

Brom-Methoxylierung ungesättigter Fettsäuren

Von A. JOVTSCHEFF

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Einwirkung von N-Brom-succinimid und Methanol auf geometrisch-isomere Monoenfettsäuren(Öl-/Elaidin- und Eruca-/Brassidinsäure) bzw. ihre Ester (Ricinol-/Ricin-claidinsäure-methylester) entstehen bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde die entsprechenden diastereomeren brom-methoxylierten Fettsäuren bzw. Ester. Unter denselben Bedingungen werden Polyenfettsäuren (Linol- und Linolensäure) in Dibrom-dimethoxy- bzw. Tribrom-trimethoxy-stearinsäure übergeführt.

Durch Behandlung von Ölsäure mit Brom-trinitro-methan in Methanol-Lösung wird 9(10)-Brom-10(9)-methoxy-stearinsäure-methylester gewonnen¹⁾. Durch Einwirkung von Chlor bzw. Brom in Methanol-Lösung auf ungesättigte Fettsäuren in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure werden unter gleichzeitiger Veresterung die Methylester der entsprechenden halogen-methoxylierten Fettsäuren gewonnen. So wird z. B. aus Ölsäure der Chlor-methoxy-stearinsäure-methylester erhalten²⁾. Die Reduktion der Keto-gruppe der 13-Oxo-14-methoxy-behensäure mit Aluminiumisopropylat führt zu 13-Hydroxy-14-methoxy-behensäure, aus der mit HBr ein Öl (vermutlich 13-Brom-14-methoxy-behensäure) erhalten wird³⁾.

Nach M. Z. BARAKAT und G. M. MOUSA⁴⁾ oxydiert N-Brom-succinimid primäre Alkohole (Methanol, Äthanol oder Benzylalkohol) und sekundären Alkohol (Isopropylalkohol) bei Raumtemperatur rasch (10 Minuten) unter Bildung von HBr und Succinimid zum entsprechenden Aldehyd oder Keton.

¹⁾ E. SCHMIDT, W. BARTHOLOMÉ u. A. LÜBKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2099 (1922); Chem. Zbl. **1922**, III, 775.

²⁾ National Oil Products Co., Engl. Pat. 583369, ausg. 17. 12. 1946; Chem. Zbl. **1948**, I, 950; Nopco Chemical Co. (übertr. v. D. PRICE u. R. GRIFFITH), Franz. Pat. 961955, ausg. 26. 5. 1950; Chem. Zbl. **1951**, I, 1071.

³⁾ R. E. BOWMAN, J. chem. Soc. (London) **1950**, 177; Chem. Abstr. **44**, 5310f (1950).

⁴⁾ J. Pharm. Pharmacol. **4**, 115 (1952); Chem. Abstr. **46**, 7998a (1952).

Die Reaktion von N-Brom-succinimid mit Ketoalkoholen, sekundären und tertiären aromatischen Alkoholen und Hydrochinon in Tetrachlorkohlenstoff und in der Siedehitze setzt die Hydroxyverbindungen (Ausnahme Triphenylcarbinol) zu den entsprechenden Carbonylverbindungen um⁵⁾.

N-Brom-succinimid oxydiert primären Alkohol in Abwesenheit von Lösungsmittel zum entsprechenden Aldehyd, während das Reaktionsprodukt in Tetrachlorkohlenstoff oder Äthyläther (1 Stunde in der Siedehitze) hauptsächlich Ester des Ausgangs-Alkohols und der entsprechenden Säure darstellt. Unter denselben Bedingungen ergeben sekundäre Alkohole (aliphatisch, alicyclisch oder aromatisch) die entsprechenden Ketone⁶⁾.

Primäre Alkohole reagieren mit N-Brom-succinimid unter Bildung eines stabilen orangefarbenen Stoffes und Auftreten eines orangefarbenen Niederschlages, sekundäre Alkohole unter Bildung eines verblassenden, orangefarbenen Stoffes und Auftreten eines orangefarbenen Niederschlages. Die tertiären Alkohole zeigen keine Farbänderung. Die Reaktion mit einigen α -Hydroxy-monocarbonsäure-äthylestern (DL-Milch-, DL- α -Hydroxybutter-, DL-Mandel- und DL- α -Hydroxy-hydrozimtsäure-äthylester) ist unterschiedlich⁷⁾.

