

## Brom-Acetoxylierung einiger ungesättigter Fettsäuren

Von A. JOVTSCHEFF

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Methode zur direkten Brom-Acetoxylierung ungesättigter Fettsäuren und ihrer Ester durch N-Brom-succinimid und Eisessig bei Raumtemperatur wird auf Undecensäure und ihren Methylester, Ricinol- und Ricinelaidinsäuremethylester, Linol-, Linolen- und  $\beta$ -Eläostearinsäure sowie Linolsäuremethylester erweitert. Im Vergleich zu diesen Mono- und Polyenfettsäuren verläuft die Umsetzung von N-Brom-succinimid und Eisessig mit Sorbinsäure ausgesprochen langsam, während Malein- bzw. Fumarsäure unter denselben Bedingungen nicht reagieren.

---

Die gekoppelte Anlagerung von N-Brom-succinimid und Eisessig an die Doppelbindung (Brom-Acetoxylierung) einiger geometrisch-isomerer Monoenfettsäuren mit mittelständigen Doppelbindungen (Öl-<sup>1</sup>/Elaidin-<sup>2</sup>), Eruca-<sup>3</sup>/Brassicidin-<sup>3</sup>) und Petroselin-<sup>3</sup>-Petroselaidinsäure<sup>3</sup>) läuft bereits innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur quantitativ ab. Die Konfiguration der diastereomeren brom-acetoxylierten Fettsäuren konnte durch stereospezifischen Umsetzungen festgelegt werden. Die Konfigurationszuordnung beweist eine vorwiegende trans-Anlagerung<sup>1)3</sup>). Die erythro-Form der diastereomeren Brom-acetoxy-säuren besitzt ein größeres Dipolmoment als die threo-Form<sup>3</sup>). Also könnten Dipolmoment-Messungen zur raschen und bequemen Konfigurationsermittlung benutzt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung über das Verhalten einiger ungesättigter Fettsäuren unter den Bedingungen der Brom-Acetoxylierung der mittelständigen Doppelbindung. Für diesen Zweck wurden folgende Fettsäuren und ihre Ester untersucht: Hydroxymonoenfettsäuren (geometrisch-isomere Ricinol-/Ricinelaidinsäuremethylester), isolierte Poly-

---

<sup>1</sup>) A. JOVTSCHEFF, Chem. Ber. **93**, 2048 (1960); Chem. Abstr. **55**, 2477c (1961).

<sup>2</sup>) A. JOVTSCHEFF, C. R. Acad. bulgare Sci. **12**, 235 (1959); Chem. Abstr. **54**, 22351a (1960).

<sup>3</sup>) A. JOVTSCHEFF, Chem. Ber. **95**, 2629 (1962); Chem. Abstr. **58**, 8896a (1963).

entfettensäuren (Linol<sup>8</sup>)- und Linolensäure), konjugiert-ungesättigte Säuren (Sorbin- und  $\beta$ -Eläostearinsäure) und Monoenfettsäuren, die von Substituenten mit unterschiedlichem Induktionseffekt beeinflusst sind (Undecensäure und ihr Methylester, Sorbin-, Malein- und Fumarsäure). Infolge Estolidierungstendenz der Ricinolsäure wurden nur Versuche mit dem Ester durchgeführt.

Es wurde die Einwirkung von N-Brom-succinimid auf verschiedene Alkohole und Hydroxycarbonsäuren und ihre Ester vielfach untersucht<sup>4</sup>) und festgestellt, daß es hauptsächlich oxydierend wirkt. Einzelheiten hierzu siehe Literatur<sup>9</sup>).

Ricinolsäure-methylester wird im Medium von Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei 75–80° mit N-Brom-succinimid im Dunkeln bzw. unter Bestrahlung in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd in der Allylstellung bromiert<sup>5</sup>).

Bekanntlich entsteht durch Einwirkung von Brom und Eisessig auf alpha-<sup>6</sup>) oder  $\beta$ -Eläosterarinsäure ein bei 115° schmelzendes Eläostearinsäure-tetrabromid. Dasselbe Produkt wird neben einem flüssigen Isomeren bei der Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Eläosterstearinsäure in Petroläther<sup>7</sup>) erhalten.

Die Brom-Acetoxylierung der einzigen mittelständigen Doppelbindung des Ricinol- und Ricinelaidinsäure-methylesters läuft bereits innerhalb einer

