

salzsaure Lösung durch Zugabe von konz. Zinkchlorid-Lösung eine reichliche Fällung erhalten. Beide Verbindungen wurden zweimal aus Alkohol und wenig Salzsäure umgelöst und lieferten derbe Krystalle vom Schmp. 185°. Das gesamte Chlorzinkdoppelsalz wurde in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas verd. Salzsäure gelöst und in überschüss. Lauge eingegossen. Nach Abkühlen wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Die Verbindung ging bei 168°/0.8 Torr farblos über. Es dürfte sich um 7-Chlor-3-methyl-4-isopentenylamino-chinolin (XI) handeln.

$C_{15}H_{17}N_2Cl$ (260.5) Ber. C 69.09 H 6.53 Cl 13.62
Gef. „ 69.05, 68.78 „ 6.50, 6.64 „ 13.50.

5-Chlor-3-methyl-4-[diäthylaminoisopentyl-amino]-chinolin (VIII) wurde in derselben Weise aus 4,5-Dichlor-3-methyl-chinolin hergestellt wie die analoge 7-Chlor-Verbindung; Sdp._{0.4} 190–193°.

$C_{19}H_{28}N_3Cl$ (333.5) Ber. C 68.36 H 8.40 N 12.60 Cl 10.65
Gef. „ 68.54, 68.43 „ 8.64, 8.53 „ 12.85 Cl 9.88.

Pikrat Schmp. 188°.

85. Hans Herloff Inhoffen, Horst Pommer und Ferdinand Bohlmann: Darstellung von *o*-Diketonen aus Carbonsäure-Derivaten.

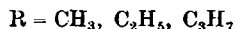
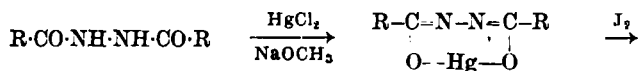
[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 14. Mai 1948.)

Zur Darstellung von *o*-Diketonen wurden zwei neue Wege aufgefunden: Die thermische Zersetzung von Azodiacyl-Verbindungen und die Umsetzung von Säurechloriden mit Magnesium und Magnesiumjodid-ätherat. Die allgemeine Verwendbarkeit dieser Reaktionen ist jedoch infolge der schlechten Ausbeuten zunächst begrenzt.

Zur Darstellung von *o*-Diketonen aus Carbonsäure-Derivaten gibt es kein befriedigendes Verfahren¹). R. Stollé²) erwähnt, daß er bei der thermischen Zersetzung von Azodibenzoyl neben anderen Produkten eine Spur Benzil beobachten konnte.

Wir haben diese Reaktion unter veränderten Versuchsbedingungen auf aliphatische Säuren übertragen.

Diacylhydrazine wurden nach den Angaben von R. Stollé²) über die Quecksilbersalze in die entsprechenden Azoverbindungen übergeführt:



Die als rote Öle anfallenden Azoverbindungen konnten teilweise unzersetzt im Vakuum destilliert werden. Bei der Destillation über Kupferoxyd zersetzen sie sich unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung; im Destillat konnten die erwarteten *o*-Diketone eindeutig identifiziert werden. Als gut krystallisierende, äußerst schwer lösliche Derivate wurden die noch unbekanntes Bis-

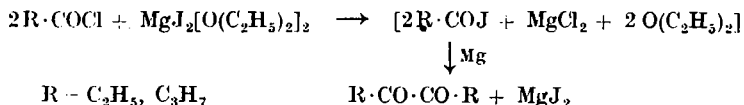
¹) Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2762 [1928]; B. 12, 315 [1879]; 16, 995 [1882]; 41, 2217 [1908]; A. 266, 24 [1891].

²) B. 45, 274 [1912]; Journ. prakt. Chem. [2] 123, 82 [1929].

p-nitro-phenylhydrazone dargestellt. Auf diese Weise wurden Diacetyl, Dipropionyl und Dibutyryl erhalten.

Der Versuch, auf demselben Wege aus Crotonsäure das entsprechende, noch unbekanntes *o*-Diketon, das Dicrotonyl, zu erhalten, scheiterte trotz Variation der Versuchsbedingungen. Schon in siedendem Äther zersetzte sich die entsprechende Azoverbindung und es entstanden nur hochmolekulare Verbindungen und etwas Crotonsäureester. Das primär auftretende Radikal löst wahrscheinlich eine Kettenreaktion aus.