N-Brom-succinimid oxydiert mehrwertige Alkohole (Äthylenglykol, Glycerin) quantitativ zu Wasser und Kohlendioxyd⁸⁾.

Die Reaktion von N-Brom-succinimid mit Hydroxy-carbonsäuren wurde vielfach untersucht. Durch Umsetzung in wäßriger Lösung in der Siedehitze entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Brom und Succinimid aus Glykolsäure Formaldehyd, aus Milchsäure Acetaldehyd, aus Mandelsäure Benzaldehyd und aus Benzilsäure Benzophenon⁹⁾. Äquimolare Mengen von Milchsäure-äthylester und N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff (4—8 Stunden Kochen) ergeben eine Mischung von Brenztrauben- und β -Brom-brenztraubensäure-äthylester. Die Reaktion von Milch-, DL- α -Hydroxybutter- und DL- α -Hydroxy-hydrozimtsäure-äthylester mit N-Brom-succinimid in molarem Verhältnis 1:2 führt dagegen zu den ent-

⁵⁾ 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).

⁶⁾ M. MICOVIC, R. I. MAMUZIC u. M. Lj. MIHAILOVIC, Glasnik Hem. Drustva Beograd **22**, 443 (1957); Chem. Abstr. **56**, 4592i (1962).

⁷⁾ P. F. KRUSE jr., K. L. GRIST u. TH. A. MCCOY, Analytic. Chem. **26**, 1319 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 1341; Chem. Abstr. **49**, 1470a (1955).

⁸⁾ M. F. EL-WAHAB u. M. Z. BARAKAT, Mh. Chem. **88**, 692 (1957); Chem. Zbl. **1959**, 5429; Chem. Abstr. **52**, 11780i (1958).

⁹⁾ 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).

sprechenden β -Brom- α -keto-estern in guter Ausbeute und stellt eine neue Methode zur Darstellung dieser Ester bzw. Säuren dar. Mandelsäureäthylester reagiert zu Phenylglyoxylsäureäthylester, und Phenylmethylecarbinol ergibt Phenacylbromid¹⁰⁾¹¹⁾.

Äpfel- und Weinsäure wird zu Acetaldehyd und Zitronensäure oxydiert⁸⁾.

Die diastereomeren 6,7- bzw. 9,10-Dihydroxy-stearinsäuren und die 13,14-Dihydroxy-behensäuren werden zu den entsprechenden 6,7- bzw. 9,10-Dioxostearinsäuren und 13,14-Dioxobehensäuren mit N-Brom-succinimid in Medium von Äthylacetat und Wasser in der Hitze (CO₂-Strom) und im Laufe von 15 Minuten mit guter Ausbeute (80—90%) oxydiert¹²⁾.

Ricinolsäure-methylester wird in Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei 75—80° mit N-Brom-succinimid im Dunkeln bzw. unter Bestrahlung in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd in der Allylstellung bromiert¹³⁾.

J. R. SHELTON und C. CIALDELLA¹⁴⁾ zeigen, daß 5,6-Dihydro-4H-pyran mit N-Brom-succinimid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung von 3-Brom-5,6-dihydro-4H-pyran, 2,3-Dibrom-tetrahydropyran und der beiden Diastereomeren des 2-Succinimido-3-brom-tetrahydropyrans reagiert. Zur Deutung der Ergebnisse wird ein polarer Mechanismus angenommen. Daneben verläuft jedoch auch eine Radikal-Reaktion. Durch Behandlung von 2-Succinimido-3-brom-tetrahydropyran mit siedendem absolutem Äthanol wird 2-Äthoxy-3-brom-tetrahydropyran gewonnen, das auch durch Reaktion von 5,6-Dihydro-4H-pyran mit N-Brom-succinimid in Äthanol erhältlich ist.

