

# Lewis-Säure katalysierte Additionen an ungesättigte Fettstoffe I: SnCl<sub>4</sub>-katalysierte Addition von Nitrilen an Ölsäuremethylester und 10-Undecensäureethylester\*

Von Ursula Biermann und Jürgen O. Metzger\*\*  
Fachbereich Chemie – Organische Chemie – der Universität Oldenburg

Nitrile wurden in einer SnCl<sub>4</sub>-katalysierten Ritter-Reaktion an die Ester ungesättigter Fettsäuren addiert unter Bildung von N-Acylaminofettsäureestern in guter Ausbeute und unter relativ geringer, temperaturabhängiger Isomerisierung.

Ungesättigte Fettstoffe können in Lewis-Säure katalysierten Reaktionen vielfältig an der Doppelbindung funktionalisiert werden<sup>1</sup>. Wir berichten über die durch Zinn(VI)chlorid katalysierte Addition von Nitrilen insbesondere an Ölsäuremethylester.

Die Reaktion von Alkenen mit Nitrilen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure liefert nach Hydrolyse N-Alkyl-substituierte Carbonsäureamide (Ritter-Reaktion)<sup>2</sup>. Roe und Swern<sup>3</sup> setzten Ölsäure mit verschiedenen Nitrilen in 95%iger Schwefelsäure um und erhielten die entsprechende Acylaminostearinsäure in 89–99% Rohausbeute (Abb. 1). Unter den Reaktionsbedingungen wird eine

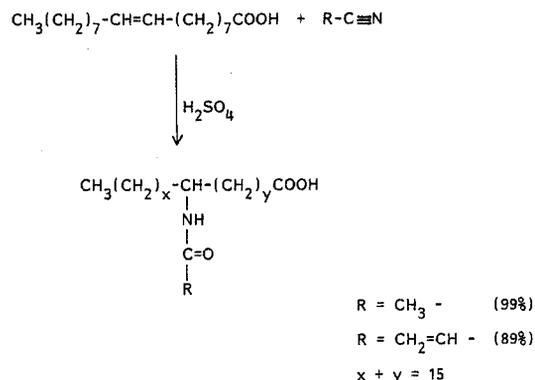


Abb. 1. Additon von Nitrilen an Ölsäure in 95%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 20°C (Ölsäure : Nitril : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:3:6)<sup>1</sup>

beträchtliche Isomerisierung beobachtet. So zeigen die Produkte einen breiten Schmelzbereich von ca. 10°. Das mit Acrylnitril gebildete Additionsprodukt war nicht zu kristallisieren.

Wir setzten nun Ölsäuremethylester mit Acrylnitril in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Zinn(VI)chlorid und Wasser bei 50°C um. Nach einer Reaktionszeit von 24 h war der Ölsäuremethylester praktisch quantitativ umgesetzt und N-Acrylaminostearinsäuremethylester in einer Ausbeute von 96% gebildet (Abb. 2).

Das Produkt wird nach einfacher Aufarbeitung kristallin mit engem Schmelzbereich erhalten. Bereits diese Tatsache weist darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen nur

## Lewis Acid Catalyzed Additions to Unsaturated Fatty Acids I: SnCl<sub>4</sub>-Catalyzed Additions of Nitriles to Methyl Oleate and Ethyl 10-Undecenoate

Nitriles have been added to esters of unsaturated fatty acids by SnCl<sub>4</sub>-catalyzed Ritter-reaction to give esters of N-acylamino fatty acids in good yield with moderate, temperature dependent isomerization.

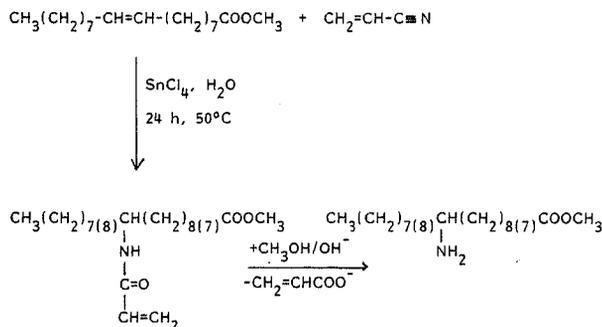


Abb. 2. SnCl<sub>4</sub>-katalysierte Addition von Acrylnitril an Ölsäuremethylester

eine geringe Isomerisierung erfolgt sein kann. Dies wird durch die massenspektrometrische Analyse bestätigt (Abb. 3). Mit sinkender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil an Isomerisierungsprodukten ab und bei 0°C verläuft die Addition ohne Isomerisierung. Das Massenspektrum zeigt

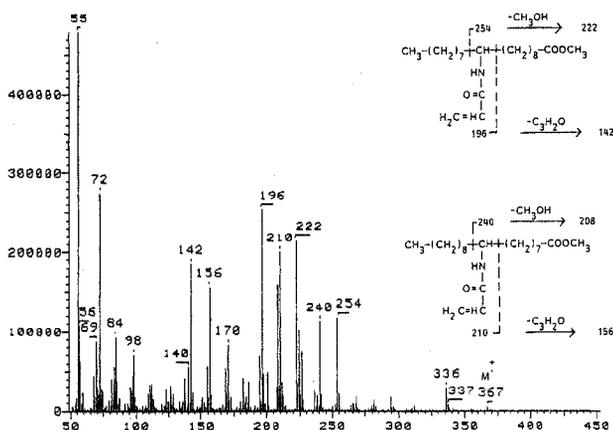


Abb. 3. Massenspektrum des 9(10)-N-Acrylaminostearinsäuremethylesters; die charakteristischen Fragmentierungen sind in den Strukturformeln eingezeichnet

ein etwa 1:1-Gemisch des 9(10)-N-Acrylaminostearinsäuremethylesters (Tab. 1).