<sup>4</sup>) M. Z. BARAKAT u. G. M. MOUSA, *J. Pharm. Pharmacol.* **4**, 115 (1952); *Chem. Abstr.* **46**, 7998a (1952); M. Z. BARAKAT, M. F. A. EL-WAHAB u. M. M. EL-SADR, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1670 (1955); *Chem. Zbl.* **1955**, 9062; *Chem. Abstr.* **50**, 2510i (1956); M. MICOVIC, R. I. MAMUZIC u. M. Lj. MIHAILOVIC, *Glasnik Hem. Grustva Beograd* **22**, 443 (1957); *Chem. Abstr.* **56**, 4592i (1962); P. F. KRUSE jr., K. Z. GRIST u. TH. A. MCCOY, *Analytic. Chem.* **26**, 1319 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 1341; *Chem. Abstr.* 1470a (1955); M. F. EL-WAHAB u. M. Z. BARAKAT, *Mh. Chem.* **88**, 692 (1957); *Chem. Zbl.* **1959**, 5429; *Chem. Abstr.* **52**, 11780i (1958); M. Z. BARAKAT u. M. F. A. EL-WAHAB, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5731 (1953); *Chem. Zbl.* **1954**, 8787; *Chem. Abstr.* **49**, 6105a (1955); P. F. KRUSE jr., N. GEURKINK u. K. Z. GRIST, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5796 (1954); *Chem. Zbl.* **1955**, 7417; *Chem. Abstr.* 15800i (1955); C. G. STUCKWISCH, G. G. HAMMER u. N. F. BLAU, *J. org. Chemistry* **22**, 1678 (1957); *Chem. Zbl.* **1958**, 12666; *Chem. Abstr.* **52**, 9013h (1958); W. A. CRAMP, F. J. JULIETTI, J. F. MCGHIE, B. L. RAO u. W. A. ROSS, *J. chem. Soc. (London)* **1960**, 4257; *Chem. Zbl.* **55**, 7276f (1961).

<sup>5</sup>) K. MIHARA u. K. TAKAOKA, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect.* **79**, 668 (1958); *Chem. Zbl.* 1959, 6762; *Chem. Abstr.* **54**, 4367a (1960).

<sup>6</sup>) B. H. NICOLET, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 940 (1921); *Chem. Zbl.* **1921**, III, 522; vgl. T. KAMETAKA, *J. chem. Soc. (London)* **83**, 1043 (1903); *Chem. Zbl.* **1903**, II, 657.

<sup>7</sup>) R. S. MORRELL, *J. chem. Soc. (London)* **101**, 2088 (1912); *Chem. Zbl.* **1913**, I, 604; B. H. NICOLET, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 940 (1921); *Chem. Zbl.* **1921**, III, 522.

<sup>8</sup>) A. JOVTSCHIEFF u. A. POPOFF, *C. R. Acad. bulgare Sci.* **13**, 319 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 10307a (1961).

<sup>9</sup>) A. JOVTSCHIEFF, nachstehende Arbeit.

Tabelle 1  
Einfluß der Reaktionszeit der Brom-Acetoxylierung auf die Menge des umgesetzten N-Brom-succinimids

Reakt.- Zeit, Stunden	Menge des umgesetzten N-Brom-succinimids in mg per mMol							
	Ricinsäure- methylester	Ricinelaidin- säuremethyl- ester	Undecensäure	Undecen- säuremethyl- ester	Linolsäure	Linol- säuremethyl- ester	Linolensäure	$\beta$ -Elaöstearin- säure
1	175,0	180,0	98,4	118,2	207,0	245,1	—	371,1
2	174,0	—	—	—	219,4	—	—	—
3	176,0	178,0	117,0	131,1	256,0	277,2	—	416,2
6	177,0	177,1	128,5	154,1	—	305,0	—	449,8
12	—	—	141,0	—	—	—	—	—
16	—	—	159,1	174,0	321,1	—	—	—
20	—	—	171,1	—	—	—	—	—
24	181,0	181,0	176,9	179,3	337,1	336,1	419,3	530,3
48	—	—	183,8	184,0	341,5	—	508,3	530,1
	178,0 <sup>a)</sup>	178,0 <sup>a)</sup>	178,0 <sup>a)</sup>	178,0 <sup>a)</sup>	339,1 <sup>b)</sup>	339,5 <sup>b)</sup>	514,5 <sup>b)</sup>	531,1 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> theor. <sup>b)</sup> berechnet auf Grund der gefundenen Jodzahl (KAUFMANN). <sup>c)</sup> berechnet auf Grund der gefundenen Gesamtjodzahl (CHOWDHURY und MUKHERJEE<sup>20</sup>).

Stunde bei Raumtemperatur quantitativ ab. Ein weiterer Verbrauch des N-Brom-succinimids tritt nach 24 Stunden nicht auf (s. Tab. 1).

Die bei der Brom-Acetoxylierung der Undecensäure und der Polyenfettsäuren nach verschiedenen Zeiten bei Raumtemperatur umgesetzten N-Brom-succinimidmengen lassen erkennen, daß ihre Brom-Acetoxylierung anfänglich ziemlich rasch verläuft und sich danach allmählich verlangsamt. Die völlige Absättigung der Undecensäure und ihres Methylesters läuft erst nach 20–24 Stunden quantitativ ab (s. Tab. 1). Nach 1stündiger Einwirkung von N-Brom-succinimid und Eisessig auf Linolsäure bzw. ihren Methylester ist die umgesetzte N-Brom-succinimidmenge größer als statistisch für die Sättigung einer der beiden isolierten Doppelbindungen benötigt wird. Die zweite Doppelbindung wird im Laufe von etwa 24 Stunden völlig abgesättigt (s. Tab. 1).

Nach 24stündiger Einwirkung des N-Brom-succinimids und Eisessigs auf Linolensäure sind die drei isolierten Doppelbindungen zu über 80% (statistisch) abgesättigt. Nach etwa 48 Stunden ist die für die Sättigung aller Doppelbindungen der Linolensäure berechnete Menge an N-Brom-succinimid verbraucht (s. Tab. 1).

