

Produkte der thermischen En-Reaktion von ungesättigten Fettstoffen und Maleinsäureanhydrid *

Jürgen O. Metzger und Ursula Biermann **

Fachbereich Chemie – Organische Chemie – Universität Oldenburg

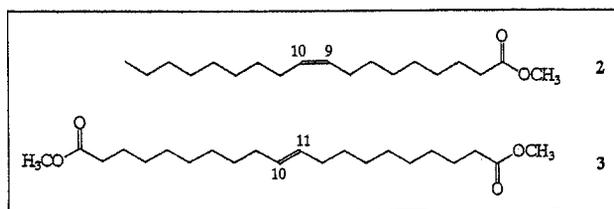
Die Methylester der ungesättigten Fettsäuren 10-Undecensäure, Ölsäure und (*E*)-10-Eicosendisäure wurden in einer thermischen En-Reaktion bei 190°C mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Die Monoadditionsprodukte wurden isoliert und ihre Stereochemie mittels ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie eindeutig aufgeklärt.

Einleitung

Thermische Umsetzungen ungesättigter Fettstoffe wie Ölsäure und Erucasäure mit Maleinsäureanhydrid sind seit langem bekannt¹. Die Reaktionen werden als "Maleinisierung" bezeichnet und verlaufen unter Ausbildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Die Produkte sind von Interesse, da sie durch Öffnung des Anhydrids leicht in langkettige Tricarbonsäuren bzw. deren Folgeprodukte überzuführen sind.

Holmberg und Johanson² zeigten, daß bei der thermischen Reaktion von Ölsäureethylester und Maleinsäureanhydrid vier regioisomere Additionsprodukte gebildet werden. Bei zweien bleibt die Stellung der Doppelbindung erhalten. Es erfolgt also eine Addition der beiden allylischen C,H-Bindungen an Maleinsäureanhydrid. Die Bildung dieser beiden Isomeren kann durch Radikalfänger weitgehend unterdrückt werden. Hierbei handelt es sich also offensichtlich um eine Radikalreaktion, die direkte substituierende Addition, die An-Reaktion¹. Die beiden anderen Isomere sind Produkte einer En-Reaktion. Die Doppelbindung ist um ein C-Atom verschoben.

Bei der En-Reaktion können unterschiedliche Diastereomere gebildet werden. Wir haben nun die Diastereoselektivität der En-Reaktion von 10-Undecensäuremethylester (1), Ölsäuremethylester (2) und (*E*)-10-Eicosendisäuredimethylester³ (3) mit Maleinsäureanhydrid untersucht.



Kürzlich wurde auch über eine übergangsmetallkatalysierte Addition von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettstoffe berichtet, die zu einem komplizierten, nicht identifizierten Produktgemisch führte⁴.

* Posterpräsentation anlässlich der 49. DGF-Jahrestagung in Karlsruhe, 1.-2. September 1993.

** Anschrift der Verfasser: Prof. Dr. Jürgen O. Metzger und Dr. Ursula Biermann, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Postfach 25 03, D-26111 Oldenburg.

Products of the Thermal Ene-Reaction of Unsaturated Fatty Compounds and Maleic Anhydride

The thermal ene reaction of the methylates of unsaturated fatty acids 10-undecenoic acid, oleic acid and (*E*)-10-eicosendioic acid with maleic anhydride was carried out at 190°C. The mono addition products were isolated and their stereochemistry was deduced from ¹H-NMR- and ¹³C-NMR-spectroscopy.

Ergebnisse

10-Undecensäuremethylester (1) wurde mit Maleinsäureanhydrid bei 190° unter Luftausschluß 3 h umgesetzt (Abb. 1). Das Addukt wurde durch Kugelrohrdestillation in einer Ausbeute von 73% isoliert. Der 10-Undecensäureester reagierte quantitativ ausschließlich zum Monoadditionsprodukt 4. Auf Zusatz eines Inhibitors konnte verzichtet werden, da die radikalische Reaktion, wenn überhaupt, nur in äußerst geringem Umfang ablief. Verlängerung der Reaktionszeit auf 24 h ergab ein Gemisch von Mono- und Bisadditionsprodukt.

