

1-Aminoformyl-3-undecyl-5,5-dimethyl-pyrazolin (XVIb): Bei Einwirkung von *Semicarbazid-hydrochlorid* in acetatgepufferter, äthanolischer Lösung auf *Vb* entsteht die chlorfreie krist. Verbindung *XVIb* vom Schmp. 80°, Ausb. 35% d. Th.

$C_{17}H_{33}NO_3$ (295.4) Ber. C 69.24 H 11.27 N 14.23 Gef. C 69.01 H 11.02 N 14.51

Reduktion nach Wolff-Kishner

α -Äthyl-nonadecansäure: 3.7 g IXd werden mit einer Lösung von 1.25 g KOH und 4 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm Diäthylenglykol 8 Stdn. im Ölbad auf 145° erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 1.3 g KOH in 12 ccm Diäthylenglykol läßt man bei offenem Reaktionsgefäß die Badtemperatur bis 210° steigen und erhitzt sodann noch 15 Stdn. unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wird in 300 ccm dest. Wasser verrührt, mit Salzsäure angesäuert und die rohe Säure zweimal unter Zusatz von Aktivkohle aus Aceton auskristallisiert: Schmp. 52°, Ausb. 26% d. Th.

$C_{21}H_{42}O_2$ (326.5) Ber. C 77.24 H 12.96 SZ 171.6 Gef. C 77.25 H 12.88 SZ 170.5

In entsprechender Weise wurde aus VIIIId die *α -Methyl-nonadecansäure* gewonnen: Schmp. 53°, Ausb. 23% d. Th.

$C_{20}H_{40}O_2$ (312.5) Ber. C 76.86 H 12.90 SZ 179.5 Gef. C 76.73 H 12.78 SZ 178.7

HANS PAUL KAUFMANN und HELMUT JANSEN

Über C_{18} -Polyhydroxy-Fettsäuren und -Fettaldehyde*)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster
und dem Deutschen Institut für Fettforschung

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Konjugiert-ungesättigte C_{18} -Fettsäuren werden unter Verwendung von Osmiumtetroxyd zu den entsprechenden Polyhydroxy-Fettsäuren hydroxyliert. Diese liefern mit Aldehyden und Ketonen 2,4,5-substituierte 1,3-Dioxolan-Fettsäuren. Einfach hydroxylierte Fettaldehyde lassen sich über die Diazo-ketone nach der GRUNDMANNschen Synthese herstellen. Kondensiert man die Hydrazide der Polyhydroxy-Fettsäuren mit Acetylaceton zu den 1-acylierten 3,5-Dimethyl-pyrazolen und unterwirft diese einer Hydrogenolyse, so erhält man die entsprechenden Polyhydroxy-Fettaldehyde.

Die in der Fettanalyse unter dem Namen HAZURA-Oxydation bekannte Hydroxylierung von Ölsäure, 9,12-Linol- und 9,12,15-Linolensäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat ist in neuerer Zeit im Hinblick auf die *cis*- und *trans*-Addition sowie die Wirkung anderer Hydroxylierungsmittel, z.B. Osmiumtetroxyd und Persäuren, viel bearbeitet worden¹⁾. Dagegen stießen die gleichen Methoden bei hochmolekularen Konjunsäuren auf Schwierigkeiten. So entstanden aus 9,11-Linolsäure²⁾ und Eläo-

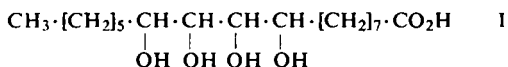
*) Studien auf dem Fettgebiet, 230. Mittel.; 229. Mittel.: H. P. KAUFMANN, G. HINTZE und I. ROSE, Chem. Ber. **92**, 2783 [1959], vorstehend.

1) Literatur-Zusammenstellung in H. P. KAUFMANN, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag, Berlin 1958, Bd. I, S. 194 ff.

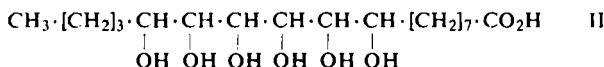
2) W. C. SMIT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 675 [1930]; J. BÖESEKEN und W. C. SMIT, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **32**, 377 [1928], zit. nach C. **1929** II, 716; H. BÖHME und G. STEINKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1709 [1937].

stearinsäure³⁾ nur Spaltprodukte oder Epoxyde, deren Struktur nicht einwandfrei geklärt werden konnte.

