

ZUR STRUKTUR DER CYCLISCHEN FETTSÄUREN AUS DER THERMISCHEN CYCLISIERUNG VON α - UND β -ELAEOSTEARINSÄUREMETHYLESTER

A. N. SAGREDOS und J. D. VON MIKUSCH

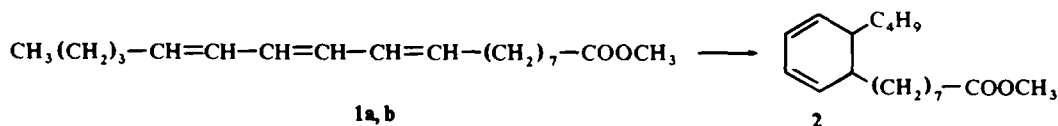
Unilever Forschungslaboratorium, Hamburg

(Received in Germany 10 July 1970; received in the UK for publication 18 July 1970)

Zusammenfassung—Bei der thermischen Cyclisierung von α - bzw. β -Elaeostearinsäure-Me bei 180° wurden cyclische monomere Carbonsäuren in einer Ausbeute von ca. 7.5% bzw. 9% erhalten. Sie bestanden hauptsächlich aus einer Mischung von ω -(2-Alkylcyclohexadienyl)carbonsäure-Me mit dem Diensystem in 3:5-, 2:4-, 4:6-, 1:3- und/oder 1:5-Stellung sowie aus cyclischen Konjugadienen mit einer semicyclischen bzw. exocyclischen Doppelbindung, neben wenig ω -(*o*-Alkylphenyl)carbonsäuren-Me

Abstract—In the thermal cyclisation of methyl α - or β -eleostearate at 180° cyclic monomeric carboxylic acids were obtained in approx. 7.5% and 9% yields respectively. They were found to consist chiefly of a mixture of methyl ω -(2-alkylcyclohexadienyl)carboxylates with the diene system in 3:5, 2:4, 4:6, 1:3 and/or 1:5 positions and of cyclic conjugated dienes with a semicyclic or an exocyclic double bond. In addition, there were small amounts of methyl ω -(*o*-alkylphenyl)carboxylates.

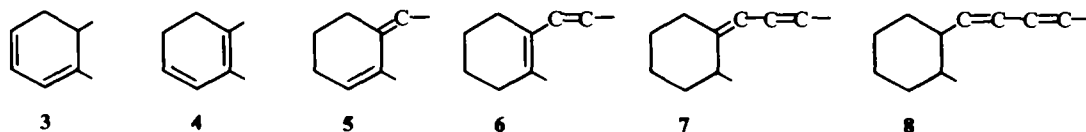
BEI DER Untersuchung der chemischen Veränderungen von Holzöl unter der Einwirkung von Licht und Hitze erhielt Rossmann¹ aus α - und β -Elaeostearinsäuremethylester ein monomeres Produkt, dem er die Struktur einer 8-(2-Butyl-cyclohexa-3,5-dienyl) octansäure (**2**) zuschrieb.



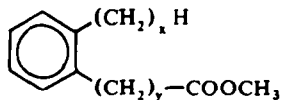
a α -Elaeostearinsäure-Me: 9 *cis*/11 *trans*/13 *trans*

b β -Elaeostearinsäure-Me: 9 *trans*/11 *trans*/13 *trans*

Nach Rivett² können bei der thermischen Cyclisierung von **1b** aus der zunächst gebildeten Substanz **2** die folgenden Konjugdien-Isomeren entstehen:



Außer ungesättigten Isomeren liefern **1a** sowie **1b** beim Erhitzen auch Ester der ω -(*o*-Alkylphenyl)carbonsäuren **9**.^{3,4}



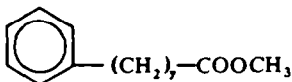
9

$$x + y = 11$$

Nachdem das Auftreten einiger der obigen Strukturen bei der alkalischen Cyclisierung von **1** inzwischen sichergestellt worden war^{5,6}, wurde nun die thermische Cyclisierung von α - und β -Elaeostearinsäure-Me erneut untersucht und die Struktur der entstehenden cyclischen Monomeren bestimmt. Um den Anteil an Polymeren möglichst gering zu halten, wählten wir eine Reaktionstemperatur von 180°.²

Die umzusetzende Substanz wurde in einer evakuierten Ampulle erhitzt, wobei aufgrund des Anstiegs der Bande für 1,2-disubstituiertes Cyclohexadien⁷ bei 695 cm⁻¹ für **1a** bzw. **1b** eine Reaktionsdauer von 48 bzw. 8 h festgelegt wurde.