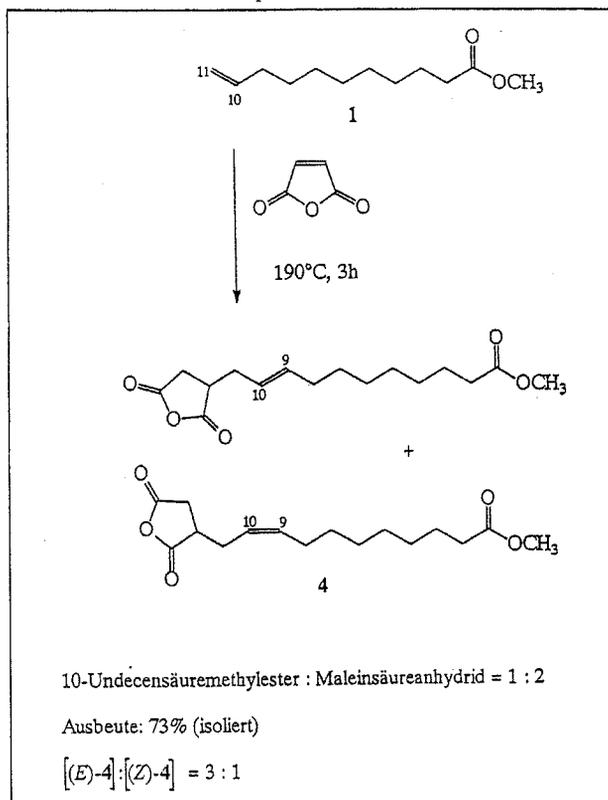


Abb. 1. Thermische En-Reaktion von 10-Undecensäuremethylester und Maleinsäureanhydrid

Die Addition verlief regioselektiv in Position C-11 der Fettsäurekette. Das Produkt 4 wurde als Stereoisomerenmisch [(*E*)-4] : [(*Z*)-4] = 3:1 gebildet. Die Stereoisomeren konnten anhand ihrer ¹³C-NMR-Daten unterschieden werden (Tabelle 1). Das Ergebnis ist annähernd in Übereinstimmung mit dem von *Nahm* und *Cheng*⁵ angegebenen Stereoisomerenverhältnis [(*E*)] : [(*Z*)] = 4.6:1 für das En-Addukt von 1-Decen und Maleinsäureanhydrid.

Tabelle 1

¹³C-NMR-Daten (CDCl₃/TMS) der olefinischen Kohlenstoffatome der (E)- und (Z)-stereoisomeren, der regioisomeren^{a)} und der diastereomeren En-Additionsprodukte 4, 5 und 6 von ungesättigten Fettsäureestern 1, 2, 3 und Maleinsäureanhydrid

Produkt	Chemische Verschiebung (ppm)	Konfiguration
4	136.4 123.1	trans
	135.1 122.4	cis
5 (1. Regioisomer)	136.5 126.5	trans-threo
	136.2 126.3	trans-threo
(1. Regioisomer)	136.2 127.4	trans-erythro
	135.9 127.2	trans-erythro
6	136.5 126.4	trans-threo
	136.1 127.3	trans-erythro
	135.6 125.9	cis-threo
	134.9 127.3	cis-erythro

^{a)} Die Regioisomere sind zu unterscheiden, aber nicht zuzuordnen

Die Umsetzung von Ölsäuremethylester (2) und Maleinsäureanhydrid ergab das En-Produkt 5 nach 24 stündiger Reaktionszeit in einer isolierten Ausbeute (Kugelfrohrdestillation) von 68 %.

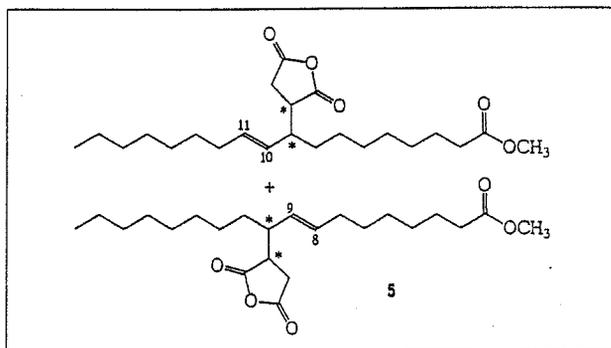
Die Addition des Maleinsäureanhydrids erfolgte in den Positionen C-9 und C-10 der Fettsäurekette². Die ¹H-NMR- und die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung (Tabelle 1 und Tabelle 2) ergaben, daß das Regioisomerengemisch im Verhältnis von annähernd 1:1 und mit ausschließlich (E)-konfigurierter Doppelbindung gebildet wurde. Die beiden Regioisomere lagen als Diastereomerengemisch vor. Das Verhältnis der Diastereomere betrug [threo-5] : [erythro-5] = 4:1. Die Diastereomere konnten mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie und durch Vergleich mit den Daten von *Nahm* und *Cheng*⁵ eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten (CDCl₃/TMS) der olefinischen Protonen der regioisomeren und diastereomeren En-Additionsprodukte 5 von Ölsäuremethylester (2) und Maleinsäureanhydrid (chemische Verschiebung in ppm)

5.51 (dt, J = 15.3^{a)}/6.8 Hz, 1H, H-11(8));
5.05 (ddt, J = 15.3^{a)}/8.7/1.2 Hz, 1H, H-10(9))