Nach 1stündiger Brom-Acetoxylierung der  $\beta$ -Eläostearinsäure sind zwei ihrer drei konjugierten Doppelbindungen statistisch abgesättigt. Die Sättigung der dritten Doppelbindung erfolgt innerhalb von etwa 24 Stunden (s. Tab. 1). Bekanntlich werden<sup>10)</sup> die beiden äußeren Doppelbindungen der  $\beta$ -Eläostearinsäure bei Einwirkung von Jodchlorid unter Jod-Abscheidung sehr schnell abgesättigt, während die innere Doppelbindung sehr langsam reagiert, so daß erst nach 6 Tagen die theoretische Jodzahl gefunden wird. Wir nehmen an, daß sich die  $\beta$ -Eläostearinsäure bei der Brom-Acetoxylierung ähnlich verhält.

Unter denselben Bedingungen verläuft die Umsetzung der Sorbinsäure mit N-Brom-succinimid und Eisessig ausgesprochen langsam, so daß nach etwa 48 Stunden unter 10% des N-Brom-succinimids, bezogen auf die für die Sättigung der beiden konjugierten Doppelbindungen berechnete Menge, umgesetzt sind.

Malein- und Fumarsäure reagieren mit N-Brom-succinimid und Eisessig bei Raumtemperatur nicht. Bekanntlich werden<sup>11)</sup> die Natriumsalze der beiden Säuren mit N-Brom-succinimid in Wasser bei Raumtemperatur

<sup>10)</sup> H. P. KAUFMANN, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, S. 568.

<sup>11)</sup> C. O. GUSS u. R. ROSENAL, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2549 (1955); Chem. Abstr. **50**, 5604g (1956).

innerhalb von 48 Stunden zu den entsprechenden Oxidosäuren (Ausbeute 60%) oxydiert.

Das unterschiedliche Verhalten des Ricinolsäure-methylesters, der Undecen-, Sorbin- und Maleinsäure bei den Bedingungen der Brom-Acetoxylierung ist auf den Einfluß der in Nachbarstellung zu den Doppelbindungen dieser Ester und Säuren befindlichen Substituenten (zwei Alkylreste im Falle des Ricinolsäure-methylesters, Wasserstoffatom und Alkylrest bei der Undecensäure, Alkylrest und Carboxylgruppe bei der Sorbinsäure und zwei Carboxylgruppen bei der Maleinsäure) zurückzuführen, welche infolge ihres Elektronenabstoßes (Alkylrest) und ihrer Elektronenanziehung (Carboxylgruppe) den die Brom-Acetoxylierung einleitenden elektrophilen Angriff nachweisen. Unsere kinetischen Untersuchungen über den elektrophilen Verlauf der Brom-Acetoxylierung sind im Gange.

Da Polyenfettsäuren nicht verfügbar waren, wurden unsere Versuche mit Linol- und Linolensäure sowie Linolsäure-methylester (über 95proz. Reinheit) durchgeführt.

Sämtliche brom-acetoxylierten ungesättigten Fettsäuren und ihre Ester sind fast mit 90proz. Ausbeute als viskose, braungelbe Flüssigkeiten, löslich in den gängigen Lösungsmitteln, gewonnen. Während bei der Destillation unter 2 Torr der brom-acetoxylierte Ricinol-, Ricinlaidinsäure-methylester, Undecen-, Linol-, Linolen- und  $\beta$ -Eläostearinsäure sowie Linolsäure-methylester Zersetzung erleiden, wird der brom-acetoxylierte Undecensäure-methylester bei 162–164°/1 destilliert. Dem Licht ausgesetzt, werden alle Brom-acetoxyderivate nach kurzer Zeit dunkler.

Obwohl die brom-acetoxylierten Fettsäuren und ihre Ester nicht destillierbar sind, entsprechen die Molekularrefraktion, das Molekulargewicht, die Neutralisations- und Verseifungszahl sowie die Analysendaten den berechneten Werten (s. Tab. 2). Die Werte des Brechungsindex, Molekulargewichts, der Verseifungszahl und Analysendaten des brom-acetoxylierten Undecensäure-methylesters von seiner Destillation stimmen mit den entsprechenden Werten nach der Destillation sehr gut überein (s. Tab. 2 und Abb. 3). Folglich ist anzunehmen, daß die Brom-Acetoxylierung der ungesättigten Fettsäuren und ihrer Methylester durch N-Brom-succinimid und Eisessig bei Raumtemperatur quantitativ und einwandfrei verläuft, keine unerwünschten Nebenprodukte (als Ergebnis z. B. einer Substitution in der Kohlenstoffkette oder Bromierung der Doppelbindung) zu gewinnen sind, und die Destillation der gewonnenen Brom-acetoxy-Derivate zur Zunahme des Reinheitsgrads der Derivate nicht notwendig ist.