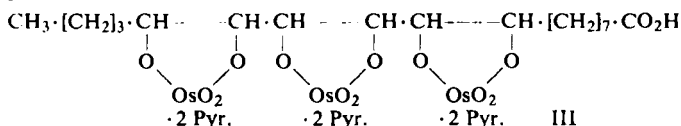
Die durch Dehydratation der Ricinelaidinsäure dargestellte 9.11-Linolsäure haben wir unter Verwendung von Natriumchlorat in 80-proz. Äthanol und Osmiumtetroxyd als Katalysator in 9.10.11.12-Tetrahydroxy-stearinsäure (I)



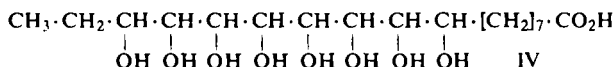
vom Schmp. 183° übergeführt. Die erschöpfende Hydroxylierung der β -Eläostearinsäure zur 9.10.11.12.13.14-Hexahydroxy-stearinsäure (II)



gelang dagegen auf dem gleichen Wege nicht. Wir stellten daher in Analogie zu den Versuchen von R. CRIEGEE⁴⁾ die Pyridin-Komplexsalze der Osmiumtetroxyd-Addukte her, indem wir zunächst stöchiometrische Mengen einer Lösung von Osmiumtetroxyd in Hexan, deren Gehalt jodometrisch bestimmt worden war, mit β -Eläostearinsäure und Pyridin im gleichen Lösungsmittel umsetzten. Hierbei fällt die Komplexverbindung III



als brauner, flockiger Niederschlag quantitativ aus. Ihre reduktive Spaltung mit Natriumsulfit lieferte eine 9.10.11.12.13.14-Hexahydroxy-stearinsäure vom Schmp. 164°. In gleicher Weise entstand aus der α -Eläostearinsäure eine 9.10.11.12.13.14-Hexahydroxy-stearinsäure vom Schmp. 179—180°, aus der α -Parinarsäure eine 9.10.11.12.13.14.15.16-Octahydroxy-stearinsäure (IV).



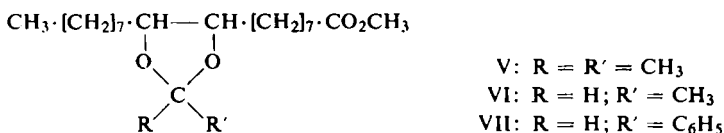
Diese Polyhydroxy-Fettsäuren sind in heißem Wasser löslich.

Bei Synthesen mit Hilfe der Hydroxysäuren ist häufig der Schutz der Hydroxyl-Gruppen nötig. Mitunter genügt ihre Acetylierung. Als günstiger erwies sich die Überführung von je zwei benachbarten OH-Gruppen mit geeigneten Carbonyl-Verbindungen in cyclische Ketale oder Acetale. Die so entstehenden Verbindungen sind als 2.4.5-substituierte 1.3-Dioxolan-Fettsäuren aufzufassen. Aus *threo*- und *erythro*-9.10-Dihydroxy-stearinsäure-methylester und Aceton bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure werden die beiden 9.10-Isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester (V) in quantitativer Ausbeute gewonnen. Die daraus bei der Verseifung

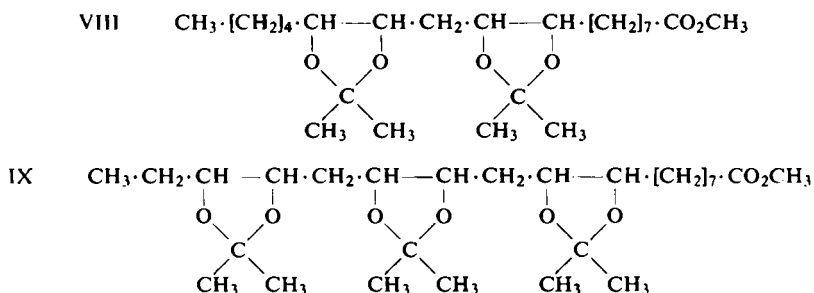
³⁾ L. MAQUENNE, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **135**, 696 [1902]; M. KITT, Chem. Revue Fett- und Harzind. **11**, 190 [1904]; J. BÖSEKEN und Mitarbb., Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 624 [1927]; K. H. BAUER und O. BÄHR, J. prakt. Chem. **122**, 301 [1929].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **522**, 75 [1936]; **550**, 99 [1942].

