

Höhere Fettaldehyde und ihre Umsetzung mit 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazid

Von

S. M. A. D. Zayed und I. M. I. Fakhr

Aus dem National Research Centre, Dokki, Kairo (V. A. R.)

(Eingegangen am 16. Januar 1964)

Langkettige, gesättigte, aliphatische Aldehyde sowie 10-Undecen- und Ölsäure-aldehyd wurden durch Hydrogenolyse der entsprechenden N-1-Acyl-3,5-dimethylpyrazole erhalten. Die Fettaldehyde wurden als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone und 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazone charakterisiert. 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazid führt zu intensiv farbigen, reversibel spaltbaren Hydrazonen. Die Hydrazone homologer Aldehyde C₁₂—C₁₈ lassen sich auf Silicagel-Schichten gut trennen.

Im Rahmen biochemischer Studien sind die Fettaldehyde von Interesse. Ihr Vorkommen im Fettstoffwechsel wurde von Kaufmann¹ angedeutet. Wegen ihrer leichten Veränderlichkeit stellte die Reindarstellung der langkettigen Fettaldehyde eine große Schwierigkeit dar. Aus den Methylaniliden der 10-Undecen-, Öl-, 9-Decin- und 10-Undecin-säure wurden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, nach dem Verfahren von Weygand², die zugehörigen Aldehyde hergestellt³. Durch die Reduktion der Fettsäure-arylamide, z. B. Carbazol-, Phentiazin- oder Diphenylamin-Derivate, mit Lithiumaluminiumhydrid, konnten langkettige gesättigte⁴ sowie ungesättigte C₁₈-Fettaldehyde⁵ in guten Ausbeuten erhalten werden.

¹ H. P. Kaufmann und H. Kirschnock, Fette und Seifen **57**, 883 (1955).

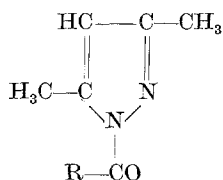
² F. Weygand, G. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer und I. Eigen, Angew. Chem. **65**, 525 (1953).

³ S. S. Nigam und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 3320.

⁴ H. P. Kaufmann und H. Kirschnock, Fette und Seifen **55**, 851 (1953).

⁵ H. P. Kaufmann und H. Kirschnock, Fette und Seifen **60**, 1125 (1958).

Wie wir gefunden haben, sind die langkettigen Fettaldehyde nach dem Verfahren von *Ried* und Mitarb.⁶ durch die hydrogenolytische Spaltung der entsprechenden N-1-Acyl-3,5-dimethylpyrazole (I) in guten Ausbeuten zugänglich.



- Ia, R = (CH₂)₁₀—CH₃
 b, R = (CH₂)₁₂—CH₃
 c, R = (CH₂)₁₄—CH₃
 d, R = (CH₂)₁₆—CH₃
 e, R = (CH₂)₁₈—CH₃
 f, R = (CH₂)₂₀—CH₃
 g, R = (CH₂)₅—CH=CH₂
 h, R = (CH₂)₇—CH=CH—(CH₂)₇—CH₃

Die N₁-Acyl-3,5-dimethylpyrazole Ia—h waren leicht aus den entsprechenden Carbonsäurehydraziden durch Schütteln mit Acetylaceton in wäßrig-alkoholischer Salzsäure zugänglich. Die Umsetzung von Fettsäurechloriden mit 3,5-Dimethylpyrazol ergab I in fast quantitativer Ausbeute.

Das IR-Spektrum von Ic zeigt eine starke Carbonylbande bei 5,7 μ (1754 cm⁻¹). Verglichen mit Säureamiden ($\nu_{\text{C=O}}$ um 1645 cm⁻¹), ist die Carbonylabsorption sehr stark nach höheren Frequenzen verschoben. Mit kurzkettigen aliphatischen Acylresten, z. B. Propionyl, hat *Ried*⁷ eine kleinere Verschiebung nach höheren Frequenzen beobachtet ($\nu_{\text{C=O}}$ = 1722 cm⁻¹), was auf einer Erhöhung der Kraftkonstanten der C=O-Bindung zurückgeführt wurde. Das Spektrum zeigt auch eine starke Bande um 1590 cm⁻¹, die in den Spektren von polyalkylsubstituierten Pyrazolen vorkommt und als eine Pyrazolkernschwingung betrachtet wurde⁸.

