

HANS PAUL KAUFMANN und DIETRICH B. SPANNUTH

Die Darstellung höherer Fettaldehyde¹⁾

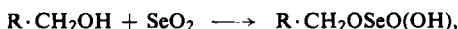
Aus dem Deutschen Institut für Fettforschung, Münster (Westf.)

(Eingegangen am 27. Juni 1958)

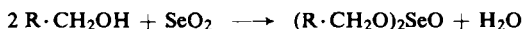
Aus Fettalkoholen und Selendioxyd werden selenigsaurer Ester hergestellt, aus denen durch thermische Zersetzung Fettaldehyde und Selen gebildet werden.

Die Angaben des Schrifttums über die sehr leicht veränderlichen höheren Fettaldehyde sind teilweise irrtümlich²⁾. Der eine von uns hat daher mit H. KIRSCHNEK durch Reduktion der Fettsäurenitrile, -amide, der entsprechenden -carbazole und *N*-Acyl-phenthiazine mit Lithiumaluminiumhydrid gesättigte und ungesättigte Fettaldehyde dargestellt³⁾ und ihre papierchromatographische Analyse beschrieben. Nachstehend wird die Gewinnung gesättigter Fettaldehyde aus den leicht zugänglichen Fettalkoholen durch Oxydation mit Selendioxyd mitgeteilt⁴⁾.

Erwärmt man gesättigte Fettalkohole im Überschuß mit Selendioxyd, so bilden sich saure Ester der selenigen Säure:

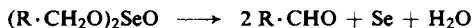


beim Mol.-Verhältnis 2:1 dagegen nach Entfernung des gebildeten Wassers die neutralen Selenigsäureester:



Die Ester ungesättigter Fettalkohole lassen sich auf diese Weise infolge der an den mehrfachen Bindungen eintretenden Veränderungen nicht herstellen, die der gesättigten sind kristallisierte Stoffe, die sich bei Aufbewahrung, besonders im Licht, unter Verfärbung zersetzen. Sie werden schon durch Spuren von Feuchtigkeit hydrolysiert. Bei der Verseifung liefern sie quantitativ selenige Säure, so daß man darauf eine jodometrische Bestimmung gründen kann. Bei Einwirkung niedrigmolekularer Alkohole findet eine Umesterung statt, mit Acetanhydrid bilden sich neben Selendioxyd die entsprechenden Essigsäureester.

Die Destillation der neutralen Ester liefert gemäß



unter Abscheidung von Selen die gesuchten Fettaldehyde. Bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung und Entfernung des Wassers wurden die geradzahigen Fettaldehyde

¹⁾ Studien auf dem Fettgebiet, 208. Mittel.; 207. Mittel.: H. P. KAUFMANN und W. STAMM, Chem. Ber. 91, 2121 [1958], vorstehend.

²⁾ So wird z.B. auf Grund von Versuchen von K. W. ROSENMUND in Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, Hauptwerk, Bd. I, S. 718, der Stearinaldehyd statt mit dem Schmp. 38° mit einem solchen von 63.5° angegeben, der dem trimeren Aldehyd, dem 2.4.6-Triheptadecyl-1.3.5-trioxan, zukommt. Im II. Erg.-Werk, Bd. I, S. 772, erfolgte die entspr. Berichtigung.

³⁾ H. P. KAUFMANN und H. KIRSCHNEK, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 55, 847 [1953].

⁴⁾ N. RABJOHN, „Selenium Dioxide Oxidation“, S. 331–386, Org. Reactions V, John Wiley & Sons, New York 1949.

Die beschriebenen Ester lassen sich leicht umestern. So liefern die neutralen Ester mit Methylalkohol den von N. N. MELNIKOV und M. S. ROKITZKAJA⁶⁾ beschriebenen Selenigsäure-dimethylester. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid sublimiert Selendioxyd bei Siedetemperatur aus der Lösung, und es hinterbleibt der Essigsäure-octadecylester.

Stearinaldehyd: 88 g rohen *Selenigsäure-dioctadecylesters* werden in einem Dreihalskolben bei 0.1 Torr 50 Min. bis auf 177° erhitzt, während die Schmelze mit einer UV-Tauchlampe Type S 81 der Quarzlampengesellschaft m. b. H., Hanau, bestrahlt wurde. Nach Entweichen des Wassers destilliert nach etwa 20 Min. bei 150° der Aldehyd in die Vorlage. Die Menge des aufgefangenen Wassers betrug 2.58 g (ber. 2.5 g), die des im Rückstand verbliebenen Selens nach Abfiltrieren in der Wärme und Waschen mit Chloroform 9.55 g, entsprechend 91.8 % d. Th. Rohausbeute an Stearinaldehyd 66.9 g (89.7 % d. Th.). Der Kolbenrückstand bestand etwa zur Hälfte aus Stearinalkohol, nachgewiesen als Octadecyl-phenylurethan. 15 g des Rohproduktes wurden mit 17.5 ccm *Orthoameisensäure-triäthylester* in 120 ccm absol. Äthanol 6 Stdn. bei Gegenwart von 12 g Ionenaustauscher (Lewatit S 100, mit Äthanol wasserfrei gewaschen) erhitzt. Nach Zusatz von 50 ccm Benzol, Abfiltrieren des Austauschers und Entfernung der Lösungsmittel i. Vak. destillierten 10.95 g *Stearinaldehyd-diäthylacetal* bei 252–258°/1 Torr über. Vorlauf 2.1 g unveränderter monomerer Stearinaldehyd, Rückstand 2.0 g. 1.7 g des Acetals erhitze man mit 1 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 100 ccm Äthanol mit 2 ccm konz. Salzsäure 80 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen kristallisierten 1.86 g *Stearinaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrason* vom Schmp. 104° aus.

Eine Zusammenstellung der auf die beschriebene Weise aus den Fettsalcoholestern erzielten Ausbeuten und des ausgeschiedenen Selens zeigt folgende Übersicht:

Aldehyd	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
Rohausbeute in %	92.3	90.0	88.3	91.8	89.7
Selen % d. Th.	84	88	90	85	91.8

⁶⁾ N. N. MELNIKOV und M. S. ROKITZKAJA, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) 7, [69] 1532 [1937]; C. 1938 I, 572.