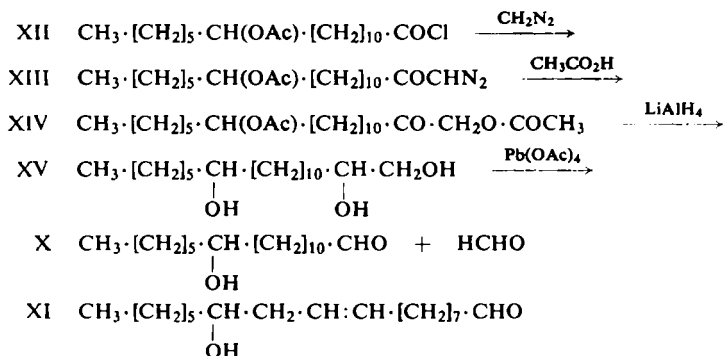
entstehenden freien Isopropylidendioxy-stearinsäuren konnten bisher⁵⁾ aus 9.10-Dihydroxy-stearinsäure und Aceton nicht in reinem Zustand erhalten werden. Auch die entsprechenden Äthyliden- (VI) und Benzyliden-Verbindungen (VII)



stellten wir dar, desgleichen aus den Methylestern der entsprechenden Hydroxy-säuren und Aceton in guter Ausbeute die 9.10;12.13-Bis-isopropylidendioxy- (VIII) und die 9.10;12.13;15.16-Tris-isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester (IX) bzw. die freien Säuren.



Die bereits früher zur Herstellung von *Fettaldehyden* in geeigneter Weise abgewandelte⁶⁾ GRUNDMANNsche Synthese⁷⁾ kann auch zur Darstellung von Hydroxy-fettaldehyden benutzt werden, wenn man die Hydroxyl-Gruppen zunächst acetyliert. Auf diese Weise wurden der 12-Hydroxy-stearinaldehyd (X) und der Ricinolaldehyd (XI) synthetisiert. Die Synthese des ersteren verläuft über folgende Stufen:



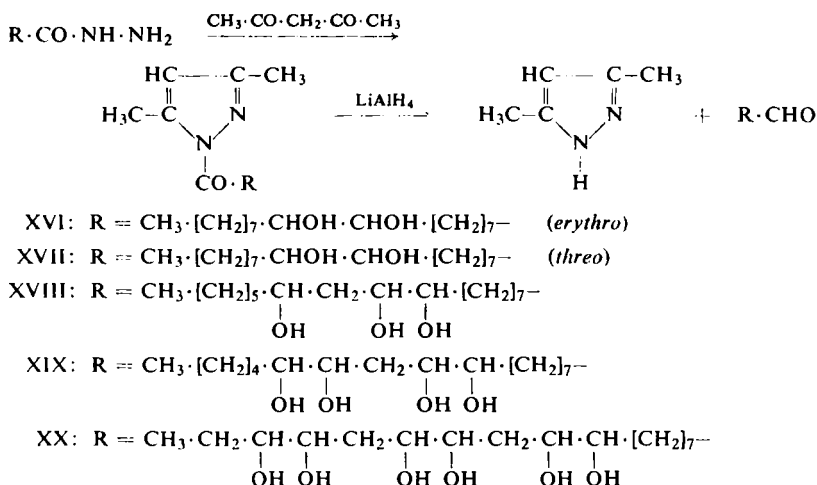
⁵⁾ W. I. JESSAFAW, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **6**, (68) 1818 [1936]; zit. nach C. 1937 I, 4631; V. I. ESAFOW und M. A. PANYUKOWA, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1552 [1957]; zit. nach C. A. **52**, 3687 i [1958].

⁶⁾ H. P. KAUFMANN und H. KIRSCHNEK, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel **60**, 1125 [1958].

⁷⁾ CHR. GRUNDMANN, Liebigs Ann. Chem. **524**, 31 [1936].

Bei analoger Herstellung höher hydroxylierter Fettaldehyde tritt bei der Reaktion mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ auch zwischen den Hydroxyl-Gruppen in der Kettenmitte Spaltung ein.

Zur Synthese von Fettaldehyden benutzten wir früher die in 4-Stellung acylierten Antipyrin-Derivate⁸⁾. Als vorteilhafter erwies sich zur Gewinnung der Polyhydroxy-Fettaldehyde die hydrogenolytische Spaltung der 1-acylierten 3,5-Dimethyl-pyrazole nach W. RIED und F. J. KÖNIGSTEIN⁹⁾. Sie sind leicht zugänglich durch Kondensation der aus den Estern der Säuren erhaltenen Hydrazide mit Acetylaceton:



Bei der Spaltung mit LiAlH_4 in stöchiometrischen Mengen entstanden daraus: *erythro*- und *threo*-9,10-Dihydroxy-, 9,10,12-Trihydroxy-, 9,10,12,13-Tetrahydroxy- und 9,10,12,13,15,16-Hexahydroxy-stearinaldehyd. Als Nebenprodukt bildet sich das wasserlösliche und leicht abtrennbare 3,5-Dimethyl-pyrazol. Die bei den ersten Gliedern der neuen Polyhydroxy-Fettaldehyde guten Ausbeuten werden mit steigender Anzahl von Hydroxyl-Gruppen infolge der zunehmenden Unlöslichkeit der Pyrazol-Derivate in Tetrahydrofuran schlechter. Die Aldehyde wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert.