In den IR-Spektren aller brom-acetoxylierten Fettsäuren und ihrer Ester (Abb. 1, 2 und 3) bestätigt das völlige Verschwinden der für Olefin-

Tabelle 2  
Eigenschaften der brom-acetoxylierten Fettsäuren oder deren Ester

Kenngröße	Ricinolsäuremethylester		Ricinolaidinsäuremethylester		Undecensäure	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Ausbeute % d. Th.	100	95	100	95	100	94
Sdp. <sub>1</sub>	—	—	—	—	—	—
Dichte, d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	—	1,1155	—	1,1182	—	1,2505
Brechungsindex, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	—	1,4736	—	1,4730	—	1,4775
Molekularrefraktion	111,8	113,1 <sup>c</sup>	111,8	112,4 <sup>c</sup>	73,19	72,76 <sup>c</sup>
		113,6 <sup>d</sup>		113,2 <sup>d</sup>		73,09 <sup>d</sup>
Mol.-Gewicht	451,4	449,2 <sup>e</sup>	451,4	447,9 <sup>e</sup>	323,2	321,7 <sup>f</sup>
Verseifungszahl	372,8	374,7	372,8	375,8	520,7	522,6
Esterzahl	372,8	374,7	372,8	375,8	347,1	348,2
Neutralisationszahl	0,0	—	0,0	—	173,6	174,4
Dipolmoment, $\mu$ (DEBYE)	—	3,10	—	3,19	—	2,50

Kenngröße	Undecensäuremethylester		Linolsäure		Linolsäure-methylester		Linolensäure		$\beta$ -Elaöstearinsäure	
	ber.	Destillation vor nach	ber. <sup>a)</sup>	gef.	ber. <sup>a)</sup>	gef.	ber. <sup>a)</sup>	gef.	ber. <sup>a)</sup>	gef.
Ausbeute % d. Th.	100	94	100	91	100	89	100	90	100	90
Sdp. <sub>1</sub>	—	73 <sup>b)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
Dichte, d <sub>20</sub> <sup>20</sup>	—	1,2156	—	1,2670	—	1,2310	—	1,4085	—	1,4270
Brechungsindex, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	—	1,4710	—	1,4815	—	1,4735	—	1,4972	—	1,5052
Molekularrefraktion	77,92	78,21 <sup>c</sup>	122,4	124,7	127,0	—	141,4	—	142,8	142,2
		77,46 <sup>d</sup>								144,5
Mol.-Gewicht	337,3	340,2 <sup>e</sup>	545,2	554,7 <sup>f</sup>	558,9	—	684,8	—	695,3	684,2
Verseifungszahl	499,0	494,8	487,8	474,5	475,3	460,1	558,5	539,2	564,8	—
Esterzahl	499,0	494,8	382,6	366,2	475,3	460,1	475,8	—	484,1	—
Neutralisationszahl	0,0	—	105,2	108,3	0,0	—	82,7	—	80,7	82,0
Dipolmoment, $\mu$ (DEBYE)	—	2,81	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>a)</sup> berechnet aus der entsprechenden Zusammensetzung der Produkte (s. Beschreibung der Versuche); <sup>b)</sup> berechnet in bezug auf das Ausgangs-Produkt; <sup>c)</sup> berechnet auf Grund des gefundenen Mol.-Gewichtes; <sup>d)</sup> berechnet auf Grund des theor. Mol.-Gewichtes; <sup>e)</sup> berechnet aus der Verseifungszahl; <sup>f)</sup> berechnet aus der Neutralisationszahl; <sup>g)</sup> Mittelwert, der aus der Neutralisations- und Verseifungszahl der Linolsäure berechnet wird.

Doppelbindungen charakteristischen Hauptbanden bei 3020 cm (mittelständige Doppelbindung), bei 920 cm, 1000 cm, 1650 cm, und 3080 cm (endständige Doppelbindung) oder bei 1000 cm, 1620 cm und 3020 cm (konjugierte mittelständige Doppelbindung) den quantitativen Verlauf der Absättigung ihrer Doppelbindungen. Die Absorptionsbande bei 1750 cm weist

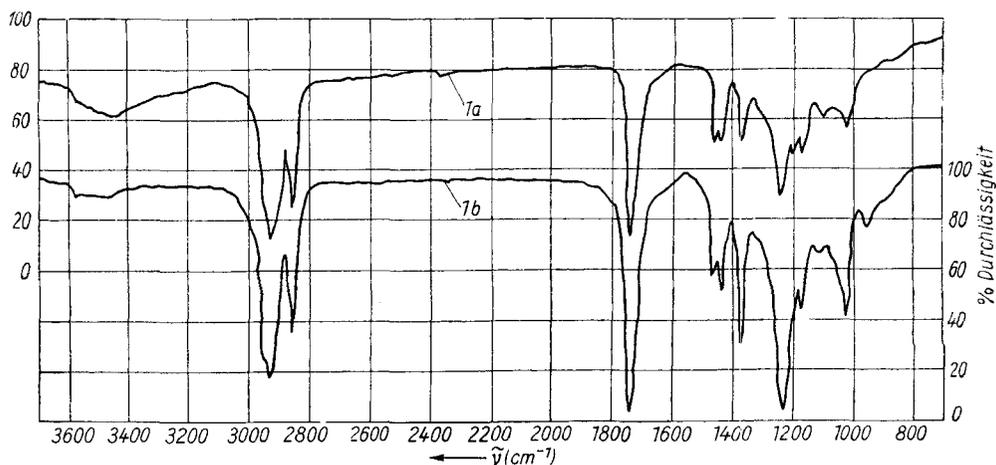


Abb. 1a. IR-Spektrum von brom-acetoxyliertem Ricinolsäuremethylester, kapillare Schicht, Küvette KBr

Abb. 1b. IR-Spektrum von brom-acetoxyliertem Linolsäuremethylester, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

die Anlagerung der Acetoxygruppe an die Doppelbindungen nach (Abb. 2 und 3). Der Kohlenstoff-Brom-Bindung ist die ausgeprägte Bande bei 610 cm zuzuordnen (Abb. 2c). Die IR-Spektren des brom-acetoxylierten Undecensäure-methylesters vor und nach seiner Destillation sind praktisch identisch (Abb. 3).

