

**473. H. P. Kaufmann und H. E. Mestern: Zur Herstellung von ungesättigten Fettsäuren durch Entbromierung ihrer Brom-Additionsprodukte (Studien auf dem Fettgebiet, XXXII. Mitteil.).**

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]  
(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

Die Isolierung ungesättigter Fettsäuren aus Gemischen läßt sich in vielen Fällen durch Anlagerung von Brom, Abscheidung der Brom-Additionsprodukte und ihre Entbromierung durchführen. Nur auf diesem Wege können z. B. Linolsäure und Linolensäure hergestellt werden. Zur Entbromierung gebromter Fettsäuren verwendete man bisher naszierenden Wasserstoff, aus Zink und Eisessig, methylalkoholischer Salzsäure usw. erzeugt<sup>1)</sup>. In letzter Zeit hat Kimura<sup>2)</sup> die Verwendung eines 5-*n*. schwefelsauren Methanols vorgeschlagen, da die Herstellung der in Methanol gelösten Salzsäure umständlicher und ihre Konzentration infolge Verflüchtigung der Salzsäure veränderlich ist.

Mit der Bromierung und Entbromierung der Fettsäuren ist die Frage ihrer Isomerieverhältnisse auf das engste verknüpft. Die auf diese Weise gewonnenen „künstlichen“ Säuren können sich von den natürlichen Fettsäuren unterscheiden, die keinerlei chemischen Umwandlungen unterzogen wurden. Leider sind höher ungesättigte native Fettsäuren nur selten faßbar. Je labiler sie aber infolge von Isomerisierungen sind, desto wichtiger wird ihre Isolierung in natürlicher Form. Besonders lebhaft sind diese Fragen bei der Linolensäure diskutiert worden. Zwar berichtete Erdmann<sup>3)</sup> über die Gewinnung einer nativen Linolensäure durch Fraktionierung der Zinksalze der Fettsäuren des Leinöls, deren Hexabromid-Zahl der Theorie entsprach. Kaufmann und Keller<sup>4)</sup> jedoch konnten die Angaben von Erdmann ebensowenig bestätigen wie Coffey<sup>5)</sup> und Agde<sup>6)</sup>. Daher mußte z. B. die Addition von Rhodan an Linolensäure indirekt bestimmt werden, und zwar unter Verwendung eines Gemisches nativer Linol- und Linolensäure<sup>7)</sup>.

Die obengenannten Entbromierungsmethoden führen zum größten Teil zu gleichzeitiger Veresterung, so daß eine nachträgliche Verseifung zur Isolierung der Fettsäuren notwendig ist. Vom Beginn der Bromierung an bringt jede chemische Umsetzung, vielleicht sogar die Destillation, die Gefahr von Isomerisierung mit sich. Daher haben wir versucht, letztere wenigstens bei der Entbromierung dadurch zu verringern, daß wir sie in organischen Lösungsmitteln basischer Natur — Pyridin, Chinolin, Anilin, Piperidin usw. — durchführten. Damit wurde die Carboxylgruppe blockiert, und bei völliger Reinheit des Ausgangsmaterials und der verwandten Reagenzien konnte sofort die entbromte Säure, ohne Notwendigkeit der nachträglichen Reinigung durch Destillation, isoliert werden.

Die Methode wird derart durchgeführt, daß die völlig reinen Bromide in Pyridin-Lösung mit Zink (beide gleichfalls analysenrein) unter Durchleiten eines indifferenten Gases am Rückflußkühler eine Stde. erhitzt werden.

<sup>1)</sup> Rollet, Ztschr. physiol. Chem. **63**, 410 [1909]; vergl. auch Erdmann, Bedford u. Raspe, B. **42**, 1324, 1334 [1909].

<sup>2)</sup> Fettchem. Umschau **4**, 78 [1935].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **74**, 179 [1911].

<sup>4)</sup> Ztschr. Angew. Chem. **42**, 74 [1929].

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 1152, 1306, 1408 [1921].

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. **112**, 37 [1926].

<sup>7)</sup> H. P. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet (Verlag Chemie 1935), S. 123ff.