^{a)} trans-Kopplungskonstante der olefinischen Protonen



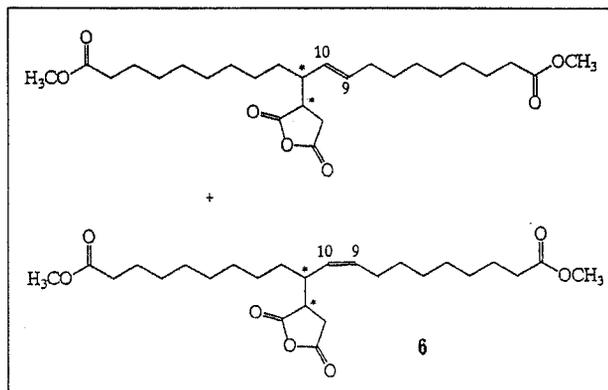
Die Addition von Maleinsäureanhydrid an (E)-10-Eicosendisäuredimethylester (3), einer C-20 Fettsäure mit trans-konfigurierter Doppelbindung, erfolgte ausschließlich in Position C-10 der Fettsäurekette. Das säulenchromatographisch gereinigte und isolierte Produkt 6 (Ausbeute: 44 %) lag als Stereoisomerengemisch im Verhältnis von [(E)-6] : [(Z)-6] = 7:1 und als Diastereomerengemisch im Verhältnis [threo-6] : [erythro-6] = 1:1.2 vor. Alle Isomere waren anhand ihrer ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 1) zu unterscheiden und durch Vergleich mit den von *Nahm* und *Cheng*⁵ angegebenen Daten eindeutig zuzuordnen. Die Diastereomere zeigten des weiteren unterschiedliche chemische Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 3). Die Zuordnung war möglich, da das erythro-Produkt bevorzugt gebildet wurde.

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten (CDCl₃/TMS) der olefinischen Protonen der diastereomeren En-Additionsprodukte 6 von (E)-10-Eicosendisäuredimethylester (3) und Maleinsäureanhydrid (chemische Verschiebung in ppm)

5.55 (dt, J = 15.3^{a)}/7.0 Hz, 1H, H-9) trans-threo
5.54 (dt, J = 15.3^{a)}/7.0 Hz, 1H, H-9) trans-erythro
5.08 (dd, J = 15.3^{a)}/8.3 Hz, 1H, H-10) trans-threo
5.06 (dd, J = 15.3^{a)}/9.5 Hz, 1H, H-10) trans-erythro

^{a)} trans-Kopplungskonstante der olefinischen Protonen; die cis-Kopplungskonstante konnte dem Spektrum nicht entnommen werden



Experimentelles

Addition von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuremethylester

10-Undecensäuremethylester (1) (10 mmol) wurde mit Maleinsäureanhydrid (20 mmol) bei 190 °C 3 h unter Rückfluß und Luftausschluß erhitzt. Die entsprechende Reaktion mit Ölsäuremethylester (2) bzw. (E)-10-Eicosendisäuredimethylester (3) erforderte bei quantitativer Umsetzung des Fettsäureesters eine Reaktionszeit von 24 h. Nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid wurde durch Destillation (110 °C, 0.01 mbar) entfernt. Die entsprechenden En-Produkte 4 und 5 wurden durch Kugelfrohrdestillation (220 °C bzw. 250 °C, 0.01 mbar) gereinigt. Die Isolierung des Addukts 6 erfolgte säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Petroether/Essigester = 7:3).

Die Produkte wurden durch ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (Tabelle 4) charakterisiert.

Tabelle 4

Massenspektrometrische Daten (MS/CI-Isobutan) der En-Additionsprodukte ungesättigter Fettsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid

Produkt	m/z (%)
4	297 (100) [MH ⁺] 265 (14)
5	395 (100) [MH ⁺] 363 (18)
6	467 (100) [MH ⁺] 435 (74)

Schlußbetrachtung

Die thermische En-Reaktion von Ölsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid verläuft mit hoher Selektivität. Es wird ausschließlich das (*E*)- und ganz überwiegend das *threo*-Produkt gebildet. Die Addition von Maleinsäureanhydrid an (*E*)-10-Eicosendisäuredimethylester ergibt dagegen ein Stereoisomerenmisch [(*E*)-6] : [(*Z*)-6] = 7:1. Das En-Produkt von 10-Undecensäuremethylester und Maleinsäureanhydrid wird als Stereoisomerenmisch im Verhältnis von [(*E*)-4] : [(*Z*)-4] = 3:1 gebildet.

Literatur

- ¹ J. O. Metzger und K. F. Leisinger, *Fat Sci. Technol.* **90**, 1 [1988].
- ² K. Holmberg und J.-A. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **B36**, 481 [1982].
- ³ S. Warwel, A. Deckers, N. Döring, B. Ercklentz, H.-G. Jägers und S. Thomas, in: „Fettchemie-Forschung 1987-1991“, Statusseminar des BMFT-Forschungsverbundvorhabens „Neue Einsatzmöglichkeiten nativer Öle und Fette als Chemierohstoffe“ am 14./15. Februar in Oldenburg, S. 83, Jülich 1992.
- ⁴ A. Behr und H.-P. Handwerk, *Fat Sci. Technol.* **94**, 204 [1992].
- ⁵ S. H. Nahm und H. N. Cheng, *J. Org. Chem.* **51**, 5093 [1986].

Danksagung

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit (Förderkennzeichen 03 19450 D). Herrn Prof. Dr. S. Warwel wird für die Überlassung des (*E*)-10-Eicosendisäuredimethylesters und den Firmen Henkel KGaA, Hoechst AG, Witco GmbH und Elf Atochem für die Bereitstellung von Chemikalien gedankt.

Eingegangen am 26. April 1994.