Die gekoppelte Anlagerung von N-Brom-succinimid und Eisessig an die Doppelbindung (Brom-Acetoxylierung) einiger geometrisch-isomerer Monoen- oder Polyenfettsäuren führt zu diastereomeren brom-acetoxylierten Säuren, deren Konfiguration durch einen Zyklus stereospezifischer Umsetzungen festgelegt wird. Die Konfigurationszuordnung bewies vorwiegend eine trans-Anlagerung. Die erythro-Form der diastereomeren brom-acetoxylierten Säuren besitzt ein größeres Dipolmoment als die threo-Form. Daraus

¹⁰⁾ P. F. KRUSE jr., N. GEURKINK u. K. Z. GRIST, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5796 (1954); Chem. Zbl. **1955**, 7417; Chem. Abstr. **49**, 15800i (1955).

¹¹⁾ 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).

¹²⁾ W. A. CRAMP, F. J. JULIETTI, J. F. MCGHIE, B. L. RAO u. W. A. ROSS, J. chem. Soc. (London) **1960**, 4257; Chem. Abstr. **55**, 7276f (1961).

¹³⁾ K. MIHARA u. K. TAKAOKA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **79**, 668 (1958); Chem. Zbl. **1959**, 6762; Chem. Abstr. **54**, 4367a (1960).

¹⁴⁾ J. org. Chemistry, **23**, 1128 (1958); Chem. Zbl. **1959**, 4144; Chem. Abstr. **53**, 2220e (1959).

folgt, daß die Dipolmoment-Messungen zur raschen und bequemen Konfigurationsermittlung genutzt werden kann¹⁵).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Gewinnung entsprechender brom-methoxylierter Fettsäuren bzw. ihrer Ester und die weitere Untersuchung ihrer Eigenschaften im Hinblick auf papierchromatographische und jodometrische Zwecke.

Während die Brom-Acetoxylierung der Monoen- und Polyenfettsäuren quantitativ (Sättigung aller Doppelbindungen) mit unterschiedlicher Geschwindigkeit (1–24 Stunden) verläuft, ist die analoge Brom-Methoxylierung der Monoenfettsäuren (Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure) und ihrer Ester (Ricinol-¹⁶) und Ricinelaidinsäure-methylester) sowie von Polyenfettsäuren (Linol- und Linolensäure) mit der doppelten theoretischen Menge an N-Brom-succinimid bereits nach einer Stunde in Methanol bei Raumtemperatur quantitativ erfolgt. Ein weiterer Verbrauch von N-Brom-succinimid tritt auch nach einigen Stunden nicht auf. Methanol dient als Reaktionspartner und Lösungsmittel zugleich.

Da wir von den cis-trans-isomeren Octadecen- und Docosensäuren ausgegangen sind, müssen die in über 90proz. Ausbeute isolierten Brom-methoxyderivate aller Wahrscheinlichkeit nach Diastereomere sein. Sie sind in den gängigen Lösungsmitteln löslich. Bei der Destillation unter 2 Torr erfolgt Zersetzung. Die brom-methoxylierten Octadecensäuren und ihre Methylester sind hellgelbe und ölige Flüssigkeiten, die entsprechenden aus den Docosensäuren halbfest bei Raumtemperatur.

Die IR-Spektren der erythro-Form entsprechender brom-methoxylierter Fettsäuren sind praktisch identisch mit denen der threo-Form. Die IR-Spektren (Abb. 1, 2) zeigen die vollständige Absättigung der Doppelbindungen — es fehlt die Absorptionsbande bei 3020/cm (noch deutlicher im Falle der Methylester). Die Absorptionsbanden bei 1100/cm und 2835/cm weisen die Anlagerung der Methoxygruppe an die Doppelbindungen nach. Das Fehlen einer für eine Estercarbonylgruppe typischen Absorption bei 1750/cm im Falle der brom-methoxylierten Fettsäuren beweist, daß ihre Carboxylgruppe nicht verestert wird. Im Falle des brom-methoxylierten Ricinol- und Ricinelaidinsäure-methylesters fehlt die Carbonyl-Valenz-