Da wir im Falle des Ricinol- und Ricinelaidinsäure-methylesters von den cis- und trans-Isomeren ausgegangen sind, müssen ihre Bromacetoxyderivate vermutlich Diastereomere sein. Ihre IR-Spektren sind praktisch identisch (Abb. 1a). In den letzteren fehlt die Carbonyl-Valenzschwingung bei 1720 cm. Daraus folgt, daß das N-Brom-succinimid die Hydroxylgruppe des Ricinol- und Ricinelaidinsäure-methylesters nicht zur Ketogruppe oxydiert. Die Hydroxylgruppen-Valenzschwingung um etwa 3500 cm (gebundene) ist vorhanden.

Da die mittelständige Doppelbindung (Ricinol-, Ricinelaidinsäure-methylester, Linol-, Linolen- und  $\beta$ -Eläostearinsäure sowie Linolsäuremethylester) wenig polarisiert ist, entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus den

ungesättigten Fettsäuren und ihren Estern ein Gemisch von stellungsisomeren racem. Brom-acetoxyderivaten.

In der Undecensäure ist die Doppelbindung wie eine endständige Doppelbindung polarisiert, so daß das vorletzte Kohlenstoffatom elektronenärmer als das letzte ist und hierfür nur die Frage der Stellungsisomerie auf-

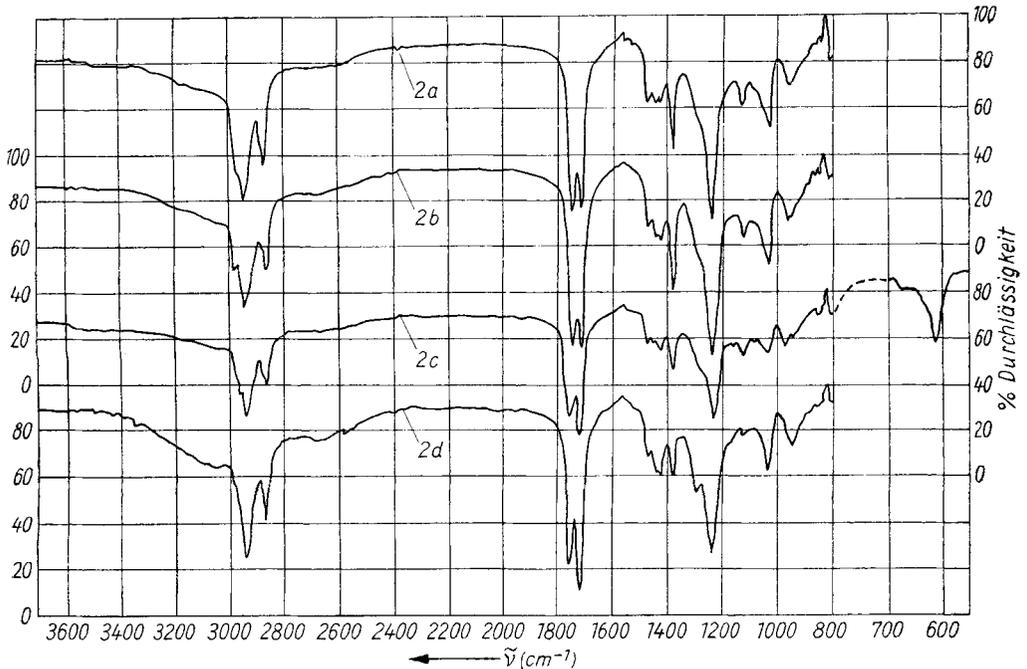


Abb. 2a. IR-Spektrum von brom-acetoxylierter Linolsäure, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Kuvette NaCl, Schichtdicke 0,06

Abb. 2b. IR-Spektrum von brom-acetoxylierter Linolensäure, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Kuvette NaCl Schichtdicke 0,06

Abb. 2c. IR-Spektrum von brom-acetoxylierter  $\beta$ -Eläostearinsäure, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Kuvette NaCl, Schichtdicke 0,06 und kapillare Schicht, Kuvette KBr im Bereich 550—700  $\text{cm}^{-1}$