Hydrogenolyse der Pyrazole wurde mit frisch hergestellter LiAlH₄-Lösung in absol. Äther, unter Ausschluß von Feuchtigkeit, durchgeführt. Die Reduktion verlief bei Zimmertemp. in 16 Stdn. nahezu quantitativ. Nach der Reduktion wurde unverbrauchtes LiAlH₄ mit Essigester zerstört. Die Zersetzung des gebildeten Komplexes wurde mit kalter verd. H₂SO₄ vorgenommen und im Anschluß daran der Aldehyd abgetrennt. Mit dieser schonenden Methode wurden die höheren Fettaldehyde — besonders durch schnelle Aufarbeitung — weitgehend frei von Polymerisationsprodukten erhalten.

Die gewonnenen Aldehyde wurden durch Umsetzung mit einer alkohol. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid in 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt. Die Hydrazone der geradzahligen C₁₂—C₂₀-Aldehyde zeigen ähnliche IR-Spektren. Die NH-Valenzschwingung liegt bei 2,92 μ , die NO₂-Absorptionen bei 6,58 und 7,5 μ . Sie zeigen alle eine für 1,2,4-trisubstituierte Phenylgruppe charakteristische Bande um 12,0 μ , die bei den

⁶ W. Ried und F.-J. Königstein, *Angew. Chem.* **70**, 165 (1958); *Ann. Chem.* **622**, 37 (1959); W. Ried, G. Deuschel und A. Kotélko, *Ann. Chem.* **642**, 121 (1961).

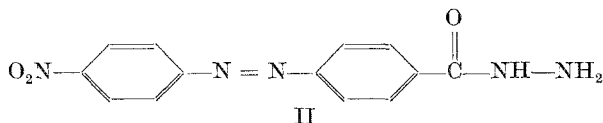
⁷ W. Ried und F.-J. Königstein, *Ann. Chem.* **625**, 53 (1959).

⁸ G. Zerbi und C. Alberti, *Spectrochim. Acta* [London] **19**, 1261 (1963).

Spektren von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen beobachtet wurde⁹. Die $\nu_{C=N}$ fällt mit der aromatischen Schwingung um $6,25 \mu$ zusammen¹⁰.

Umsetzung mit 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazid

Für die Charakterisierung und Bestimmung von Mikromengen von Carbonylverbindungen wurde 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazid (II) vorgeschlagen¹¹. II ergibt mit Carbonylverbindungen tieffarbige hochschmelzende Derivate, die reversibel spaltbar sind. Die Umsetzung von höheren Aldehyden mit II verläuft in absol. Äthanol nahezu quantitativ. Die Kondensationsprodukte sind intensiv farbig, haben hohe Schmelzpunkte und eignen sich zur Chromatographie. Sie lassen sich mit verd. H_2SO_4 unter schonender Rückbildung wieder in ihre Komponenten spalten.



Die IR-Spektren der Hydrazone zeigen außer der Amid-I-Bande um $6,0 \mu$ die NH-Valenzschwingung und NH-Deformationsschwingung sekundärer Amide bei 3 bzw. $6,45 \mu$ sowie die NO_2 -Absorptionen um $6,55$ und $7,4 \mu$ ¹¹.

Die UV-Spektren der 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazone zeigen eine hohe Absorptionsbande bei $330-332 m\mu$. Die hohe Extinktion dieser Bande ist zur quantitativen Erfassung von Mikromengen an Carbonylverbindungen besonders vorteilhaft.

Dünnschichtchromatographie

Die 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazone der homologen Aldehyde $C_{12}-C_{18}$ wurden auf Silicagel-Schichten¹² aufsteigend chromatographiert. Das Gemisch (vgl. Tab. 1) ließ sich auf einer Trennstrecke

Tabelle 1. R_F -Werte der 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazone höherer Aldehyde

Hydrazon von	R_F -Wert
Laurinaldehyd	0,83
Myristinaldehyd	0,70
Palmitinaldehyd	0,47
Stearinaldehyd	0,35

⁹ Vgl. J. H. Ross, *Analyt. Chem.* **25**, 1288 (1953).

¹⁰ Vgl. L. A. Jones, J. C. Holmes und R. B. Seligman, *Analyt. chem.* **28**, 191 (1956).

¹¹ S. M. A. D. Zayed und I. M. I. Fakhr, *Ann. Chem.* **662**, 165 (1963).