Eine auffallende Eigenschaft der synthetisierten Polyhydroxy-Fettaldehyde ist die Erhöhung des Schmelzpunktes bei etwa 24stdg. Aufbewahren. Der höhere Schmelzpunkt bleibt auch bei längerem Aufbewahren unverändert. Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST an den frisch hergestellten und gelagerten Aldehyden ergaben die Molekulargewichte der monomeren Form. Weiter ließen sie sich auch nach der Erhöhung des Schmelzpunktes mit Silberoxyd in alkalischer Lösung nach M. DELÉPINE und P. BONNET¹⁰⁾ zur Ausgangssäure oxydieren. Danach und auf Grund der IR-Spektren dürfte es sich bei den Verbindungen mit erhöhtem Schmelzpunkt nicht

⁸⁾ Dissertat. E. HOMBERG, Univ. Münster 1956; H. P. KAUFMANN und D. SPANNUTH, Chem. Ber. **91**, 2127 [1958].

⁹⁾ Angew. Chem. **70**, 165 [1958].

¹⁰⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **149**, 39 [1909].

um trimere Aldehyde handeln, vielleicht um innere Halbacetale, wie sie bereits früher andere Autoren bei Hydroxyaldehyden beobachtet haben¹¹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*9.10.11.12-Tetrahydroxy-stearinsäure (I) *)*: 5 g *9.11-Linolsäure* werden in 350 ccm 80-proz. wäßrigem Äthanol oder tert. Butanol, die 5 g Natriumchlorat enthalten, gelöst. Nach Zugabe von 5 Tropfen einer 2.5-proz. Lösung von OsO₄ in tert. Butanol wird unter CO₂ 20 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Danach ist das Oxydationsmittel praktisch verbraucht. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur i. Vak. abgedampft und der Rückstand mehrfach mit kaltem Wasser zum Entfernen des gebildeten NaCl und des überschüss. NaClO₃ extrahiert. Nach je zweimaliger Extraktion mit Äther und Petroläther hinterbleibt ein Produkt, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser bei 183° schmilzt. Ausb. 520 mg (8.5 % d. Th.).

C₁₈H₃₆O₆ (348.5) Ber. C 62.04 H 10.41 SZ 161 OHZ 644
Gef. C 61.84 H 10.50 SZ 160 OHZ 628

I ist gut löslich in Pyridin, in Wasser und Äthanol beim Erwärmen, wenig löslich in Eisessig, unlöslich in den üblichen anderen organischen Lösungsmitteln.

9.10.11.12.13.14-Hexahydroxy-stearinsäure (II) aus β -Eläostearinsäure: Zu 1 g β -Eläostearinsäure, gelöst in einer Mischung von 50 ccm Hexan und 10 ccm absol. Pyridin, wird eine Lösung von 3 g OsO₄ in 300 ccm Hexan, das mit CrO₃ und konz. Schwefelsäure gereinigt wurde, gegeben. Das sofort ausfallende Addukt aus Eläostearinsäure und OsO₄ und Pyridin wird nach 24 Stdn. abfiltriert und durch Waschen mit Hexan von überschüssigem Pyridin befreit. Ausb. 5.2 g *III* (94.6 % d. Th.).

C₄₈H₆₀N₆O₁₄Os₃ (1515.0) Ber. OsO₄ 50.3 Pyridin 31.2 Gef. OsO₄ 50.0 Pyridin 30.4

Das Addukt wird in kleinen Anteilen in eine siedende Lösung von 14 g Na₂SO₃·7H₂O in 250 ccm Methanol und 250 ccm Wasser eingetragen und die Mischung noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren der ausgefallenen niederen Osmiumoxyde und Ansäuern des gelben Filtrates mit HCl wird die Lösung blauschwarz. Nach etwa 1 stdg. Einleiten von H₂S wird die Lösung heiß filtriert. Beim Einengen des klaren Filtrates i. Vak. kristallisiert die Hexahydroxy-stearinsäure aus. Mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert, schmilzt sie bei 164°, ist gut löslich in heißem Wasser, Äthanol und Methanol, wenig löslich in Eisessig und unlöslich in den übrigen gebräuchlichen org. Lösungsmitteln. Ausb. 200 mg (14.6 % d. Th.).