Abb. 2d. IR-Spektrum von brom-acetoxylierter Undecensäure, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Kuvette NaCl, Schichtdicke 0,06

kommt. Da die Brom-Acetoxylierung der Doppelbindung wie eine elektrophile Anlagerung verläuft, läßt sich erkennen, daß das Bromkation (aus dem N-Brom-succinimid) an das letzte Kohlenstoffatom und das Acetatanion (aus dem Eisessig) an das vorletzte Atom addieren. Aber wie bekannt, ist die Polarisation der Doppelbindung nicht 100proz. vertreten. Im Falle der Brom-Acetoxylierung der endständigen Olefine, z. B. 1-Hexadecen, haben wir festgestellt, daß die beiden Stellungsisomeren, und zwar 1-Brom-2-

acetoxy- bzw. 2-Brom-1-acetoxy-hexadecan, im Verhältnis etwa 4:1 gewonnen wurden<sup>12</sup>). Folglich ist anzunehmen, daß das von uns durch Brom-Acetoxylierung der Undecensäure bzw. ihres Methylresters erhaltene Produkt ein Gemisch von 11-Brom-10-acetoxy- (etwa 80%) und 11-Acetoxy-10-brom-undecensäure (etwa 20%) bzw. Methylresters darstellt.

Auf Grund unserer Untersuchungen haben wir ein Verfahren zur Bestimmung der Gesamtjodzahl der  $\beta$ -Eläostearinsäure und des Holzöles vorgeschlagen<sup>13</sup>).

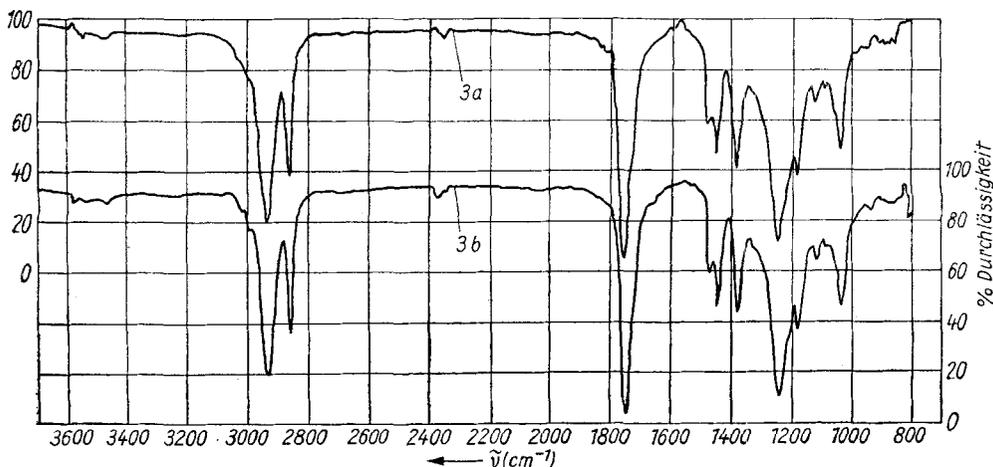


Abb. 3a. IR-Spektrum von brom-acetoxyliertem Undecensäuremethylresters vor Destillation, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

Abb. 3b. IR-Spektrum von brom-acetoxyliertem Undecensäuremethylresters nach Destillation, in 10%  $\text{CCl}_4$ , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt. Die Jodzahlen (JZ) sind nach KAUFMANN bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Die Dipolmomente wurden in Benzol bei 25° mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,03$  Debye gemessen. Es wurde keine Korrektur für die Atompolarisation vorgenommen.

Für die Versuche wurden folgende Produkte eingesetzt:

N-Brom-succinimid nach l. c.<sup>14</sup>) gewonnen und aus Wasser umkristallisiert; Reinheit etwa 98% (jodometrisch).

Ricinolsäure-methylresters von uns gewonnen,  $\text{Sdp}_{12}$ : 224–225°;  $n_D^{20}$ : 1,4632 und JZ: 80,6 (theor. 81,2).

<sup>12</sup>) A. JOVTSCHIEFF, noch nicht veröffentlicht.

<sup>13</sup>) A. JOVTSCHIEFF, N. BONTSCHEFF u. D. JONKOW, Nahrung 7, 375 (1963).

<sup>14</sup>) K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN u. E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. 551, 80 (1942).

Ricinelaidsäure-methylester nach l. c.<sup>15</sup>) aus dem obigen Ricinolsäure-methylester gewonnen, Schmp.: 27–28° (28,9–29,8°<sup>15</sup>);  $n_D^{60}$ : 1,4473 ( $n_D^{60}$ : 1,4470<sup>16</sup>) und JZ: 80,2 (theor.: 81,2).

Undecensäure von „Dr. Theodor Schuchardt GmbH & Co, München“,  $n_D^{30}$ : 1,4469 und JZ: 137,5 (theor.: 137,7).

Undecensäure-methylester von uns aus der obigen Undecensäure durch Methylieren gewonnen, Sdp.<sub>10</sub>: 124–124,5°,  $n_D^{20}$ : 1,4402 und JZ: 127,3 (theor.: 128,0).

Linolsäure nach l. c.<sup>16</sup>) aus Sonnenblumenöl gewonnen,  $n_D^{30}$ : 1,4710 und JZ: 172,5 (theor.: 181,1), d. h. mit einer Reinheit von 95,2% (statistisch). Der Rest von 4,8% wurde als Stearinsäure angenommen.

Linolsäure-methylester von uns aus der obigen Linolsäure durch Methylieren gewonnen,  $n_D^{20}$ : 1,4659 und JZ: 164,4 (theor.: 172,4), d. h. mit einer Reinheit von 95,3% (statistisch). Der Rest von 4,7% wurde als Stearinsäure-methylester angenommen.