¹² Die Herstellung erfolgte mit Kieselgel G „Merck“ und der Desaga-Grundausrüstung zur Dünnschicht-Chromatographie Nr. 600.

von 17 cm sauber in seine vier Komponenten trennen. Als Elutionsmittel diente ein Benzol—Methanol-Gemisch (95:5). Das C₁₂-Derivat hat den höchsten *R_F*-Wert (Tab. 1).

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in Nujol mit Perkin-Elmer Infra-cord, Modell 137, aufgenommen. Die UV-Spektren in Äthanol mit Carl-Zeiss-Spectrophotometer, Modell PM Q II, gemessen.

N-1-Acyl-3,5-dimethylpyrazole (I)

a) 0,1 Mol Hydrazid wird zu einem Gemisch von 10 ml 2*n*-HCl, 20 ml Wasser und 20 ml Äthanol gegeben und mit 0,15 Mol Acetylaceton versetzt. Das Gemisch wird im Schüttelapparat 15 Min. geschüttelt. Der aus-

Tabelle 2. Übersicht über die analysierten *N-1-Acyl-3,5-dimethylpyrazole (I)*

Acylpyrazol	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysen (oben ber., darunter gef.)		
			C, %	H, %	N, %
I b	34°	C ₁₉ H ₃₄ N ₂ O (306,5)	74,46	11,18	9,15
			74,81	10,97	9,34
I c	42°	C ₂₁ H ₃₈ N ₂ O (334,6)	75,39	11,45	8,37
			75,60	11,75	8,45
I d	46°	C ₂₃ H ₄₂ N ₂ O (362,6)	76,19	11,68	7,73
			76,02	11,81	8,06
I e	43°	C ₂₅ H ₄₆ N ₂ O (390,7)	76,86	11,87	7,17
			76,92	12,01	7,35
I f	48°	C ₂₇ H ₅₀ N ₂ O (418,7)	77,45	12,04	6,69
			77,61	12,32	6,47

geschiedene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Die Pyrazole sind mit den nach b) hergestellten authentischen Präparaten identisch. Analytische Daten in Tab. 2.

Die aus Laurin-, Öl- und 10-Undecen-säurehydraziden dargestellten Pyrazole wurden nicht isoliert. Das Rohprodukt wurde für die Darstellung des jeweiligen Aldehyds weiter verarbeitet.

b) 0,1 Mol Fettsäurechlorid in 10 ml trockenem Benzol wird langsam zu einem Gemisch aus 0,1 Mol 3,5-Dimethylpyrazol und 0,15 Mol Pyridin in 30 ml trockenem Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. bei Raumtemp. belassen. Die benzol. Schicht wird mit verd. HCl, dann mit 0,5*n*-Na₂CO₃-Lösung und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wird das Pyrazol aus Äthanol umkristallisiert.

Darstellung der Aldehyde

0,003 Mol Pyrazol werden in 100 ml absol. Äther gelöst. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird langsam bei 0° 1,5 ml LiAlH₄-Lösung zugetropft (1 ml Äther enthält 100 mg LiAlH₄ [0,005 Mol]). Dabei scheidet sich ein farbloser

Komplex ab. Nach 16stdg. Stehen bei Raumtemp. wird der Überschuß von LiAlH_4 mittels Essigester zerstört und der Komplex mit Eis und verd. H_2SO_4 hydrolysiert. Die Ätherextrakte schüttelt man mit 0,5*n*- Na_2CO_3 -Lösung und dann mit Wasser aus. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über CaCl_2 wird der Äther verdampft. Der Rückstand wird in Äthanol gelöst und zur Charakterisierung des Aldehyds benützt.

Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Die äthanol. Lösung des Aldehyds wird mit der ber. Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid in Methanol umgesetzt und das Gemisch 1 Stde. auf 40° erwärmt. Die entstehenden Hydrazone werden auf eine Al_2O_3 -Säule (Al_2O_3 neutral „Merck“, 15 × 1 cm, Aktivitätsstufe III) chromatographiert und mit Benzol eluiert. Die so gereinigten Hydrazone werden aus Methanol umkristallisiert. Die Hydrazone sind orange-gelb.

Laurinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 103°. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 15,37. Gef. N 15,19.

Myristinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 104° (Lit.: Schmp. 108°³). $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 14,28. Gef. N 14,61.

Palmitinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 106° (Lit.: Schmp. 108°³). $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 13,32. Gef. N 13,08.

Stearinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 105° (Lit.: Schmp. 110°³). $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 12,49. Gef. N 12,27.

Arachinaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 96°. $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 11,75. Gef. N 11,62.

Beheninaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 94°. $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 11,10. Gef. N 10,90.

10-Undecenaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 90° (Lit.: Schmp. 92°³, 91°¹³). $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 16,08. Gef. N 15,91.

Ölsäurealdehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, Schmp. 69° (Lit.: Schmp. 68°^{3,4}). $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 12,55. Gef. N 12,90.

Umsetzung mit 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazid (II)

Die äthanol. Lösung des rohen Aldehyds wird mit etwas weniger als der ber. Menge von II versetzt. Das Gemisch wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen wird Äthanol entfernt und das rohe Produkt auf einer Silicagel-Säule chromatographiert. Als Entwicklungsflüssigkeit eignet sich eine Mischung von Benzol und Methanol (95:5). Für 100 mg Substanz kam eine Säule 15 × 1 cm zur Anwendung. Die gereinigten Derivate werden aus Äthanol umkristallisiert. Analytische Daten in Tab. 3.

Die *Spaltung der Hydrazone* wird — wie schon beschrieben¹¹ — mit 6*n*- H_2SO_4 unter N_2 vorgenommen. Unter diesen Bedingungen läßt sich Palmitinaldehyd in etwa 70% aus dem Hydrazon zurückgewinnen.

Dünnschichtchromatographie

Die tiefenfarbigen 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäurehydrazone der geradzahigen gesättigten Fettaldehyde C_{12} — C_{18} werden auf Kieselgel-G (E. Merck, für Dünnschichtchromatographie nach *Stahl*) Schichten chromatographiert. Die Chromatographie erfolgt aufsteigend bei 20° auf Platten der Größe

¹³ *Chr. Grundmann*, Ann. Chem. **524**, 31 (1963).

20 × 20 cm. Zur Beschichtung werden 30 g Kieselgel in 65 ml Wasser suspendiert und die gesamte Menge auf 5 Platten verteilt. Die beschichteten Platten werden etwa 2 Stdn. bei 110° aktiviert. Die Entwicklungskammer kleidet man mit Fließpapier aus, das mit dem Eluierungsmittel getränkt

Tabelle 3. Hydrazone aus 4'-Nitro-azobenzol-4-carbonsäure-hydrazid

Hydraczn von	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysen (oben ber., darunter gef.)		
			C, %	H, %	N, %
Laurinaldehyd	161—163°	C ₂₅ H ₃₃ N ₅ O ₃ (451,6)	66,49 66,19	7,37 7,27	15,28 15,07
Myristinaldehyd	159—160°	C ₂₇ H ₃₇ N ₅ O ₃ (479,6)	67,61 67,49	7,77 7,52	14,60 14,54
Palmitinaldehyd	162°	C ₂₉ H ₄₁ N ₅ O ₃ (507,7)	68,61 68,86	8,14 7,91	13,80 14,00
Stearinaldehyd	164°	C ₃₁ H ₄₅ N ₅ O ₃ (535,7)	69,50 69,85	8,47 8,70	13,07 13,41
Arachinaldehyd	146—147°	C ₃₃ H ₄₉ N ₅ O ₃ (563,8)	70,30 70,12	8,76 8,57	12,42 12,23
Behenaldehyd	168—171°	C ₃₅ H ₅₃ N ₅ O ₃ (591,9)	71,03 70,89	9,03 8,88	11,83 11,67
10-Undecenaldehyd	163°	C ₂₄ H ₂₉ N ₅ O ₃ (435,5)	66,19 65,81	6,71 6,67	16,08 15,91
Ölsäurealdehyd	161—162°	C ₃₁ H ₄₃ N ₅ O ₃ (533,7)	69,76 69,47	8,12 7,99	13,12 13,50

wurde. Die Substanzen werden 1,5 cm vom unteren Rand und mindestens 1,5 cm von den Seitenrändern entfernt in Mengen von 5—10 γ aufgetragen. Zur Entwicklung dient Benzol—Methanol (95:5). Die Steighöhe beträgt 17 cm und wird durch eine vor Beginn der Entwicklung in die Schicht eingeritzte Trennlinie begrenzt. Die Laufzeit mit dem Elutionsgemisch ist etwa 30 Min. Die R_F -Werte sind in Tab. 1 angegeben.