Die als Harnstoffnichtaddukt isolierten cyclischen Carbonsäure-Me aus **1a** enthielten, wie die Oxydation mit Perameisensäure zeigte,⁶ ca. 7% und die aus **1b** ca. 2-4% aromatische Carbonsäure-Me, die hauptsächlich aus **9** mit $y = 0-10$ (Hauptkomponente: $y = 7$) neben wenig ω -Phenylcarbonsäure-Me (**10**) bestanden.



10

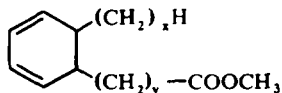
$$y = 6-9 \text{ (Hauptkomponente } y = 7)$$

Der Gesamtgehalt des Harnstoffnichtaddukts an cyclischen Carbonsäure-Me, nach Hydrierung mit Pd/C bestimmt,⁸ betrug bei **1a** ca. 83% und bei **1b** ca. 91%. Das Harnstoffnichtaddukt zeigte im IR-Spektrum außer einer mittelstarken Absorptionsbande bei 695 cm⁻¹ schwache Banden bei 750 cm⁻¹ (*o*-Substitution), 945 und 990 cm⁻¹ (*c/t* und *t/t/t*-Konjugation) und 965 cm⁻¹ (*isol. trans*).

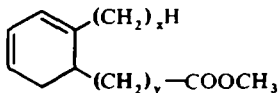
Die Lage der konjugierten Doppelbindungen der Cyclohexadien-Carbonsäuren wurde nach Umsetzung des Harnstoffnichtadduktes mit Acetylendicarbonsäure-diMe (ADS) ermittelt.^{7,9,10} Dabei wurden als Reaktionsprodukte⁷ die homologen α -Olefine (aus **13**) von Äthylen bis Tridecen mit α -Hexen als Hauptkomponente, die homologen ω -Monoencarbonsäure-Me (aus **12**) Propen- bis Tridecencarbonsäure-Me mit Decencarbonsäure-Me als Hauptkomponente und die isomeren Tetradecensäure-Me CH₃-(CH₂)_x-CH=CH-(CH₂)_y-COOCH₃ mit $x + y = 10$ (aus **11**) nachgewiesen.

Nach Oxydation der bei der Umsetzung entstandenen Alder-Rickert-Aromaten mit Salpetersäure wurden Phthalsäure, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure (aus **12** und **13**) und 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure (aus **14** und **15**) nachgewiesen.

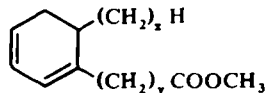
Dieses Ergebnis stellt das Vorkommen von Cyclohexadien-Derivaten mit Struktur **11** bis **15** sicher.^{5,10}



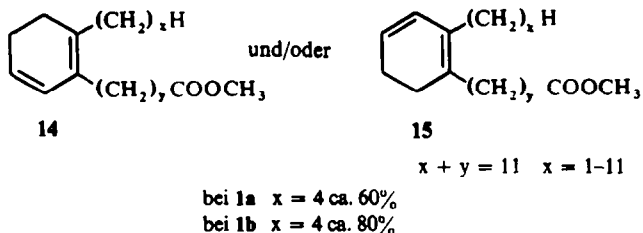
11



12



13



Die Verbindung 11 mit $x = 4$ ist das von Rossmann¹ postulierte Cyclohexadien-Derivat 2. Die Strukturen 12 bis 15 entsprechen den von Rivett² angenommenen 3 und 4.

Um auch die nicht nach Diels–Alder adduktbildenden Carbonsäure-Me⁹ zu erfassen, wurde das Harnstoffnichtaddukt mit Tetracyanoäthylen umgesetzt und die nach Diels–Alder reagierenden Cyclohexadiene 11 bis 15 und die linearen C₁₈-Konjuene säulenchromatographisch quantitativ abgetrennt.¹¹

Dabei wurde eine Nicht–Diels–Alder–Fraktion von ca. 20%, bzg. auf Harnstoffnichtaddukt, erhalten, die noch erhebliche Mengen an linearen *c/t*-Dien-carbonsäure-Me (Banden bei 985 und 948 cm⁻¹) enthält. Nach Bestrahlen des Harnstoffnichtaddukts vor der Tetracyanoäthylen-Umsetzung mit UV-Licht in Gegenwart von J₂ erhält man die Nicht–Diels–Alder–Fraktion praktisch frei von linearen Estern.