Linolensäure von „Fluka AG Chemische Fabrik SG“,  $n_D^{20}$ : 1,4795 und JZ: 263,6 (theor.: 273,6), d. h. mit einer Reinheit von 96,3% (statistisch). Spektrophotometrisch wurde 93,9% Linolen- und 5,3% Linolsäure bestimmt. Der Rest von 0,8% wurde als Stearinsäure angenommen. Auf Grund dieser Zusammensetzung wurde eine Jodzahl von 266,5 berechnet, d. h. die Reinheit dieser Säure beträgt 97,4% (statistisch).

$\beta$ -Eläostearinsäure wurde nach l. c.<sup>17</sup>) gewonnen, Schmp.: 71–71,5° (71–72°<sup>18</sup>), Gesamtjodzahl (nach CHOWDHURY und MUKHERJEE<sup>19</sup>): 272,1 (theor.: 273,6) und Neutralisationszahl: 200,8 (theor.: 201,9).

Sorbinsäure von „E. Merck AG Darmstadt“, Schmp.: 132,5–133° (134°<sup>20</sup>).

Malein- und Fumarsäure von „E. Merck AG Darmstadt“.

Eisessig gegen Chromsäure indifferent.

Bestimmung des bei der Brom-Acetoxylierung umgesetzten N-Brom-succinimids: 0,5 mMol der entsprechenden Monoen- oder 0,25 mMol der entsprechenden Polyenfettsäuren wog man in einen Mikrobecher ein, der dann in einen Jodkolben von 300 cm<sup>3</sup> gebracht wurde. Danach fügte man ein genau abgemessenes Volumen (20–25 cm<sup>3</sup>) N-Brom-succinimid-Reagenzes (18,0 g in 1 l Eisessig) zu und ließ den gut verschlossenen Jodkolben im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Eine Blindprobe wurde entsprechend behandelt. Nach definierten Zeiten gab man in den Kolben 20–25 cm<sup>3</sup> Kaliumjodid-Lösung (10 g in 100 cm<sup>3</sup>) und etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Das freigesetzte Jod wurde mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitiert<sup>14</sup>)<sup>21</sup>) (s. Tab. 1).

<sup>15</sup>) M. A. McCUTCHON, R. T. O'CONNOR, E. F. DUPRE, L. A. GOLDBLATT u. W. G. BICKFORD, J. Amer. Oil Chemists'Soc. **36**, 450 (1959); Chem. Abstr. **53**, 11215c (1960).

<sup>16</sup>) G. RANKOFF, L. STOILOV u. S. SPASSOW, C. R. Acad. bulgare Sci. **13**, 71 (1960).

<sup>17</sup>) J. S. HOFFMANN, R. T. O'CONNOR, D. C. HEIZELMANN u. W. G. BICKFORD, J. Amer. Oil Chemists'Soc. **34**, 338 (1957); Chem. Abstr. 15145h (1957); Chem. Zbl. **1958**, 7290.

<sup>18</sup>) l. c.<sup>20</sup>), S. 81.

<sup>19</sup>) R. B. CHOWDHURY u. S. MUKHERJEE, J. Amer. Oil Chemists'Soc. **32**, 484 (1955); Chem. Abstr. **49**, 14351b (1955).

<sup>20</sup>) A. VOGEL, Practical Organic Chemistry, Longmans, London (New York), Toronto 1956, S. 466.

<sup>21</sup>) A. JOVTSCHIEFF, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000e (1960); Chem. Zbl. **1960**, 9066.

Diastereomere DL-9(10)-Brom-10(9)-acetoxy-12-hydroxy-stearinsäure-methylester a): Bei Raumtemperatur löste man in 250 cm<sup>3</sup> Eisessig 7,5 g (25 mMol) Ricinolsäure-methylester. Nach Zugabe von 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid schüttelte man bis zur völligen Auflösung der Substanz um und beließ die Lösung sodann 1–1½ Stunden bei Raumtemperatur. Dann setzte man 1 l Wasser und 5 g Kaliumjodid zu und beseitigte das ausgeschiedene Jod vorsichtig durch Natriumthiosulfat (25 g in 1 l). Durch Extrahieren mit Äther erhielt man nach Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur 10,3 g (95% d. Th.) von einem hellgelben und öartigen Produkt (s. Tab. 2).

C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>5</sub> (451,4) ber.: C 55,87; H 8,71; Br 17,70;  
gef.: C 56,18; H 8,81; Br 17,64.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm und Hydroxyl-Valenzschwingung etwa 3465 cm (gebundene) (Abb. 1a).

Ließ man das Produkt 3–4 Monate bei Raumtemperatur stehen, so sank der Br-Wert auf 17,03; es war dunkler geworden.

b): Aufarbeitung wie vorstehend lieferte aus 7,5 g (25 mMol) Ricinelaidsäure-methylester, 250 cm<sup>3</sup> Eisessig und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid ein helles und öartiges Produkt (9,7 g, 90% d. Th., s. Tab. 2).