Weiterhin wurde die Umsetzung von Säurehalogeniden mit Magnesium untersucht. Säurechloride reagieren gar nicht mit Magnesium, während sich die Bromide nur außerordentlich langsam umsetzen³⁾. Da zu erwarten war, daß die Jodide geeigneter sein würden, sollten diese zur Reaktion herangezogen werden; sie sind aber nur sehr schwer rein zu erhalten. Daher sollten sie sozusagen „in statu nascendi“ mit Magnesium umgesetzt werden. Die Säurechloride geben mit wasserfreiem Calciumjodid oder Magnesiumjodid die Jodide. Wir untersuchten daher folgende Reaktion: Magnesium wurde in absol. Äther mit Jod umgesetzt. Unter heftiger Reaktion bildete sich dabei das Magnesiumjodid-ätherat⁴⁾. Dieses wurde nicht isoliert, sondern gleich mit Säurechlorid und überschüssigem Magnesium umgesetzt. Die Reaktion durchläuft anscheinend mehrere Zwischenstufen; die anfangs sich ausscheidenden klebrigen Massen lösen sich gegen Ende der Reaktion wieder auf. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein kompliziert zusammengesetztes Öl. Seine niedrig siedenden Fraktionen enthalten die *o*-Diketone, die als Bis-*p*-nitro-phenylhydrazone identifiziert wurden. Die Natur der höher siedenden Anteile konnte noch nicht restlos geklärt werden. Jedenfalls treten viele unerwünschte Nebenreaktionen ein. Die Bildung der *o*-Diketone ist formelmäßig wohl am besten folgendermaßen zu deuten:



Auf diesem Wege wurden Dipropionyl und Dibutyryl erhalten. Auch hier versagt die Reaktion, wenn man ungesättigte Säurechloride verwendet. So konnten aus Crotonsäurechlorid nur hochmolekulare Polymerisationsprodukte isoliert werden.

Beschreibung der Versuche.

Azodiacetyl und Diacetyl: 6.1 g Diacetylhydrazin und 1.3 g Natrium in Methanol wurden mit 14.2 g Quecksilber(II)-chlorid in 300 ccm Wasser versetzt; dabei fiel ein feiner, weißer, sehr schwer filtrierbarer Niederschlag aus. Dieser wurde abzentrifugiert, erst mit Methanol, dann mit Äther gewaschen und im Trockenschrank 2 Stdn. bei 80° getrocknet. Er wurde fein gepulvert, in absol. Äther suspendiert und mit 11 g Jod unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß geschüttelt; um diesen mit Sicherheit zu erreichen, wurde jeweils 1 g Magnesiumoxyd zugesetzt. Wir dekantierten vom ausgeschiedenen Quecksilberjodid ab und dampften vorsichtig ein; es hinterblieben 3.5 g eines roten Öls (Azodiacetyl). Dieses wurde mit 5 g Kupferoxyd bei normalem Druck vorsichtig erhitzt; bei 90° Innentemperatur setzte stürmische Zersetzung ein. Im Destillat gab sich das gebildete Diacetyl durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen. Es wurden 1.2 g einer gelbgrünen Flüssigkeit erhalten, die in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g Phenylhydrazin 1 Stde. auf dem Wasserbad gekocht wurde. Wir erhielten weiße Nadeln, die wir aus Eisessig umkrystallisierten. Schmp. 242–244°; Ausb. 120 mg. In Mischung mit auf anderem Wege hergestelltem reinem Osazon trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein.

$C_{16}H_{18}N_4$ (266.3) Ber. C 72.15 H 6.82 N 21.03 Gef. C 72.05 H 6.72 N 20.77.

Azodipropionyl und Dipropionyl: Aus 4.2 g Dipropionylhydrazin und 0.7 g Natrium in Methanol wurde durch Umsetzung mit 8 g Quecksilber(II)-chlorid das Quecksilbersalz hergestellt. Dieses wurde wie oben beschrieben gewaschen und getrocknet, in gleicher Weise mit 4.7 g Jod in die Azoverbindung übergeführt und das zurückgebliebene

³⁾ D. Tischtschenko, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 623 [1925].

⁴⁾ Vergl. E. E. Blaise, Compt. rend. Acad. Sciences 139, 1211 [1904]; B. Menshutkin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 35, 622 [1903] (C. 1903 II, 1237); Angew. Chem. 49, 40 [1906]; 52, 15 [1907] (C. 1906 I, 335, 742); N. Zelinsky, C. 1903 II, 277.

rote Öl (Azodipropionyl), 3 g, i. Vak. über 3 g Kupferoxyd destilliert (Sdp.₁₂ 85–90°). Es wurden 2 g eines roten Öls erhalten; dieses wurde durch Destillation über 2 g Kupferoxyd bei Normaldruck zersetzt (Innentemp. etwa 160°). Bei etwa 150° gingen 1.7 g eines grünen Öls von angenehmem Geruch über; es wurde in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g *p*-Nitro-phenyl-hydrazin und 1 ccm Eisessig 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme fielen orangerote Nadeln des Dipropionyl-bis-*p*-nitro-phenyl-hydrazons] aus, die aus Benzol + Pyridin umkrystallisiert wurden. Ausb. 150 mg; Schmp. 278–280°.