Das UV- und IR-Spektrum der bestrahlten Fraktion weisen auf ein Gemisch von Aromaten 9 (starke Bande bei 750 cm⁻¹) und cyclischen Konjudienen (Absorption bei 235 nm) mit Struktur 5 (schwache Bande bei 600 cm⁻¹),¹¹ 6 (mittelstarke Bande bei 965 cm⁻¹) und 7 (mittelstarke Bande bei 985 cm⁻¹ und schwache bei 948 cm⁻¹) hin. Konjudiene dieser Struktur bilden aus sterischen Gründen kein Dien-1,4-Addukt.¹² Verbindung 8 konnte mit der angewandten Methode nicht nachgewiesen werden.

Bei der thermischen Belastung von 1 entstehen also neben einigen weiteren Verbindungen (6, 7) die gleichen cyclischen Carbonsäuren wie bei der Alkali-Cyclisierung von 1.^{5,6,11} Die Hauptkomponente ist hier jedoch jeweils die Ringverbindung mit $x = 4$, bzw. $y = 7$, während bei den cyclischen Carbonsäuren aus der Alkali-Cyclisierung die Isomeren mit $x = 3$ bis 5 als Hauptkomponenten vertreten waren.¹³

Zum Reaktionsmechanismus nehmen wir an, dass sich das Konjutrien 1 zunächst durch Konfigurationsumlagerung in ein cyclisierungsfähiges System mit zentraler *cis*-Doppelbindung umwandelt, das dann über einen Mehrzentren-Prozess in das Cyclohexadien-Isomere 11 mit $x = 4$ übergeht.¹⁴ Durch Wanderung des konjugierten Triensystems entlang der aliphatischen Kette entstehen daneben die Seitenketten-Isomeren. Nach der Ringbildung verschiebt sich das Konjudiensystem, wobei aus der Verbindung 11 die Isomeren mit anderer Lage der Doppelbindung gebildet werden. Bemerkenswert ist, dass trotz der kürzeren Reaktionsdauer die Ausbeute an cyclischen Komponenten aus 1b mit ca. 9% d. Th. etwas grösser ist als die aus 1a (ca. 7,5%). Das durch eine einfache Umlagerung der zentralen *trans*-Doppelbindung aus 1b entstehende *t,c,t*-Isomere unterliegt bevorzugt der Cyclisierung.¹⁵ Die längere Reaktionsdauer bei 1a führt zur Bildung einer wesentlich grösseren Menge an Aromaten 9 und zu einer breiteren Verteilung der anfallenden Stellungen- und Seitenketten-Isomeren, was aus den unterschiedlichen Mengenverhältnissen

der aus **1a** bzw. **1b** erhaltenen Isomeren hervorgeht. Bei **1b** betrug z. B. das Mengenverhältnis des Isomeren mit Butyl-Seitenkette ($x = 4$) zu den restlichen Seitenketten-Isomeren = 4:1, der Isomeren **12** und **13** zu **14** und **15** = 6:1. Bei **1a** lagen die entsprechenden Werte bei 2:1 und 3:1.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die α -Elaeostearinsäure wurde nach Verseifen von Holzöl durch Umkristallisation der Holzölfettsäuren isoliert. Schmp. = 44–45° (Petroläther).

Die β -Elaeostearinsäure wurde nach Verseifen von elaidinisiertem Holzöl gewonnen. Schmp. = 69–70–70–5° (Petroläther).

Die Methylester **1a** und **1b** wurden durch Veresterung der entsprechenden Säuren mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ hergestellt.

Thermische Cyclisierung von **1a**

15 g von **1a**, verdünnt mit 45 g Stearinsäure-Me, wurden in einer evakuierten Ampulle 48 h bei 180° erhitzt. Das Produkt wurde abdestilliert und das Destillat (93·8%, bzg. auf einges. **1a**) über eine Harnstoffsäule adduktisiert.¹⁶ Harnstoffnichtaddukt = 7·5%, bzg. auf **1a**. Gaschromatographie (nach Hydrierung⁸): lineare Fettsäure als C_{18} -Me = 17%, **9** = 27·2% und ω -(2-Alkylcyclohexyl)carbonsäure-Me = 55·8% Gehalt an **9** und **10** (nach Oxydation mit Perameisensäure⁶): 7%, bzg. auf Harnstoffnichtaddukt. Flächen-Verhältnis von **9**, γ -**7**:**10**, γ -**7** = 44:1. UV-Spektrum: λ_{max} = 236–237 nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 237) und 271 nm (Trien-Maximum, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 283). IR-Spektrum: 695 (m, 1,2-disubst. Cyclohexadien), 945 (w), 965 (w, isol. *trans*), 990 (m, trien-Bande) und 1735 cm^{-1} (s, COOR).