C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>BrO<sub>5</sub> (451,4) ber.: C 55,87; H 8,71; Br 17,70;  
gef.: C 55,54; H 8,90; Br 18,25.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm und Hydroxyl-Valenzschwingung etwa 3480 cm (gebundene).

Herstellung der 11-Brom-10-acetoxy-undecansäure (etwa 80% und etwa 20% von 11-Acetoxy-10-brom-undecansäure): Wie oben beschrieben, lieferte aus 9,2 g (50 mMol) Undecensäure, 450 cm<sup>3</sup> Eisessig und 18,0 g (100 mMol) N-Brom-succinimid nach 24 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur 15,2 g (94% d. Th.) von einem hellgelben und öartigen Produkt (s. Tab. 2), das nach längerem Stehenlassen auch dunkler wird.

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>4</sub> (323,2) ber.: C 48,30; H 7,17; Br 24,72;  
gef.: C 47,92; H 7,28; Br 24,60.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1755 cm und Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1722 cm (Abb. 2d).

Herstellung des 11-Brom-10-acetoxy-undecansäure-methylesters (etwa 80% und etwa 20% von 11-Acetoxy-10-brom-undecansäure-methylester): Aufarbeitung wie im Falle der Undecensäure lieferte aus 9,9 g (50 mMol) Undecensäure-methylester, 350 cm<sup>3</sup> Eisessig und 18,0 g (100 mMol) N-Brom-succinimid eine hellgelbe Flüssigkeit (15,8 g, 94% d. Th., s. Tab. 2), die sich dunkler färbte.

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>4</sub> (337,3) ber.: C 49,86; H 7,47; Br 23,69;  
gef.: C 49,44; H 7,97; Br 24,30.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1755 cm (Abb. 3a).

Es wurden 10,0 g destilliert und folgende Fraktionen gesammelt:

Erste Fraktion: Sdp.<sub>1</sub>: 160–162°; 1,2 g; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4730

Zweite Fraktion: Sdp.<sub>1</sub>: 162–164°; 7,65 g; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4703

Rückstand: 0,75 g, dunkelfarbig.

Die zweite Fraktion (s. Tab. 2) zeigte folgende Elementaranalyse:

$C_{14}H_{25}BrO_4$  (337,3) ber.: C 49,86; H 7,47; Br 23,69;  
gef.: C 49,24; H 7,45; Br 23,70.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1755 cm (Abb. 3b).

Brom-Acetoxylierung der Linolsäure: Aufarbeitung, wie schon beschrieben wurde, lieferte nach etwa 24 Stunden aus 7,0 g (25 mMol) Linolsäure, 350 cm<sup>3</sup> und 18,0 g (100 mMol) N-Brom-succinimid 12,4 g (91% d. Th.) viskoses Produkt (s. Tab. 2).

Berechnet für eine Zusammensetzung der Linolsäure aus 95,2% Linol- und 4,8% Stearinsäure:

ber.: C 48,70; H 7,14; Br 27,25;  
gef.: C 48,84; H 7,28; Br 26,62.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm und Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1710 cm (Abb. 2a).

Brom-Acetoxylierung des Linolsäure-methylesters: Wie im Falle der Linolsäure lieferten 3,0 g (10 mMol) Linolsäure-methylester, 150 cm<sup>3</sup> Eisessig und 7,2 g (40 mMol) N-Brom-succinimid 5,1 g (89% d. Th.) flüssiges Produkt (s. Tab. 2).

Berechnet für eine Zusammensetzung des Linolsäure-methylesters aus 95,3% Linol- und 4,7% Stearinsäure-methylester:

ber.: C 49,65; H 7,33; Br 26,55;  
gef.: C 49,84; H 7,35; Br 25,96.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm (Abb. 1b).

Brom-Acetoxylierung der Linolensäure: Nach 48 Stunden wurden aus 2,8 g (10 mMol) Linolensäure, 200 cm<sup>3</sup> Eisessig und 18,0 g (60 mMol) N-Bromsuccinimid 6,2 g (90% d. Th.) von einem sirupartigen Produkt gewonnen (s. Tab. 2).

Berechnet für eine Zusammensetzung der Linolensäure aus 93,9% Linolen-, 5,3% Linol- und 0,8% Stearinsäure:

ber.: C 42,05; H 5,77; Br 33,90;  
gef.: C 42,05; H 5,88; Br 34,10.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm und Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1710 cm (Abb. 2b).

Brom-Acetoxylierung der  $\beta$ -Elaöstearinsäure: Nach 24stündiger Aufarbeitung wie im Falle der Linolensäure wurden aus 7,0 g (25 mMol)  $\beta$ -Elaösterarinsäure, 500 cm<sup>3</sup> Eisessig und 27,0 g (150 mMol) N-Brom-succinimid 15,7 g (90% d. Th.) sirupartiges Produkt gewonnen (s. Tab. 2).

$C_{24}H_{39}Br_3O_8$  (695,3) ber.: C 41,46; H 5,66; Br 34,48;  
gef.: C 40,80; H 5,91; Br 34,63.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745 cm und Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1720 cm (Abb. 2c).

Für die Dipolmoment-Messungen spricht der Verfasser Herrn Dr. V. JEHLIČKA (Prag) seinen herzlichen Dank aus.

Sofia (Bulgarien), Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1964.