$C_{18}H_{20}O_4N_6$ (384.4) Ber. C 56.25 H 5.24 N 21.86 Gef. C 56.00 H 5.16 N 21.64.

Azodibutyryl und Dibutyryl: 8 g Dibutyrylhydrazin und 1.5 g Natrium in Methanol wurden mit 12 g Quecksilber(II)-chlorid zum Quecksilbersalz umgesetzt. Ausb. nach dem Waschen und Trocknen wie oben beschrieben 14.8 g. Bei der Umsetzung mit 10 g Jod entstand ein rotes Öl (Azodibutyryl) (4 g). Dieses wurde unter Normaldruck über 5 g Kupferoxyd destilliert, wobei bei etwa 180° Zersetzung eintrat. Der Siedepunkt des Destillates lag zwischen 155 und 190°; Ausb. 2.5 g. Mit 1.5 g *p*-Nitro-phenyl-hydrazin konnten aus 1.5 g Destillat 100 mg des Dibutyryl-bis-*p*-nitro-phenyl-hydrazons] in üblicher Weise isoliert werden. Rote Nadeln aus Benzol + Pyridin vom Schmp. 280–282°.

$C_{20}H_{24}O_4N_6$ (412.4) Ber. C 58.25 H 5.87 N 20.42 Gef. C 58.70 H 6.01 N 19.99.

Dicrotonyl-hydrazin: 6 g Hydrazinhydrat wurden unter Kühlung zu 49 g Crotonsäureanhydrid getropft, wobei unter heftiger Reaktion ein Krystallbrei entstand. Nach einiger Zeit wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen und ebenfalls aus Methanol umkrystallisiert. Die ziemlich schwer löslichen Nadeln schmolzen bei 243–245°; Ausb. 15 g.

$C_8H_{12}O_2N_2$ (168.2) Ber. C 57.13 H 7.19 N 16.66 Gef. C 57.20 H 7.28 N 16.91.

Versuch zur Darstellung von Azodicrotonyl und Dicrotonyl: 5 g Dicrotonyl-hydrazin in 200 ccm Methanol wurden mit 1 g Natrium in 50 ccm Methanol versetzt. Darauf wurde eine Lösung von 8.3 g Quecksilber(II)-chlorid in 50 ccm Methanol hinzugefügt. Der weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, gewaschen und getrocknet; Ausb. 8 g. Das feingepulverte Salz wurde in Äther mit 5.5 g Jod geschüttelt und vom ausgeschiedenen Quecksilberjodid abdekantiert. Die rote Lösung (Azodicrotonyl) wurde noch einmal mit Quecksilber geschüttelt, um letzte Reste Jod und Quecksilberjodid zu entfernen. Schon beim Eindampfen der Ätherlösung trat plötzlich stürmische Zersetzung ein und der Rückstand ließ sich nicht mehr destillieren; es wurde der Geruch nach Crotonsäureester wahrgenommen. Bei einem zweiten Versuch wurde die Lösung der Azoverbindung mit Benzol versetzt und der Äther vorsichtig i. Vak. abgesaugt. Obwohl die Benzollösung nur sehr vorsichtig erwärmt wurde, konnten auch hier nur Polymerisate gefaßt werden.

Umsetzungen von Säurechloriden mit Magnesium und Jod in Äther: 1.) Dipropionyl: Unter Kühlung und Rühren wurden zu 17 g Magnesium 89 g Jod und 100 g Seesand 200 ccm absol. Äther getropft. Es setzte eine heftige Reaktion ein, wobei das Jod langsam verbraucht wurde. Zu der fast farblosen Lösung wurden nun 65 g Propionylchlorid in 100 ccm absol. Äther getropft, wobei unter lebhaftem Aufsieden die Reaktion einsetzte. Es schied sich eine zähe, klebrige Masse ab, die sich langsam wieder löste; durch den Zusatz von Seesand wurde das Magnesium immer wieder blank gerieben. Nach 1 Stde. wurde unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die wäsr. Schicht erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumthiosulfat-Natriumcarbonat und mit Wasser gewaschen und alle wäsr. Auszüge nochmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherlösungen wurde der Äther durch eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand, etwa 30 g, mit einer kleinen Kolonne i. Vak. destilliert. Bis 80° gingen bei 20 Torr etwa 4 g über, der Rest siedete höher; bis 160° war bis auf einen kleinen Rückstand alles überdestilliert.

Frakt. I: Sdp.₂₀ 40–74° (4 g), Frakt. II: Sdp.₂₀ 80–95° (16 g), Frakt. III: Sdp.₂₀ 110–160° (10 g).