Alder-Rickert-Addition von ADS an Harnstoffnichtaddukt

1 g des Nichtadduktes wurde mit 0·43 g ADS 7 h bei 135° unter Überleiten von N_2 gerührt. Die flüchtigen Anteile wurden als Bromide in Bromwasser aufgefangen.⁷ Es wurden die homologen 1,2-Dibromide $\text{BrCH}_2\text{—BrCH—}(\text{CH}_2)_x\text{H}$, $x = 0\text{--}11$ ($x = 4$ ca. 65 Flächen-%) nachgewiesen.⁷ Die nichtflüchtigen Anteile wurden im gleichen Volumen abs EtOH gelöst und mit 10% PtO_2 bei 50° 16 h unter Schütteln hydriert.

Gaschromatographie (Bedingungen: 3% Apiezon L auf Aeropak, Temp-Programm, sowie 10% Polyäthylenglykoldipat auf Celite 545, Temp 150°): Es wurden folgende Methylester nachgewiesen: Decan-bis Tetradecansäure-Me, Stearinsäure-Me, Bernsteinsäure-diMe und Phthalsäure-diMe. Verhältnis der Flächen von Decan-: Tetradecansäure-Me = 33:67. Oxydation mit Salpetersäure: 0·34 g der hydrierten Produkte wurden mit 1·75 ml konz HNO_3 in einem Bombenrohr bei 180° oxydiert und die erhaltenen Benzolpolycarbonsäuren (26%, bzg. auf einges. Produkt) mit CH_2N_2 verestert.⁷

Gaschromatographie (Bedingungen: 3% Silicongummi auf Chromosorb, Temp. 228°): 1,2,3-Benzoltricarbonsäure-triMe = 44%, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure-tetraMe = 11%, Phthalsäure-diMe = 14% und Sonstiges = 30%.

Dünnschichtchromatographie:⁷ Es wurden nachgewiesen: Phthalsäure-diMe und 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure-tetraMe. 1,2,3-Benzoltricarbonsäure-triMe und 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure-tetra-Me (in Spuren) wurden gemeinsam aus den Platten isoliert und im GLC identifiziert.

Thermische Cyclisierung von **1b**

30 g **1b** wurden 8 h bei 180° in einer evakuierten Ampulle erhitzt. Destillat: 74·5%, bzg. auf einges. **1b**. Harnstoffnichtaddukt (2 \times Säulenadduktion): 9·3%, bzg. auf **1b**. Gaschromatographie (nach Hydrierung⁷): lineare Fettsäure-Me als C_{18} -Me = 9·4%, **9** = 42% und ω -(2-Alkylcyclohexyl)carbonsäure-Me = 43·4% Gehalt an **9** und **10** (nach Oxydation mit Perameisensäure⁶): 2·4%, bzg. auf Harnstoffnichtaddukt.

UV-Spektrum: λ_{max} = 234 nm ($E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 343) und 271 nm (Trien-Maximum, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ = 183). IR-Spektrum: 695 (m, 1,2-,disubst. Cyclohexadien), 990 (s, Trien-Bande), 965 (w, isol. *trans*), 949 (w) und 1735 cm^{-1} (s, COOR).

Alder-Rickert-Addition von ADS an Harnstoffnichtaddukt

1 g des Nichtadduktes aus **1b** wurden mit 0·43 g ADS wie bei **1a** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet.

Mit Hilfe der Gaschromatographie der Bromide aus den flüchtigen Anteilen wurden 1,2-Dibromäthan bis 1,2-Dibromtridecan nachgewiesen. Hauptkomponente: 1,2-Dibromhexan (ca. 80 Flächen-%).

Durch Gaschromatographie der nichtflüchtigen Anteile (nach Hydrierung) wurden folgende Methylester

nachgewiesen: Octan- bis Tetradecansäure-Me, Stearinsäure-Me, Bernsteinsäure-diMe und Phthalsäure-diMe. Verhältnis der Flächen von Decan-: Tetradecansäure-Me = 10:90.