¹⁵ A. JOVTSCHIEFF, C. R. Acad. bulgare Sci., **12**, 235 (1959); Chem. Abstr. **54**, 22351a (1960); A. JOVTSCHIEFF, Chem. Ber. **93**, 2048 (1960); Chem. Abstr. **55**, 2477c (1961); A. JOVTSCHIEFF, Chem. Ber. **95**, 2629 (1962); Chem. Abstr. **58**, 8896a (1963); A. JOVTSCHIEFF, Nahrung **3**, 153 (1959); Chem. Abstr. **54**, 4000e (1960); Chem. Zbl. **1960**, 9066; A. JOVTSCHIEFF u. A. POPOFF, C. R. Acad. bulgare Sci. **13**, 319 (1960); Chem. Abstr. **55**, 10307a (1961); A. JOVTSCHIEFF, N. BONTSCHEFF u. D. JONKOW, Nahrung **7**, 375 (1963).

¹⁶ Da die Estolidierung der Ricinolsäure in gewissem Maßstab stattfindet, führen wir unsere Versuche mit ihrem Methylester durch.

schwingung bei 1720/cm. Daraus folgt, daß in dem Falle das N-Brom-succinimid nicht ihre Hydroxylgruppe zur Ketogruppe oxydiert. Die Hydroxylgruppen-Valenzschwingung um etwa 3500/cm (gebundene) ist vorhanden (Abb. 2a).

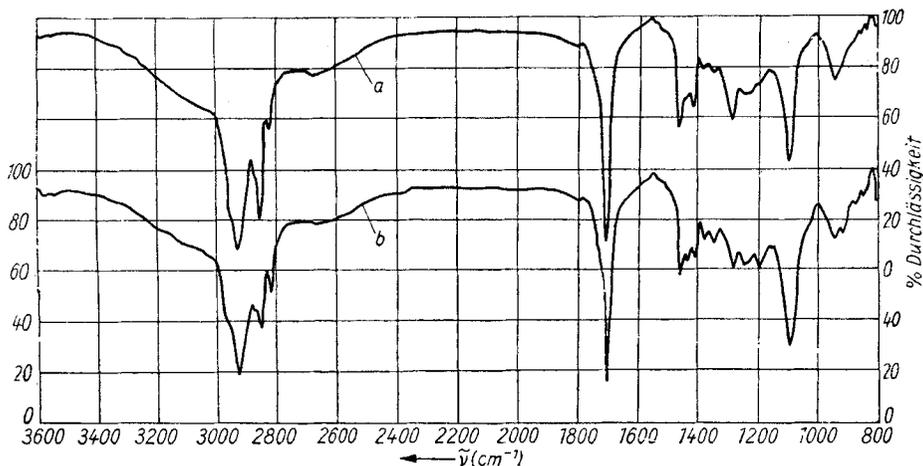


Abb. 1a. IR-Spektrum von brom-methoxylierter Ölsäure in 10% CCl_4 , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

Abb. 1b. IR-Spektrum von brom-methoxylierter Linolensäure in 10% CCl_4 , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