C₁₈H₃₆O₈ (380.5) Ber. C 56.83 H 9.53 OHZ 885 SZ 147
Gef. C 57.03 H 9.41 OHZ 861 SZ 145

9.10.11.12.13.14-Hexahydroxy-stearinsäure wurde aus α -Eläostearinsäure auf analoge Weise hergestellt. Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser 179–180°, in Wasser merklich schwerer löslich als ihr niedriger schmelzendes Isomeres. Gegen die übrigen Lösungsmittel verhalten sich beide Isomeren gleich. Ausb. 19 % d. Th.

C₁₈H₃₆O₈ (380.5) Ber. C 56.83 H 9.53 OHZ 885 SZ 147
Gef. C 56.64 H 9.49 OHZ 868 SZ 147

¹¹⁾ B. HELFERICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2088 [1923]; B. HELFERICH und W. SCHÄFER, ebenda **57**, 1911 [1924]; C. D. HURD und W. H. SAUNDERS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5326 [1952].

*) Nach Versuchen von K. BROCKHAUSEN.

9.10.11.12.13.14.15.16-Octahydroxy-stearinsäure (IV) aus α -Parinarsäure: Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser 213–215°. In Wasser gut löslich, scheidet sie sich in der Kälte erst nach längerem Aufbewahren bei 0° aus. Ausbeute gering.

$C_{18}H_{36}O_{10}$ (412.5) Ber. C 52.42 H 8.80 Gef. C 52.71 H 8.84

erythro-9.10-Isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester (V): Einer Suspension von 30 g erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure-methylester in 300 ccm Aceton läßt man 18 ccm konz. H_2SO_4 bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur zutropfen. Nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemperatur löst sich der Ester. Die Lösung wird dann unter guter Kühlung, unterhalb von +10°, in einen Überschuß von KOH in 1000 ccm Wasser eingerührt. Nach Neutralisation der überschüss. Lauge extrahiert man mit Petroläther, wäscht neutral, trocknet mit Na_2SO_4 und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der aus V bestehende Rückstand wird destilliert. Sdp._{0.3} 192°. Ausb. 32.3 g (96% d. Th.).

$C_{22}H_{42}O_4$ (370.6) Ber. C 71.31 H 11.36 Gef. C 70.81 H 11.15

Setzt man der Lösung des Esters in Methanol einige Tropfen Salzsäure zu, so scheidet sich nach kurzer Zeit Dihydroxy-stearinsäure-methylester vom Schmp. 103° ab. In der Lösung ist Aceton als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 126° nachzuweisen.

threo-9.10-Isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester wird analog erhalten. Sdp._{0.3} 163 bis 165°; Ausb. 85% d. Th.

$C_{22}H_{42}O_4$ (370.6) Ber. C 71.31 H 11.36 Gef. C 70.99 H 11.29

erythro-9.10-Äthylidendioxy-stearinsäure-methylester (VI): 5 g erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure-methylester, 3 g Paraldehyd und 1 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 100 ccm Benzol gelöst. Der Paraldehyd wird unter dem Einfluß der Säure depolymerisiert. Die Kondensation verläuft unter azeotroper Auskreisung des Wassers und ist in 1 Stde. beendet. Nach dem Erkalten wäscht man die *p*-Toluolsulfonsäure mit dest. Wasser aus, trocknet und destilliert den nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand i. Vak.; Sdp._{0.3} 185–186°; Ausb. 4 g (74% d. Th.).

$C_{21}H_{40}O_4$ (356.6) Ber. C 70.80 H 11.23 Gef. C 70.35 H 11.36

Analog entsteht:

erythro-9.10-Benzylidendioxy-stearinsäure-methylester (VII): Sdp._{0.3} 226–228°; Ausb. 58.5% d. Th.

$C_{26}H_{42}O_4$ (418.6) Ber. C 74.62 H 10.05 Gef. C 74.16 H 10.07

9.10;12.13-Bis-isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester (VIII): Sdp._{0.3} 195°; Ausb. 91% d. Th.