Die Salpetersäure-Oxydation der hydrierten nichtflüchtigen Anteile ergab eine Ausbeute von 20%, bezg. auf einges. Produkt. Gaschromatographisch konnten 1,2,3-Benzoltricarbonsäure-triMe = 67%, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure-tetraMe = 10%, Phthalsäure-diMe = 11%, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure-tetraMe in Spuren gefunden werden.

Addition von Tetracyanoäthylen an Harnstoffnichtaddukt von 1b

0.9 g Harnstoffnichtaddukt aus 1b wurden in 10 ml THF gelöst und mit 0.4 g Tetracyanoäthylen 2 h bei 50° gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht bei Raumtemp stehen gelassen und anschließend über eine Silicagel-Säule die nicht nach Diels-Alder adduktbildenden Carbonsäuren (Petroläther: Äther = 9:1) isoliert.¹¹ Ausbeute 21.6%, bezg. auf einges. Harnstoffnichtaddukt.

Gaschromatographie (nach Hydrierung): lineare Fettsäure-Me als C₁₈-Me = 24.3%, 9 = 48.9%, ω-(2-Alkylcyclohexyl)carbonsäure-Me = 18%, UV-Spektrum: λ_{max} = 236 nm (E_{1cm}^{1%} = 260). IR-Spektrum: 600 (w, cyclische Konjudiene mit semicyclischer Doppelbindung¹¹), keine Bande bei 695 cm⁻¹, 750 (m, o-Substitution), 965 (m, isol. trans), 985 und 948 (m, cis/trans) sowie 1735 cm⁻¹ (s, COOR).

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Harnstoffnichtaddukt vor der Umsetzung mit Tetracyanoäthylen mit Spuren von J₂ versetzt und mit UV-Licht für 2 h in Petroläther bestrahlt.

Ausbeute an nicht nach Diels-Alder adduktbildenden Carbonsäure-Me = 19.3%.

UV-Spektrum: λ_{max} = 235 nm (E_{1cm}^{1%} = 173). IR-Spektrum: 600 (w, cyclische Konjudiene mit semicyclischer Doppelbindung¹¹), keine Bande bei 695 cm⁻¹, 750 (s, o-Substitution), 965 (m, isol. trans), 985 (m) und 948 (w) sowie 1735 cm⁻¹ (s, COOR).

Gaschromatographie (nach Hydrierung): lineare Fettsäure-Me als C₁₈-Me = 2.1%, 9 = 80.7%, ω-(2-Alkylcyclohexyl)carbonsäure-Me = 6%. Zusammensetzung von 9 (GLC-Zuordnung⁶):

x	:	1	2	3	4	5	6+7	8-11
Flächen-%:		0.8	13	8.4	78.7	5.2	2.1	2.1

LITERATUR

- 1 E. Rossmann, *Fettchemische Umschau* **40**, 117 (1933)
- 2 D. E. A. Rivett, *J. Am. Oil Chemists Soc.* **33**, 635 (1956)
- 3 R. F. Paschke und D. H. Wheeler, *Ibid.* **32**, 473 (1955)
- 4 H. Kusaka, A. Hashimoto und N. Matsuo, *Ibid.* **45**, 350 A (1968)
- 5 A. N. Sagredos, W. R. Eckert, W. D. Heinrich und J. D. von Mikusch, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **71**, 877 (1969)
- 6 W. R. Eckert, H. Scharmann und A. Zeman, *Ibid.* **71**, 633 (1969)
- 7 A. N. Sagredos, *Ibid.* **71**, 1061 (1969)
- 8 A. N. Sagredos, *Ibid.* **71**, 863 (1969)
- 9 H. Lange und J. D. von Mikusch, *Ibid.* **69**, 752 (1967)
- 10 K. Alder und H. F. Rickert, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **70**, 1374 (1937)
- 11 A. N. Sagredos, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, im Druck
- 12 A. S. Onishchenko, *Diene Synthesis*, S. 8-20, Vlg. S. Mouson, Jerusalem (1964)
- 13 A. N. Sagredos, J. D. v. Mikusch und V. Wolf, *Angew. Chem.* **81**, 940 (1969)
- 14 E. N. Marvell, G. Caple und B. Schatz, *Tetrahedron Letters*, 385 (1965)
- 15 A. C. Cope, A. C. Haven Jr., F. I. Ramp und E. R. Turnbull, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4867 (1952)
- 16 A. N. Sagredos, *Fette-Seifen-Anstrichmittel* **69**, 707 (1967)