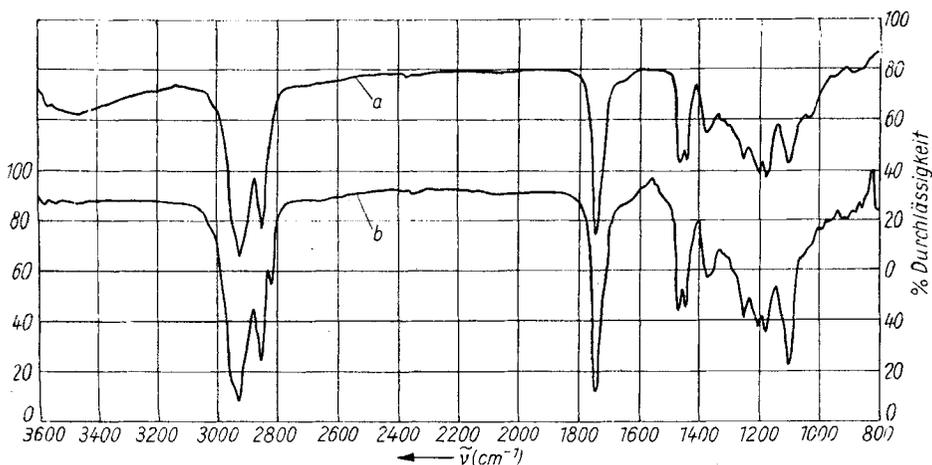


Abb. 2a. IR-Spektrum von brom-methoxyliertem Ricinolsäure-methylester, kapillare Schichte, Küvette KBr

Abb. 2b. IR-Spektrum von brom-methoxyliertem Linolensäure-methylester in 10% CCl_4 , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

Tabelle 1
Eigenschaften einiger brom-methoxylierter Fettsäuren und Ester

Kenngröße	Octadecensäuren		Elaidinsäure		Docosensäuren		Brassidinsäure	
	ber.	Ölsäure	ber.	ber.	ber.	Erucasäure	ber.	ber.
Ausbeute % d. Th.	100	93	96	100	97	95	95	
Dichte, d_{20}^{20}	—	1,1150	1,0890	—	1,0647	1,0394	1,0394	
Brechungsindex, n_D^{20}	—	1,4763	1,4748	—	1,4725	1,4638	1,4638	
Molekularrefraktion	101,4	98,7	101,7	119,4	118,7	118,2	118,2	
Mol.-Gewicht	393,4	389,9 ¹⁸⁾	393,7 ¹⁸⁾	449,5	451,0 ¹⁸⁾	445,6 ¹⁸⁾	445,6 ¹⁸⁾	
Verseifungszahl	—	—	—	—	—	—	—	
Neutralisationszahl	142,6	143,9	142,5	124,8	124,4	125,9	125,9	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Kenngröße	Hydroxy-octadecensäure-ester			Linolsäure		Linolsäure-methylester		Linolensäure	
	ber.	Ricinol-säure-methylester	Ricinelaidsäure-methylester	ber. ¹⁷⁾	gef.	ber. ¹⁷⁾	gef.	ber. ¹⁷⁾	gef.
Ausbeute % d. Th.	100	96	94	100	95	100	90	100	91
Dichte, d_{20}^{20}	—	1,1025	1,1096	—	1,2516	—	—	—	1,3780
Brechungsindex, n_D^{20}	—	1,4735	1,4732	—	1,4879	—	1,4845	—	1,4970
Molekularrefraktion	107,1	107,6	108,0	—	—	—	—	—	—
Mol.-Gewicht	423,4	422,5 ¹⁸⁾	427,0 ¹⁸⁾	—	—	—	—	—	—
Verseifungszahl	265,0	265,6	262,7	—	—	—	—	—	—
Neutralisationszahl	0,0	—	—	114,6	117,3	—	—	93,7	96,9

¹⁷⁾ Berechnet für die entsprechende Zusammensetzung (s. Beschreibung der Versuche).

¹⁸⁾ Berechnet aus der Neutralisationszahl.

¹⁹⁾ Berechnet aus der Verseifungszahl.

Molekularrefraktion, Molekulargewicht, Neutralisations- und Verseifungszahl sowie die Analysendaten der brom-methoxylierten Monoenfettsäuren bzw. ihrer Ester entsprechen den berechneten Werten (s. Tab. 1). Da Polyenfettsäuren nicht verfügbar sind, werden unsere Versuche mit Linol- und Linolensäure sowie Linolsäure-methylester (über 95proz. Reinheit) durchgeführt. Die Brom-methoxyderivate derselben Konzentrate werden mit über 90proz. Ausbeute als undestillierbare, sirupartige (mit dem Brom-Gehalt zunehmende Viskosität), braungelbe, in den gängigen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeiten gewonnen. Dem Licht ausgesetzt, werden sie nach längerer Zeit dunkler. Neutralisationszahl und die Analysendaten der brom-methoxylierten Polyenfettsäuren stimmen mit den für eine entsprechende Zusammensetzung berechneten Werten (s. Tab. 1) gut überein.