$C_{25}H_{46}O_6$ (442.6) Ber. C 67.84 H 10.49 Gef. C 67.55 H 10.28

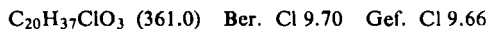
9.10;12.13;15.16-Tris-isopropylidendioxy-stearinsäure-methylester (IX): Sdp._{0.3} 207–208°; Ausb. 91.5% d. Th.

$C_{28}H_{50}O_8$ (514.7) Ber. C 65.33 H 9.80 Gef. C 65.35 H 9.55

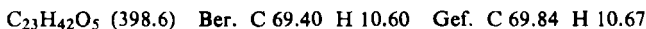
Aus allen vorstehend beschriebenen Estern der Dioxolan-Fettsäuren erhält man die freien Dioxolan-Fettsäuren durch Verseifung mit KOH in methanol. Lösung bei Raumtemperatur. Nach Neutralisation des überschüss. KOH gegen Phenolphthalein setzt man die der Fettsäure äquivalente Menge an Mineralsäure zu und extrahiert sofort mit Petroläther. Die nach Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibenden Säuren sind viskose Öle, die weder zu kristallisieren noch zu destillieren sind und daher nicht näher charakterisiert werden können.

12-Hydroxy-stearinaldehyd (X): 45 g 12-Hydroxy-stearinsäure werden mit 61.5 g Acetanhydrid und 40 g Pyridin acetyliert und mit Thionylchlorid chloriert. Das 12-Acetoxy-stearoyl-

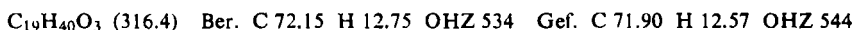
chlorid (XII) kann aus Petroläther bei -70° in fester Form abgeschieden werden. Schmp. unterhalb von -20° . Ausb. 40 g (74% d. Th.).



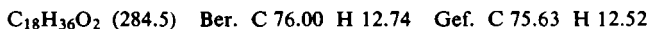
40 g des Säurechlorids läßt man langsam unter gutem Rühren bei -20° in überschüss. Diazomethan-Lösung in Äther eintropfen und bewahrt den Ansatz über Nacht bei 0° auf. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt als Rückstand das Diazoketon XIII. Es wird langsam in 150 ccm Eisessig p. a., der auf 60° erwärmt ist, eingetragen. Der Zusatz einiger Siedesteine erleichtert die N₂-Abspaltung. Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt man 1 g wasserfreies Kaliumacetat zu und hält 1 Stde. in gelindem Sieden. Der Eisessig wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Petroläther aufgenommen, neutral gewaschen, bei -70° das Ketolacetat XIV kristallisiert und in gleicher Weise umkristallisiert. Schmp. 12.5° ; Ausb. 31 g (71% d. Th.).



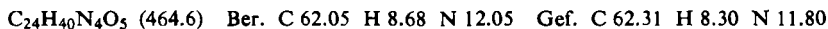
In 19.9 g Ketolacetat (0.05 Mol), in 50 ccm Äther gelöst, läßt man unter Rühren 0.1 Mol LiAlH₄ in 150 ccm Äther bei -20° langsam eintropfen, zerstört das überschüssige Reduktionsmittel nach 4stdg. Stehenlassen bei 0° mit Essigester und säuert die Lösung mit verd. Salzsäure stark an. Das entstandene 1.2.13-Trihydroxy-nonadecan (XV) scheidet sich in der Grenzschicht zwischen äther. und wäßr. Phase aus. Es wird abgesaugt, getrocknet und wiederholt aus CHCl₃ mit A-Kohle umkristallisiert. Schmp. 95° ; Ausb. 13 g (86% d. Th.).



6.3 g (0.02 Mol) des Triols werden in 150 ccm absol. Benzol und 1 ccm Eisessig gelöst und nach und nach mit 9.6 g (0.022 Mol) Pb(OAc)₄ bei Raumtemperatur versetzt. Dann wird 2 Stdn. bei $40-45^{\circ}$ gerührt, durch Eintropfen von etwas Äthylenglykol überschüss. Pb(OAc)₄ zerstört, die benzol. Lösung von Pb-Salzen frei gewaschen, getrocknet und das Benzol bei $20-30^{\circ}$ i. Vak. abgedampft. Der als Rückstand hinterbleibende rohe Aldehyd X wird aus Petroläther umkristallisiert. Er ist leicht löslich in Methanol, Äthanol und Aceton, löslich in CHCl₃ und CCl₄, unlöslich in kaltem Äther und Petroläther. Schmp. $54-55^{\circ}$; Ausb. 3.6 g (63.5% d. Th.).

