64 g (2 Mol) Methanol wurden umgeestert.

Ausbeute an Monoester: 370 g (54,5 % d. Th.), Sdp. _{2,0} = 175° C

Decandicarbonsäure-monomethylester

89 g (0,345 Mol) Dimethylester wurden in 470 ml Methanol gelöst, mit 250 ml einer 1,38 n-Bariumhydroxid-Lösung ver-

¹¹ Org. Syntheses 41, 60 [1961].

setzt und geschüttelt bis die Mischung neutral reagierte. Das gebildete Bariumsalz wurde abgesaugt und 3mal mit 500 ml Methanol geschüttelt. Das abfiltrierte, gewaschene Bariumsalz zersetzte man vorsichtig mit verd. Salzsäure, löste in Äther und trocknete. Zwecks weiterer Reinigung wurde der Halbester destilliert.

Sdp. _{0,5} = 160° bis 161° C. Die Ausbeute betrug 73.3 g (83 % d. Th.)

3. Darstellung der iso-Fettsäure-methylester

Die Synthese erfolgte durch elektrolitische Kondensation der kurzkettigen iso-Säuren mit Dicarbonsäure-Halbestern in der auf S. 659 beschriebenen Apparatur.

iso-Pelargonsäure-methylester (7-Methyl-octansäure-1-methylester)

32.5 g (0.31 Mol) iso-Valeriansäure, 50 g (0.32 Mol) Adipinsäure-monomethylester und 4.7 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 140 Min. bei 6 bis 7 Amp.

Ausbeute: 11.5 g (67 % d. Th.), Sdp. ₁₅ = 86° bis 87° C

iso-Caprinsäure-methylester (8-Methyl-nonansäure-1-methylester)

91 g (0.785 Mol) iso-Caprinsäure, 128 g (0.91 Mol) Adipinsäure-monomethylester und 11.5 g Natrium wurden in 120 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 150 Min. bei 7 bis 9 Amp.

Ausbeute: 29 g (60 % d. Th.), Sdp. ₁₂ = 94° bis 95° C

iso-Undecansäure-methylester (9-Methyl-decansäure-1-methylester)

25.5 g (0.25 Mol) iso-Valeriansäure, 52.5 g (0.28 Mol) Korksäure-monomethylester und 2.9 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 120 Min. bei 7 Amp.

Ausbeute: 10.0 g (66 % d. Th.), Sdp. ₁₄ = 130° bis 131° C

iso-Laurinsäure-methylester (10-Methyl-undecansäure-1-methylester)

23.2 g (0.2 Mol) iso-Caprinsäure, 41.5 g (0.22 Mol) Korksäure-monomethylester und 1.2 g Natrium wurden in 250 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 130 Min. bei 7 bis 8 Amp.

Ausbeute: 7.9 g (55 % d. Th.), Sdp. ₁₂ = 140° bis 141° C

iso-Tridecansäure-methylester (11-Methyl-dodecansäure-1-methylester)

35.6 g (0.35 Mol) iso-Valeriansäure, 85 g (0.37 Mol) Sebazinsäure-monomethylester und 4.0 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 3 Std. bei 6.5 bis 7 Amp.

Ausbeute: 12.0 g (45.5 % d. Th.), Sdp. ₅ = 135° bis 136° C

iso-Myristinsäure-methylester (12-Methyl-tridecansäure-1-methylester)

23.2 g (0.2 Mol) iso-Caprinsäure, 51 g (0.22 Mol) Sebazinsäure-monomethylester und 1.2 g Natrium wurden in 250 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 140 Min. bei 6.5 Amp.

Ausbeute: 9.2 g (57 % d. Th.), Sdp. ₅ = 144° bis 145° C

iso-Pentadecansäure-methylester (13-Methyl-tetradecansäure-1-methylester)

28.2 g (0.28 Mol) iso-Valeriansäure, 73.0 g (0.3 Mol) Decandicarbonsäure-monomethylester und 3.2 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 4 Std. bei 6 Amp.

Ausbeute: 9.5 g (40 % d. Th.), Sdp. _{1,0} = 118° bis 119° C

iso-Palmitinsäure-methylester (14-Methyl-pentadecansäure-1-methylester)

41 g (0.35 Mol) iso-Caprinsäure, 90 g (0.37 Mol) Decandicarbonsäure-monomethylester und 4.0 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 120 Min. bei 7 bis 8 Amp.

Ausbeute: 11.5 g (36.6 % d. Th.), Sdp. _{0,4} = 116° bis 117° C

iso-Stearinsäure-methylester (16-Methyl-heptadecansäure-1-methylester)

20 g (0.116 Mol) iso-Caprinsäure (durch Verseifung des Methylesters gewonnen), 46 g (0.2 Mol) Sebazinsäure-monomethylester und 2.6 g Natrium wurden in 150 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 110 Min. bei 5 bis 6 Amp.