Da die mittelständige Olefin-Doppelbindung wenig polarisiert ist, entsteht wahrscheinlich aus den ungesättigten Fettsäuren ein Gemisch von stellungsisomeren racem. Brom-methoxysäuren.

In Analogie zur Brom-Acetoxylierung der ungesättigten Fettsäuren nehmen wir an, daß auch die Brom-Methoxylierung vorwiegend als trans-Anlagerung verläuft. Öl- bzw. Erucasäure und Ricinolsäure-methylester bilden die threo-Form der Brom-methoxyderivate, Elaidin- bzw. Brassidinsäure und Ricinelaidinsäure-methylester die entsprechende erythro-Form. Als Bestätigung der Konformationen hierfür kann das Dipolmoment der diastereomeren Brom-methoxyderivate gelten, das für die aus cis-Monoenfettsäuren oder ihre Ester erhaltenen Produkte kleiner gefunden wird als die aus den trans-Ausgangs-Säuren bzw. -Eestern erhaltenen (s. Tab. 2). Da die erythro-Formen der diastereomeren Brom-acetoxy-Säuren ein größeres Dipolmoment als die threo-Formen besitzen¹⁵⁾, handelt es sich vermutlich bei den trans-brom-methoxylierten um die erythro- und bei den cis-Verbindungen um die threo-Form. Folglich ist der brom-methoxylierten Öl- bzw. Elaidinsäure die threo- bzw. erythro-Form der DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-

Tabelle 2

Dipolmomente der diastereomeren Brom-methoxy-säuren oder ihrer Ester

Diastereomere Brom-methoxy-säuren oder Ester	Dipolmoment, μ (Debye)		
	erythro-Form	threo-Form	Differenz
DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-stearinsäure	2,63	2,37	0,26
DL-13(14)-Brom-14(13)-methoxy-behensäure	2,70	2,54	0,16
DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-12-hydroxy-stearinsäure-methylester	3,04 ²⁰⁾	2,94 ²⁰⁾	0,10

²⁰⁾ In bezug auf das Bromatom und die Methoxygruppe.

stearinsäure, der brom-methoxylierten Eruca- bzw. Brassidinsäure die threo- bzw. erythro-Form der DL-13(14)-Brom-14(13)-methoxy-behensäure und dem brom-methoxylierten Ricinol- bzw. Ricinelaidsäure-methylester die threo- bzw. erythro-Form des DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-12-hydroxy-stearinsäure-methylesters zuzuordnen²⁰).

Auf Grund dieser Untersuchungen wird ein Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von kritischen Paaren der Fettsäuren durch Brom-Methoxylierung²¹) sowie eine Methode zur Bestimmung der Jod- und Gesamtjodzahl von Fetten und Ölen durch Brom-Methoxylierung²²) vorgeschlagen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden auf dem KOFLER-Heizmikroskop und die Jodzahlen (JZ) 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 gebraucht:

N-Brom-succinimid nach l. c.²³) gewonnen und aus Wasser umkristallisiert; Reinheit etwa 98% (jodometrisch).

Ölsäure nach l. c.²⁴) aus Olivenöl gewonnen, n_D^{20} : 1,4585 und JZ: 90,5 (theor.: 89,9).

Elaidinsäure von „Carl Roth, Karlsruhe“, Schmp.: 43,5–44° und JZ: 87,1 (theor.: 89,9).

Erucasäure von „Dr. Theodor Schuchardt GmbH & Co., München“, Schmp.: 30–31° und JZ: 76,2 (theor.: 75,0).

Brassidinsäure von uns aus Erucasäure durch Stickstoffoxyde gewonnen Schmp.: 58–59° und JZ: 73,1 (theor.: 75,0).

Ricinolsäure-methylester von uns gewonnen, $S_{p,12}$: 224–225°; n_D^{20} : 1,4632 und JZ: 80,6 (theor.: 81,2).