Ganz analog können auch andere Nitrile wie Acetonitril an Ölsäuremethylester zu N-Acetaminostearinsäuremethylester addiert werden. Allerdings verläuft die Reaktion in diesem Fall etwas langsamer. Nach 24 h Reaktionszeit betrug der Umsatz erst 82%.

Die Addition von Acrylnitril an Undecensäureethylester verläuft in 24 h bei 50°C quantitativ unter relativ geringer Isomerisierung (Tab. 2). Bei niedrigerer Temperatur dürfte die Isomerisierung weitgehend zu unterdrücken sein. Die

\* Vortrag anlässlich der 45. DGF-Vortragstagung in Münster am 13. September 1989.

\*\* Anschrift der Verfasser: Priv.-Doz. Dr. Jürgen O. Metzger und Dr. Ursula Biermann, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg.

Tabelle 1

Addition von Acrylnitril an Ölsäuremethylester  
Verteilung der regioisomeren N-Acrylamino-stearinsäuremethylester in Abhängigkeit von der Temperatur

Reaktions- temperatur [°C]	relative Ausbeute der Isomeren [%] <sup>a)</sup>					Umsatz [%] <sup>b)</sup>
	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> + C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	
0	–	–	100	–	–	2
20	–	1.5	96	2.5	–	12
30	3	5	79	10	3	39
50	6	8	70	11	5	97

<sup>a)</sup> Die Verteilung wurde massenspektrometrisch bestimmt. Eine Addition in den Positionen C<sub>2</sub>–C<sub>6</sub> und C<sub>13</sub>–C<sub>18</sub> wurde nicht festgestellt. Das Verhältnis C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub> beträgt ca. 1:1.

<sup>b)</sup> Reaktionszeit 24 h. Ölsäuremethylester : Acrylnitril : H<sub>2</sub>O : SnCl<sub>4</sub> = 1:2:1:1. Umsatz an Ölsäuremethylester.

N-acylierten Produkte können leicht zu den freien langkettigen Aminocarbonsäuren verseift werden (Abb. 2).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Nitrile durch Zinn(IV)chlorid katalysiert in sehr guten Ausbeuten an ungesättigte Fettstoffe addiert werden können. Bei nied-

Tabelle 2

Addition von Acrylnitril an 10-Undecensäureethylester  
Verteilung der regioisomeren N-Acrylamino-undecensäureethylester bei 50°C<sup>a)</sup>

Aminogruppe an	C <sub>6</sub>	Ausbeute der Isomeren [%]			
		C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>
Ausbeute [%] <sup>b)</sup>	4	4	7	31	47

<sup>a)</sup> Reaktionsbedingungen: 10-Undecensäureethylester : Acrylnitril : H<sub>2</sub>O : SnCl<sub>4</sub> = 1:2:1:1. Reaktionszeit 24 h.

<sup>b)</sup> gaschromatographisch bestimmt, bezogen auf eingesetzten 10-Undecensäureethylester.

riger Temperatur (0°C) erfolgt die Addition ohne Isomerisierung. Mit steigender Temperatur wird zunehmend Isomerisierung beobachtet, so daß aus ungesättigten Fettstoffen ein breites Spektrum an langkettigen N-acylierten Aminocarbonsäuren und nach Hydrolyse von freien Aminocar-

bonsäuren leicht zugänglich ist. Insbesondere die N-Acrylamino-carbonsäuren sollten als Monomere von Interesse sein.

## Experimentelles

### Darstellung von N-Acrylamino-stearinsäuremethylester

1.5 g (5 mmol) Ölsäuremethylester („neue Sonnenblume“, 83%ig) werden mit 0.53 g (10 mmol) Acrylnitril und 0.1 g (5 mmol) H<sub>2</sub>O unter Eiskühlung 5 Minuten gerührt. Anschließend werden tropfenweise 0.6 ml (5 mmol) Zinn(IV)chlorid zugesetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Nach Verschließen des Reaktionsgefäßes wird der Ansatz 24 h im Wasserbad bei 50°C gerührt. Nach Zusatz von 100 ml Ether wird 2 x mit je 30 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 1 x mit 30 ml H<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die etherische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Palmitin- und Stearinsäuremethylester (ca. 10%) sowie nicht umgesetzter Ölsäuremethylester (ca. 2%) werden durch Kugelrohrdestillation (200°C) abgetrennt. Das dunkelbraun gefärbte feste Produkt ist gaschromatographisch rein. Ausbeute 1.2 g (96%). Schmp. 54–56°C. Umkristallisation aus Methanol-Wasser oder Kugelrohrdestillation gibt ein farbloses, kristallines Produkt.

## Literatur

1. U. Biermann u. J. O. Metzger, in Actes du Congrès international „Chevreul“ pour l'étude des corps gras, Premier Congrès Euro lipid, Angers 6–9 juin 1989, Organisé par l'Association Française pour l'Étude des Corps Gras, S. 432.
2. J. J. Ritter u. P. P. Minieri, J. Am. Chem. Soc. 70, 4045 [1948]; L. J. Krimen u. D. J. Cota, Organic Reactions 17, 213 [1975].
3. E. T. Roe u. D. Swern, J. Am. Chem. Soc. 75, 5479 [1953].

## Danksagung

Die eigenen Arbeiten wurden gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 03 19037 A8). Wir danken Frau C. Ohmstedt für technische Assistenz und Herrn Dipl.-Ing. W. Schwarting für die Vermessung der Massenspektren.

Eingegangen am 8. Dezember 1989.