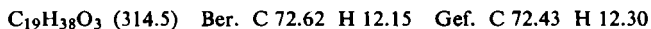


Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Aldehyds schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol bei 118° .

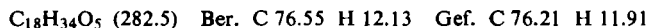


Nach dem gleichen Verfahren wurde der Ricinolaldehyd (XI) dargestellt:

38 g Ricinolsäure werden mit 52 g Acetanhydrid und 34 g Pyridin acetyliert und mit SOCl₂ chloriert. Das rohe Säurechlorid wird sofort weiter verarbeitet, da es weder zu destillieren noch durch Tieftemperatur-Kristallisation zu reinigen war. Das mit Eisessig aus dem Diazoketon gebildete Ketolacetat wird ohne Reinigung reduziert zum 1.2.13-Trihydroxy-nonadecan-(10), die bei der Reduktion anfallende äther. Lösung mit A-Kohle entfärbt und das Triol aus Äther bei -70° kristallisiert. Schmp. 37° ; Ausb. 14 g (35% d. Th.).



7.4 g des Triols werden mit 11 g Pb(OAc)₄ gespalten. Der anfallende rohe Ricinolaldehyd wird i. Vak. destilliert. Sdp._{0.5} $175-180^{\circ}$; Ausb. 5.4 g (81% d. Th.).



2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 74° .

erythro-9.10-Dihydroxy-stearinaldehyd (XVI): Die Suspension von 33 g *erythro-9.10-Dihydroxy-stearinsäure-hydrazid* (0.1 Mol) in 300 ccm Methanol wird mit 10 g (0.1 Mol) *Acetylaceton* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei geht das Hydrazid in Lösung. Beim Abkühlen kristallisieren 35 g *l-[erythro-9.10-Dihydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol* in kleinen Blättchen aus. Sie werden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 101°. (Bei 85° Umlagerung der Blättchen in Nadeln unter vorübergehendem Schmelzen.) Ausb. 35 g (88.5% d. Th.).

$C_{23}H_{42}N_2O_3$ (394.6) Ber. C 70.04 H 10.74 N 7.10 Gef. C 70.12 H 10.61 N 6.80

5 g *l-[erythro-9.10-Dihydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol* (0.0127 Mol) werden in 150 ccm absol., über $LiAlH_4$ destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und auf -10° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren läßt man 5.27 ccm einer 0.1 m äther. Lösung von $LiAlH_4$ zutropfen (0.0105 Mol). Der durch Anlagerung des Reduktionsmittels an die Hydroxyl-Gruppen entstehende Komplex fällt zum Teil aus. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei 0° wird mit verd. Salzsäure versetzt und der anfallende Aldehyd abgesaugt. Durch Waschen mit dest. Wasser werden die Mineralsäure, die leicht zur Polymerisation des Aldehyds führen kann, und das 3.5-Dimethyl-pyrazol entfernt. Der *erythro-9.10-Dihydroxy-stearinaldehyd* ist leicht löslich in Methanol, Äthanol und warmem Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther, CCl_4 und $CHCl_3$. Er wird aus Dioxan oder Aceton umkristallisiert. Schmp. 103°; Ausb. 3.3 g (87% d. Th.).

$C_{18}H_{36}O_3$ (300.5) Ber. C 72.00 H 12.06 Gef. C 72.36 H 11.82

Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon schmilzt bei 114° (aus Äthanol).

$C_{24}H_{40}N_4O_6$ (480.6) Ber. C 59.98 H 8.39 N 11.65 Gef. C 60.35 H 8.40 N 11.48

Die folgenden Aldehyde werden analog XVI hergestellt.

threo-9.10-Dihydroxy-stearinaldehyd (XVII)

threo-9.10-Dihydroxy-stearinsäure-hydrazid: Schmp. 119.5° ; Ausb. 84% d. Th.

$C_{18}H_{38}N_2O_3$ (330.5) Ber. C 65.42 H 11.60 N 8.47 Gef. C 65.52 H 11.63 N 8.53

l-[threo-9.10-Dihydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol: Schmp. 85° ; Ausb. 86% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_3$ (394.6) Ber. C 70.04 H 10.74 N 7.10 Gef. C 70.50 H 11.03 N 7.15

threo-9.10-Dihydroxy-stearinaldehyd: Schmp. 78° ; Ausb. 78% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_3$ (300.6) Ber. C 72.00 H 12.06 Gef. C 71.61 H 11.78

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 126° .