Dabei bildet sich aus Zinkbromid und Pyridin die bekannte Komplexverbindung der Zusammensetzung  $ZnBr_2 \cdot 2 C_5H_5N$ . In Piperidin dauert die Entbromierung etwas länger. Zur Beseitigung des organischen Lösungsmittels führt man die Lösung in einen mit verd. Salzsäure beschickten Schütteltrichter über, zieht sie mit Äther aus und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat, Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels bleiben die gesuchten Säuren in reiner Form zurück. Statt Äther kann man das niedriger siedende und leichter zu entfernende Pentan nehmen. Die Ausbeuten sind gut.

Elaidinsäure aus Elaidinsäure-dibromid: Angewandt 10 g reinstes Dibromid und 20 ccm Pyridin. Ausbeute 6.5 g Elaidinsäure der J.-Z. 89.5 (ber. 89.9).

Linolsäure aus Tetrabrom-stearinsäure: 10 g reinstes Tetrabromid und 20 ccm Pyridin, 1 Stde. am Schliffkühler im Wasserstoffstrom auf Siedetemperatur erhitzt, lieferten 4.5 g Linolsäure der J.-Z. 181.0 (ber. 181.1).

Linolensäure aus Hexabrom-stearinsäure: 10 g reinstes Hexabromid und 30 g Pyridin, in gleicher Weise behandelt, ergaben 7.6 g Linolensäure der J.-Z. 269 (ber. 273.7).

Tiglinsäure aus Dibrom-tiglinsäure: 5 g Dibrom-tiglinsäure und 10 ccm Pyridin lieferten 1.85 g Tiglinsäure der J.-Z. 251.5 (ber. 253.8).

Die Konstanten der so hergestellten Fettsäuren unterscheiden sich nicht von denjenigen, die man nach den bisher üblichen Entbromierungsverfahren erhält, jedoch kann diese „Pyridin-Zink-Methode“ wegen ihrer Einfachheit empfohlen werden.

#### 474. H. P. Kaufmann: Über die Einführung von Silicium in Fette.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. chem. Technologie d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1936.)

Unter diesem Titel erschien in Heft 9 der Berichte eine Abhandlung von G. Klein und H. Nienburg<sup>1)</sup>. Einleitend wird mitgeteilt, daß die von mir im Rahmen meiner arzneimittelsynthetischen Versuche kürzlich veröffentlichte Arbeit „Synthese lipoidlöslicher Siliciumverbindungen“<sup>2)</sup> der Anlaß sei, „den chemischen Teil einer mit ähnlichen Zielen vor einem Jahr begonnenen Untersuchung“ mitzuteilen. Demgegenüber sei mir der Hinweis gestattet, daß ich den Gedanken der Synthese gegen Hydrolyse beständiger und infolge ihrer Lipoidlöslichkeit günstige Resorptionsbedingungen aufweisender Siliciumverbindungen bereits vor geraumer Zeit offenbart habe<sup>3)</sup>.

Klein und Nienburg stellten sich die Aufgabe, „Silicium in Fette einzuführen“. Zu diesem Zweck werden freie Hydroxylgruppen von Mono- oder Diglyceriden mit Kieselsäure nach dem Verfahren von Knorr und Weyland<sup>4)</sup> verestert. In diesem Zusammenhang wird betont, daß die natürlichen Fette als Triglyceride nicht verwandt werden können. Ich bezeichne aber Mono- und Diglyceride ebensowenig als „Fette“ wie die von mir benützten Ester von Oxy-fettsäuren mit einwertigen Alkoholen. Charakteristisch für ein Fett ist eben das Triglycerid. Der erstmals beschrittene Weg des Verschlusses der Hydroxylgruppen von Oxy-säuren (unter Bildung von „Silicyl-Verbindungen“) ist zwar von mir bisher nur bei einfachen Estern beschrieben worden (z. B. Ricinolsäure-äthylester), eröffnet aber die Möglichkeit, das Silicium tatsächlich „in Fette einzuführen“. Darüber wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

<sup>1)</sup> B. 69, 2066 [1936].

<sup>2)</sup> Klin. Wechschr. 14, 1420 [1936].

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 528988 v. 16. 11. 1928; vergl. auch das Referat C. 1981 I, 2933 des entspr. österreich. Patentes.

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 285285.