Ausbeute: 3.1 g (27 % d. Th.), Sdp. _{2,0} = 168° bis 169° C

4. Darstellung der anteiso-Säure-methylester

Die Synthese erfolgte entsprechend den Vorstehenden.

anteiso-Pelargonsäure-methylester (6-Methyl-octansäure-1-methylester)

25 g (0.255 Mol) 2-Methyl-buttersäure, 41 g (0.28 Mol) Adipinsäure-monomethylester und 2.9 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 130 Min. bei 6 bis 7 Amp.

Ausbeute: 9.2 g (61.5 % d. Th.), Sdp. ₁₂ = 100° bis 101° C

anteiso-Caprinsäure-methylester (7-Methyl-nonansäure-1-methylester)

34.9 g (0.3 Mol) 3-Methyl-pentansäure, 53 g (0.33 Mol) Adipinsäure-monomethylester und 3.8 g Natrium wurden in 220 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 135 Min. bei 6 bis 7 Amp.

Ausbeute: 12.5 g (67 % d. Th.), Sdp. ₁₃ = 120° bis 121° C

anteiso-Undecansäure-methylester (8-Methyl-decansäure-1-methylester)

34.6 g (0.34 Mol) 2-Methyl-buttersäure, 71.5 g (3.8 Mol) Korksäure-monomethylester und 3.9 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 140 Min. bei 6.5 bis 7.5 Amp.

Ausbeute: 15.4 g (67 % d. Th.), Sdp. ₁₅ = 128° bis 129° C

anteiso-Laurinsäure-methylester (9-Methyl-undecansäure-1-methylester)

29 g (0.25 Mol) 3-Methyl-pentansäure, 52.5 g (0.28 Mol) Korksäure-monomethylester und 2.9 g Natrium wurden in 200 ml Methanol gelöst und elektrolysiert. Reaktionsdauer: 135 Min. bei 6 bis 7 Amp.

Ausbeute: 9.4 g (53 % d. Th.), Sdp. ₁₀ = 134° bis 135° C

anteiso-Tridecansäure-methylester (10-Methyl-dodecansäure-1-methylester)

40.5 g (0.4 Mol) 2-Methyl-buttersäure, 101 g (0.43 Mol) Sebazinsäure-monomethylester und 4.6 g Natrium wurden in 210 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 150 Min. bei 7 bis 8 Amp.

Ausbeute: 14.6 g (47 % d. Th.), Sdp. _{5,0} = 131° bis 132° C

anteiso-Myristinsäure-methylester (11-Methyl-tridecansäure-1-methylester)

38.2 g (0.33 Mol) 3-Methyl-pentansäure, 80.5 g (0.35 Mol) Sebazinsäure-monomethylester und 3.8 g Natrium wurden in 220 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 140 Min. bei 6.5 bis 8.5 Amp.

Ausbeute: 13.8 g (52 % d. Th.), Sdp. _{6,0} = 140° bis 141° C

anteiso-Pentadecansäure-methylester (12-Methyl-tetradecansäure-1-methylester)

43 g (0.42 Mol) 2-Methyl-buttersäure, 110 g (0.45 Mol) Decandicarbonsäure-monomethylester und 4.8 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 180 Min. bei 8 bis 9 Amp.

Ausbeute: 13.6 g (38 % d. Th.), Sdp. $1.5 = 123^{\circ}$ bis 124.5° C

anteiso-Palmitinsäure-methylester (12-Methyl-pentadecansäure-1-methylester)

47.5 g (0.41 Mol) 3-Methyl-pentansäure, 107 g (0.44 Mol) Decandicarbonsäure-monomethylester und 4.7 g Natrium wurden in 200 ml Methanol elektrolysiert. Reaktionsdauer: 190 Min. bei 8 bis 9 Amp.

Ausbeute: 13 g (35 % d. Th.), Sdp. $0.6 = 125^{\circ}$ bis 126° C

Über die Elaidinierung von Ölsäure mit Hilfe von amorphem Selen

Von Prof. Dr. G. Rankoff und Dr. D. Rankoff

Aus dem Institut für organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

Im Gegensatz zu I. O. Fitzpatrick und M. Orchin wurde festgestellt, daß amorphes Selen elaidinierend auf Ölsäure wirkt. Amorphes Selen, als Katalysator bei der Elaidinierung von reiner Ölsäure angewendet, führt zur Bildung von 75 bis 80 % trans-Isomeren (IR-spektroskopisch festgestellt).

The Elaidinisation of Oleic Acid with the Help of Amorphous Selenium

Contrarily to I. O. Fitzpatrick and M. Orchin it was established, that amorphous selenium has an elaidinising effect on oleic acid. Amorphous selenium, when employed as catalyst for elaidinisation of pure oleic acid, leads to the formation of 75 to 80 % trans-isomers (IR-spectrographically confirmed).

Die N. V. D. Research Centrale¹ hat eine Methode der Elaidinierung von Fetten und Fettsäuren durch Erwärmen auf 140° bis 240° C in Gegenwart von 0.1 bis 1 % Selen oder Tellur oder einem Gemisch der beiden Elemente, ihren Verbindungen usw., innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. bis 30 Std., patentieren lassen.