$C_{24}H_{40}N_4O_6$ (480.6) Ber. C 59.98 H 8.39 N 11.65 Gef. C 60.44 H 8.33 N 11.37

9.10.12-Trihydroxy-stearinaldehyd (XVIII)

9.10.12-Trihydroxy-stearinsäure-hydrazid (aus der Trihydroxy-stearinsäure vom Schmp. 110°): Schmp. 149° ; Ausb. 96% d. Th.

$C_{18}H_{38}N_2O_4$ (346.5) Ber. C 62.40 H 11.05 N 8.08 Gef. C 62.43 H 11.06 N 8.15

l-[9.10.12-Trihydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol: Schmp. 103° ; Ausb. 64% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_4$ (410.6) Ber. C 67.31 H 10.32 N 6.82 Gef. C 66.99 H 10.50 N 7.37

9.10.12-Trihydroxy-stearinaldehyd: Schmp. $86-87^\circ$; Ausb. 47.5% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_4$ (316.5) Ber. C 68.31 H 11.46 Gef. C 67.87 H 11.23

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 138° .

9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearinaldehyd (XIX)

9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearinsäure-hydrazid (aus der Tetrahydroxy-stearinsäure vom Schmp. $156-157^\circ$): Schmp. 174° ; Ausb. 90% d. Th.

$C_{18}H_{38}N_2O_5$ (362.5) Ber. C 59.64 H 10.57 N 7.72 Gef. C 59.50 H 10.73 N 7.87

Das Hydrazid wird in überschüss. *Acetylaceton* gelöst und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der erstarrten Lösung läßt sich mit Äthanol das 1-[9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol isolieren. Schmp. 136°; Ausb. 86% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_5$ (426.6) Ber. C 64.79 H 9.94 N 6.56 Gef. C 65.02 H 9.92 N 6.62

9.10.12.13-Tetrahydroxy-stearylaldehyd: Schmp. 142°; Ausb. 11.4% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_5$ (332.5) Ber. C 65.12 H 10.91 Gef. C 64.70 H 10.74

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 156°.

$C_{24}H_{40}N_4O_8$ (512.6) Ber. C 56.24 H 7.87 N 10.93 Gef. C 56.01 H 7.63 N 11.29

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearylaldehyd (XX)

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearinsäure-hydrazid (aus der Hexahydroxy-stearinsäure vom Schmp. 203°): Schmp. 242°; Ausb. 97% d. Th.

Wegen seiner völligen Unlöslichkeit in organ. Lösungsmitteln konnte das Hydrazid nur durch Extraktion mit Äthanol vom darin besser löslichen, nicht umgesetzten Ester befreit werden.

$C_{18}H_{38}N_2O_7$ (394.5) Ber. C 54.80 H 9.71 N 7.10 Gef. C 54.83 H 9.84 N 7.04

Das 1-[9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearyl]-3.5-dimethyl-pyrazol wurde in der beim entsprechenden Derivat der Tetrahydroxy-stearinsäure beschriebenen Weise dargestellt. Schmp. 198°; Ausb. 38% d. Th.

$C_{23}H_{42}N_2O_7$ (458.6) Ber. C 60.19 H 9.23 N 6.11 Gef. C 59.82 H 9.10 N 5.95

9.10.12.13.15.16-Hexahydroxy-stearylaldehyd: Schmp. 199°; Ausb. 10.8% d. Th.

$C_{18}H_{36}O_7$ (364.5) Ber. C 59.38 H 9.95 Gef. C 58.87 H 9.69

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 193°.

HANS PAUL KAUFMANN und RAJENDRA KUMAR SUD Zur Stereochemie der vierfach konjugiert-ungesättigten Parinarsäuren*)

Aus dem Deutschen Institut für Fettforschung, Münster

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Die Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid sowie die UV- und IR-Spektroskopie werden zur Untersuchung der stereoisomeren Parinarsäuren benutzt. Die α -Parinarsäure reagiert mit Maleinsäure-anhydrid nicht, die β -Säure aber mit 2 Moll. desselben; sie ist das *all-trans*-Isomere. Das Maleinsäure-Addukt liefert bei Dehydrierung ein Biphenyl-Derivat, das durch Oxydation in die Biphenyl-hexacarbonsäure-(2.3.4.2'.3'.4') übergeht.

Die maßanalytische Durchführung von Diels-Alder-Synthesen, die Dienometrie, ist auf dem Fettgebiet zu einer wertvollen Methode der Bestimmung konjugiert-

*) Studien auf dem Fettgebiet, 231. Mitteil.; 230. Mitteil.: H. P. KAUFMANN und H. JANSEN, Chem. Ber. 92, 2789 [1959], vorstehend.