Ricinelaidsäure-methylester nach l. c.²⁵) aus dem obigen Ricinolsäure-methylester gewonnen, Schmp.: 27–28° (28,9–29,8°²⁵), n_D^{20} : 1,4473 (1,4470²⁵), und JZ: 80,2 (theor.: 81,2).

Linolsäure von „Fluka AG Chemische Fabrik SG“, n_D^{20} : 1,4698 und JZ: 174,9 (theor.: 181,1), d. h. mit einer Reinheit von 96,6% (statistisch). Der Rest von 3,4% wurde als Stearinsäure angenommen.

Linolsäure-methylester wurde von uns aus Linolsäure durch Methylierung gewonnen, n_D^{20} : 1,4649 und JZ: 163,9 (theor.: 172,4), d. h. mit einer Reinheit von 95,3% (statistisch). Der Rest von 4,7% wurde als Stearinsäure-methylester angenommen.

²¹) A. JOVTSCHIEFF, A. POPOFF, I. MICEV u. S. SPASSOV, Fette-Seife-Anstrichmittel **65**, 913 (1963).

²²) A. JOVTSCHIEFF, noch nicht veröffentlicht.

²³) K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN u. E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. **551**, 80 (1942).

²⁴) L. J. RUBIN u. W. PAISLEY, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 300 (1960); Chem. Abstr. **54**, 15967 d (1960).

²⁵) 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**, 11215 c (1960).

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). Der Rest von 3,7% wurde als Stearinsäure angenommen.

Methanol, puriss., über CaO destilliert.

Diastereomere DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-stearinsäuren

threo-Form: Bei Raumtemperatur löste man in 250 cm³ Methanol 7,0 g (25 mMol) Ölsäure. Nach Zugabe von 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid schüttelte man bis zur völligen Auflösung der Substanz (2–3 Minuten) und beließ die Lösung sodann 1 Stunde bei Raumtemperatur. Dann setzte man 1 l Wasser zu, säuerte die Lösung an (20 cm³ Eisessig), gab 10 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) 9,1 g (93% d. Th.) hellgelbes, öliges Produkt (s. Tab. 1).

$C_{19}H_{37}BrO_3$ (393,3) ber.: C 58,00; H 9,48; Br 20,31;
gef.: C 58,20; H 9,40; Br 19,71.

IR-Absorption: Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1710/cm; Äther-Valenzschwingung 2830/cm und Äther-Deformationsschwingung 1100/cm (s. Abb. 1a).

erythro-Form: Anfarbeitung wie vorstehend lieferte aus 7,0 g (25 mMol) Elaidinsäure, 250 cm³ Methanol und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid ein hellgelbes, öliges Produkt (9,4 g, 96% d. Th., s. Tab. 1).

$C_{19}H_{37}BrO_3$ (393,4) ber.: C 58,00; H 9,48; Br 20,31;
gef.: C 58,53; H 9,85; Br 20,01.

IR-Absorption: identisch wie im Falle der threo-Form.

Diastereomere DL-13(14)-Brom-14(13)-methoxy-behensäuren

threo-Form: Anfarbeitung wie im Falle der Herstellung der diastereomeren Brom-methoxy-stearinsäuren lieferte aus 8,5 g (25 mMol) Erucasäure, 250 cm³ Methanol und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur ein gelbes und öliges Produkt (11,0 g, 97% d. Th.), das nach Stehenlassen bei Raumtemperatur im Laufe von einigen Tagen teilweise erstarrte. Das Produkt ist bei 30° völlig flüssig (s. Tab. 1).

$C_{23}H_{45}BrO_3$ (449,5) ber.: C 61,45; H 10,09; Br 17,78;
gef.: C 60,94; H 10,15; Br 18,01.

IR-Absorption: identisch wie im Falle der brom-methoxylierten Ölsäure.

erythro-Form: 8,5 g (25 mMol) Brassidinsäure, 250 cm³ Methanol und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid wurden wie bei Erucasäure umgesetzt und lieferten 10,8 g (95% d. Th.) eines halbfesten, hellgelben Produktes, das bei 50° völlig flüssig ist (s. Tab. 1).