In dieser Arbeit sowie im Patent des Erfinders S. H. Bertram² wird darauf hingewiesen, daß bei der Elaidinierung reiner Ölsäure mit Selen das erhaltene Produkt 64 bis 68 % Elaidinsäure, die nicht isoliert worden ist, aufweist. Ihre Menge wurde aus der Jod-Gleichgewichtskonstanten³ des elaidinierten Produktes entnommen. Somit hat S. H. Bertram die Feststellung⁴ von H. N. Griffiths und T. P. Hilditch, nämlich daß die Elaidinierung ein Gleichgewichtsprozeß ist, durch folgendes Schema dargestellt:

$3 \text{ Ölsäure} + x \text{ Se} \rightleftharpoons 2 \text{ Elaidinsäure} + 1 \text{ Ölsäure} + x \text{ Se}$
bestätigt.

Der eine von uns⁵ bewies nach Überprüfung der Versuche von S. H. Bertram, daß Tellur und seine Verbindungen nicht elaidinierend wirken, dagegen bestätigte er die elaidinierende Wirkung von Selen. Des weiteren stellte G. Rankoff fest, daß die elaidinierende Wirkung nicht auf Selenverbindungen, sondern auf das unter den Reaktionsbedingungen sich bildende elementare Selen zurückzuführen ist. I. O. Fitzpatrick und M. Orchin⁶ ha-

Sur l'élaïdisation de l'acide oléique à l'aide du sélénium amorphe

Contrairement à Fitzpatrick et Orchin, il a été établi que le sélénium amorphe agit sur l'acide oléique d'une manière élaïdisante. Le sélénium amorphe, employé comme catalyseur dans l'élaïdisation de l'acide oléique pur, conduit à la formation de 75 à 80 % d'isomères-trans.

Об элаидировании олеиновой кислоты с помощью аморфного селена.

В противоположность к сообщению Фицпатрика и Орчина устанавливается, что аморфный селен элаидирующий действует на олеиновую кислоту. Применение аморфного селена как катализатора при элаидировании чистой олеиновой кислоты приводит к образованию трансизомеров в количестве 75-80 %, устанавливаемое инфракрасной спектроскопией.

ben 1957 die elaidinierende Wirkung folgender Selen-Qualitäten auf Ölsäure untersucht: schwarzes kristallinisches Selen, spezielles hochgereinigtes amorphes Selen und von denselben Autoren durch Schmelzen im Stickstoffstrom aus schwarzem kristallinischem Selen und Ausgießen der Schmelze in Wasser gewonnenes amorphes Selen.

Bei Versuchen mit schwarzem kristallinischem Selen stellten die Verfasser seine elaidinierende Wirkung fest, wobei die maximale Elaidinsäure-Menge (bei einer Temperatur von 200° C, 0.2 % Selen und einer Erwärmdauer von 45 bis 95 Min.) 67 % nicht übersteigt (bestimmt durch Mikromodifikation von Cc 12—41 AOCS Official and Tentative Methods Titre Test oder Freezing-Point-Method).

Versuche der Autoren mit hochgereinigtem amorphem Selen und mit aus kristallinischem Selen gewonnenem amorphem Selen sollen aber das amorphe Selen als einen fast gänzlich nichtaktiven Elaidinierungs-Katalysator gezeigt haben.

Im Zusammenhang mit den Feststellungen von I. O. Fitzpatrick und M. Orchin wiederholten wir deren Versuche mit hochgereinigtem amorphem Selen der Firma Emery Industries, Inc.^{*}, sowie mit amorphem Selen, das wir nach dem Verfahren von I. O. Fitzpatrick und M. Orchin aus schwarzem kristallinischem Selen erhalten haben. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Selenarten zeigte sie als amorph.^{**}

Unsere Versuche über die Elaidinierung reiner Ölsäure ($JZ = 90.1$ und $n_D^{20} = 1.4596$, hergestellt nach L. I. Ru-

¹ FP. 794 529 vom 2. 9. 1935; Niederl. Prior. vom 7. 9. 1934.

² Ole, Fette, Wachs, Seife, Kosmet. 7, 1 [1938]; Chem. Weekbl. 33, 3 [1936].

³ D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Springer-Verlag, Berlin 1933, 7. Aufl., S. 768.

⁴ J. chem. Soc. [London] 1932, 2315.

⁵ G. Rankoff, Jahrbuch der Univ. Sofia; physiko-mathematische Fakultät, Bd. XXXVIII, B. 2, Chemie, 133, 1940/1941.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 79, 4765 [1957].

* Wir danken der Firma Emery Industries, Inc., für die uns zugesandte Probe hochgereinigten amorphen Selen.

** Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Herrn B. Puneff durchgeführt, wofür wir ihm auch hier unseren Dank aussprechen.