0.5 g der Fraktion I in 5 ccm Alkohol und 0.5 ccm Eisessig wurden mit 1 g *p*-Nitrophenylhydrazin $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt; in der Hitze schieden sich bereits rote Nadeln ab. Diese waren in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie wurden in Benzol suspendiert und in der Siedehitze bis zur Lösung mit Pyridin versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des Dipropionyls in prächtigen roten Nadeln vom Schmp. 280° aus; Ausb. etwa 20–30 mg.

Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des aus Azodipropionyl hergestellten Dipropionyls ergab keine Erniedrigung.

$C_{18}H_{20}O_4N_6$ (384.4) Ber. C 56.25 H 5.24 N 21.86 Gef. C 56.26 H 5.21 N 21.53.

2.) Dibutylryl: In derselben Weise wie oben beschrieben wurden 53 g *n*-Buttersäurechlorid mit 12 g Magnesium und 63 g Jod in 200 ccm Äther umgesetzt. Auch hier war es notwendig, Seesand zuzusetzen. Die Reaktion verlief ganz analog; unter den oben angegebenen Aufarbeitungsbedingungen erhielten wir 22 g Öl, das i. Vak. fraktioniert wurde. Bei 12 Torr gingen bis 65° 7.1 g über, der Rest siedete auch hier höher. Aus 0.5 g der niedrig siedenden Fraktion erhielten wir mit *p*-Nitro-phenylhydrazin 10–20 mg rote Nadeln, die bei 280° schmolzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des Dibutylryls (aus Azodibutylryl), ergab keine Erniedrigung. Dagegen zeigte der Misch-Schmelzpunkt mit dem gleichschmelzenden Bis-*p*-nitro-phenylhydrazon des Dipropionyls eine Erniedrigung.

86. Christoph Grundmann: Zur Kenntnis der Totalsynthese von Fettalkoholen und Fettsäuren ausgehend von Crotonaldehyd.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie, und dem ehemaligen Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe, Rodleben bei Dessau-Rosslau.]

(Eingegangen am 21. Januar 1948.)

Die durch Kondensation von Crotonaldehyd mit sich selbst unter dem Einfluß von Piperidin-Salzen gewonnenen ungesättigten Polyenaldehyde Dodekapentaenal und Hexadekaheptaenal lassen sich durch Hydrierung bzw. Kondensation mit Malonsäure und anschließende Hydrierung in Laurin- und Cetylalkohol bzw. Myristin- und Stearinsäure überführen. Durch Oxydation der Fettalkohole erhält man Laurin- und Palmitinsäure.

Vor einiger Zeit haben R. Kuhn, Ch. Grundmann und H. Trischmann¹⁾ in einer vorläufigen Mitteilung eine Totalsynthese von Stearinsäure, ausgehend von Crotonaldehyd, beschrieben. Der wesentliche Schritt hierbei war die Kondensation von 4 Molekülen Crotonaldehyd zum Hexadekaheptaenal:



Bereits früher war auf dem gleichen Wege aus 3 Molekülen Crotonaldehyd das Dodekapentaenal erhalten worden²⁾.

Durch katalytische Hydrierung mit Nickel unter Druck erhält man glatt aus dem 5-fach ungesättigten Aldehyd Laurinalkohol, während aus dem 7-fach ungesättigten Homologen Cetylalkohol entsteht.

Soviel aus der Literatur zu ersehen ist, sind diese beiden Fettalkohole als chemisch einheitliche Individuen homologenfrei bisher totalsynthetisch nicht erhalten worden.

Die bekannte technische Fettsäuresynthese durch Luftoxydation von aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Fischer-Tropsch gewonnenen Paraffinen liefert zweifellos auch die diesen Alkoholen entsprechenden Fettsäuren, aber in einem komplizierten Gemisch mit Homologen und Isomeren, so daß die Abtrennung dieser beiden Alkohole daraus m. W. in chemisch reiner Form noch nicht möglich war. Die in der älteren Literatur³⁾ kurz beschriebene Synthese des Cetylalkohols durch trockene Destillation von sebacin-saurem Barium konnte beim Nacharbeiten nicht bestätigt werden.

Aus den beiden Fettalkoholen konnten durch Verschmelzen mit Alkalihydroxyd unter Druck nach dem in der Technik üblichen Verfahren⁴⁾ auch Laurinsäure und Palmitinsäure rein erhalten werden.

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 248, IV [1937].

²⁾ F. G. Fischer, K. Hultsch u. W. Flaig, B. 70, 370 [1937]; R. Kuhn u. Ch. Grundmann B. 70, 1318 [1937].

³⁾ C. Schorlemmer B. 3, 616 [1870].

⁴⁾ Vergl. Deutsche Hydrierwerke A.G., Dtsch. Reichs-Pat. 538388 v. 14. 8. 1930 u. Dtsch. Reichs-Pat. 566207 v. 20. 2. 1930.