$C_{23}H_{45}BrO_3$ (449,5) ber.: C 61,45; H 10,09; Br 17,78;
gef.: C 62,09; H 10,21; Br 17,60.

IR-Absorption: identisch wie im Falle der threo-Form.

Diastereomere DL-9(10)-Brom-10(9)-methoxy-12-hydroxy-stearinsäure-methylester

threo-Form: Wie oben beschrieben ist, lieferten 7,5 g (25 mMol) Ricinolsäure-methylester, 250 cm³ Methanol und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur 9,7 g (96% d. Th.) bewegliche und helle Flüssigkeit (s. Tab. 1).

$C_{20}H_{39}BrO_4$ (423,4) ber.: C 56,73; H 9,28; Br 18,87;
gef.: C 57,02; H 9,21; Br 18,40.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1745/cm; Äther-Deformationschwingung 1100/cm und Hydroxy-Valenzschwingung um etwa 3460/cm (gebundene) (s. Abb. 2a).

erythro-Form: Aufarbeitung wie oben lieferte aus 7,5 g (25 mMol) Ricinelaidinsäuremethylester, 250 cm³ Methanol und 9,0 g (50 mMol) N-Brom-succinimid eine Flüssigkeit (9,6 g, 94% d. Th., s. Tab. 1).

C₂₀H₃₉BrO₄ (423,4) ber.: C 56,73; H 9,28; Br 18,87.
gef.: C 57,14; H 9,08; Br 19,00.

IR-Absorption: identisch wie im Falle der threo-Form.

Brom-Methoxylierung der Linolsäure

Bei Raumtemperatur löste man in 200 cm³ Methanol 2,8 g (10 mMol) Linolsäure und 7,2 g (40 mMol) N-Brom-succinimid. Nach 1 Stunde wurde die Lösung, wie vorstehend beschrieben, behandelt. Es wurden 4,8 g (95% d. Th.) hellgelbes, öliges Produkt gewonnen (s. Tab. 1).

Berechnet für eine Zusammensetzung der Linolsäure aus 96,6% Linol- und 3,4% Stearinsäure:

ber.: C 48,77; H 7,79; Br 30,73;
gef.: C 47,97; H 7,33; Br 30,07.

IR-Absorption: identisch wie im Falle der brom-methoxylierten Linolensäure.

Brom-Methoxylierung des Linolsäure-methylesters

2,9 g (10 mMol) Linolsäure-methylester, 200 cm³ Methanol und 7,2 g (40 mMol) N-Brom-succinimid, wie oben umgesetzt, lieferten 4,6 g (90% d. Th.) hellbraunes, viskoses Öl (s. Tab. 1).

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

ber.: C 50,20; H 8,06; Br 29,49;
gef.: C 50,92; H 7,95; Br 29,22.

IR-Absorption: Estercarbonyl-Valenzschwingung 1740/cm; Äther-Valenzschwingung 2830/cm und Äther-Deformationsschwingung 1100/cm (s. Abb. 2b).

Brom-Methoxylierung der Linolensäure

Aufarbeitung wie vorstehend lieferte aus 2,8 g (10 mMol) Linolensäure, 200 cm³ Methanol und 10,8 g (60 mMol) N-Brom-succinimid nach 1stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur 5,6 g (91% d. Th.) gelbbraunes, sehr viskoses Öl (s. Tab. 1).

Berechnet für eine Zusammensetzung der Linolensäure aus 96,3% Linolen- und 3,7% Stearinsäure:

ber.: C 42,54; H 6,66; Br 37,77;
gef.: C 43,25; H 6,68; Br 37,50.

IR-Absorption: Carboxylcarbonyl-Valenzschwingung 1710/cm; Äther-Valenzschwingung 2830/cm und Äther-Deformationsschwingung 1100/cm (s. Abb. 1b).

Der Verfasser spricht Herrn Dr. V. JEHLIČKA (Prag) für die Dipolmoment-Messungen seinen Dank aus.

Sofia, Institut für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1964.