

TITLE PAGE

15. Über die Synthese von ungesättigten Fettsäuren.
The synthesis of unsaturated fatty acids (with
explanatory chart). Nov. 30, 1943.

Frame Nos. 110 - 112

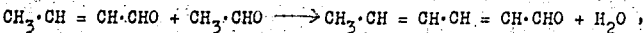
O. G. Gesellschaft
 - 1 DEZ. 1943
 Beant...

Oberhausen-Höfen, den 30.11.1943 110
 Ag./Bl.

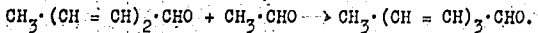
1357 Über die Synthese von ungesättigten Fettsäuren

Es sind zahlreiche Versuche bisher bekanntgeworden, auf synthetischem Wege hochungesättigte Monoverbrenner darzustellen, die in ihren Eigenschaften die Holzölen ähnlich wird. Letztere stellen bekanntlich ein Gemisch aus solchen ungesättigten Säuren dar und spielen eine große Rolle bei der Lak- und Firnisherstellung. Die wertvollen Eigenschaften dieser Säuren, die man als "Trocknende Öle" zusammenfaßt, sind bedingt durch das Vorhandensein einer oder mehrerer konjugierter Doppelbindungen. Der Weg, solche Säuren durch Dehydrierung gesättigter Fettsäuren zu erhalten, hat zu keinem brauchbaren Ergebnis geführt. Im Handel bekannt geworden ist unter dem Namen "Synourin" ein Produkt, das nach dem Verfahren von Scheiber durch Dehydratisierung von Ricinusöl gewonnen wird. Hauptbestandteil dieser Produkte ist die 9,12-Linolsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, die also eine konjugierte Doppelbindung aufweist.

Vorgänge, die die Synthese ähnlicher mehrfach ungesättigter aliphatischer Verbindungen gestatten, sind in der organischen Chemie seit längerem bekannt. Bei diesen Vorgängen, als Knoevenagel'sche Reaktion bezeichnet, handelt es sich um die Kondensation von Aldehyden, wobei sekundäre Amine (z.B. Piperidin) die Rolle des Katalysators übernehmen. So erhält man beispielsweise aus Crotonaldehyd und Acetaldehyd das Hexalinal:

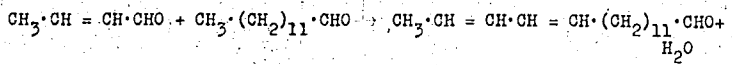


das wiederum mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd zu Octatrienal kondensiert werden kann:



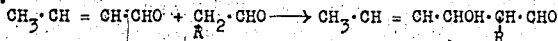
Die Überführung dieser Aldehyde in die entsprechenden ungesättigten Fettsäuren geschieht durch Kondensation mit Malonsäure und anschließender Decarboxylierung.

Da uns späterhin höhermolekulare Aldehyde zwischen C_{10} bis C_{20} in hoher Reinheit zur Verfügung stehen, wäre es einmal interessant, statt des Acetaldehyds bei einer solchen Kondensation einen höheren Aldehyd, z.B. Tridecylaldehyd, zu verwenden. Falls nun die entstehende Methylgruppe des letzteren mit der Aldehydgruppe des ersteren reagiert, würde ein Olefinaldehyd folgender Konstitution entstehen:



Es würde also bei dieser Kondensation ein ungesättigter Aldehyd resultieren, der konstitutionell der 9,11-Linolsäure nicht unähnlich wäre. Die Oxydation der Aldehydgruppe lieferte dann die ungesättigte Fettsäure, die man ihrerseits wieder nach vorheriger sog. "Blockierung" der Carboxylgruppe erneut in die Oxo-Synthese einsetzen und auf diese Weise vielleicht zu mehrbasischen Säuren kommen könnte. Andererseits wäre denkbar, den entstandenen Olefinaldehyd selektiv zum entsprechenden Alkohol zu hydrieren, wobei die Doppelbindungen als solche erhalten bleiben. Man käme auf diese Weise zu einem ungesättigten Fettalkohol. Von diesen Verbindungen ist bekannt, daß sie bei der Veresterung mit Schwefelsäure Substanzen mit besonderen kappilaraktiven Eigenschaften ergeben, die also neben externen "Estergruppe" auch noch eine oder zwei "interne" Estergruppen enthalten. Weiterhin könnte man auch den ungesättigten Alkohol ebenfalls zur nochmaligen Oxo-Synthese benutzen und würde in diesem Falle zum mehrwertigen Alkohol gelangen. Das folgende Schema bringt die hier aufgeführten Möglichkeiten in einer übersichtlichen Form, wobei zu beachten ist, daß an Stelle des hier benutzten Tridicyaldehyd jeder andere beliebige Oxo-Aldehyd verwendet werden kann.

Die hier aufgeführten Erwägungen gingen von der Voraussetzung aus, daß die reaktionsfähige Carbonylgruppe des ungesättigten Aldehyds mit der CH_2 -Gruppe des gesättigten Aldehyds reagiert. Meistens wird es aber so sein, daß nicht die CH_2 -Gruppe reagiert, sondern das der CHO-Gruppe benachbarte α -Kohlenstoffatom, dessen Wasserstoffatome ungleich reaktionsfähiger sind. Formelmäßig würde die Kondensation wie folgt dann verlaufen:



Es entsteht also ein ungesättigtes Aldol, das in β -Stellung eine Verzweigung aufweist. Nun spalten an sich Aldole leicht Wasser ab und man würde im obigen Falle einen 2-fach ungesättigten Aldehyd erhalten, der entweder eine konjugierte oder kumulierte Doppelbindung enthalten kann, je nach dem Verlauf der Wasserabspaltung. Die lange Kohlenstoffkette des gesättigten Aldehyds befindet sich in diesem Falle in der Seitenkette. Die in dem Schema angedeuteten Umsetzungen wären aber mit diesem Kondensationsprodukt auszuführen.

Agnes

