

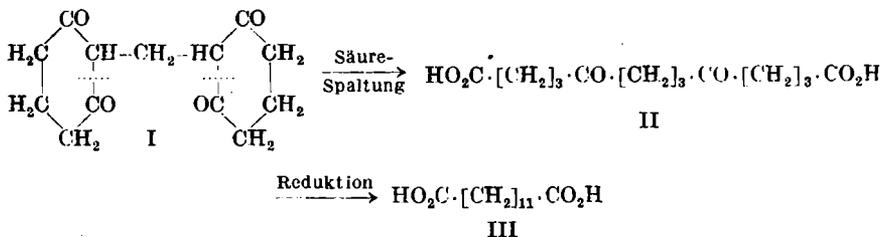
51. Hermann Stetter und Wolfgang Dierichs: Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, II. Mittel.*): Vereinfachtes Verfahren zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

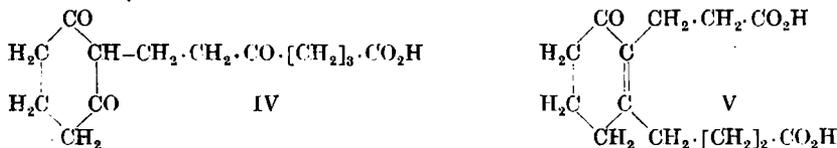
(Eingegangen am 20. Dezember 1951)

Das in der I. Mittel. beschriebene 3 Stufen-Verfahren konnte dadurch vereinfacht und verbessert werden, daß die alkylierten Cyclohexandione-(1.3) i. Ggw. von Hydrazin der Säurespaltung unterworfen wurden. Säurespaltung und Wolff-Kishner-Reduktion können auf diese Weise in einer einzigen Operation durchgeführt werden. Hierdurch wurde die Ausbeute in allen Fällen erheblich verbessert. Die Darstellung der Capronsäure, Caprylsäure, Korksäure und Undecan-dicarbonsäure-(1.11) wird beschrieben.

Da von allen in 2-Stellung alkylierten Cyclohexandionen-(1.3) die Kondensationsprodukte des Cyclohexandions-(1.3) mit Aldehyden am leichtesten zugänglich sind, war es von Interesse, diese nach dem in der I. Mitteilung angegebenen Verfahren der Säurespaltung und Reduktion zu unterwerfen. Besonders einfach ist das Methylen-bis-dihydroresorcin zu erhalten, das sich in quantitativer Ausbeute aus Cyclohexandion-(1.3) und Formaldehyd bildet. Die Säurespaltung und Reduktion nach dem in der ersten Mitteilung beschriebenen Verfahren muß bei normalem Verlauf zur Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (III, Brassylsäure) führen:



Die Durchführung dieser Reaktion erschien wenig erfolgversprechend, da bereits D. Vorländer und F. Kalkow¹⁾ diese Verbindung der Säurespaltung unterworfen hatten, ohne daß es ihnen gelungen war, die 4.8-Dioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (II) zu erhalten. Es gelang zwar unter milden Bedingungen die Spaltung eines Ringes unter Bildung der erwarteten Monocarbonsäure (IV). Unter den üblichen Bedingungen der Spaltung erhielten sie jedoch eine ungesättigte Dicarbonsäure (V), die unter Wasserabspaltung aus der primär entstandenen 4.8-Dioxo-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (II) sich gebildet hatte:



Eigene Versuche bestätigten die Ergebnisse dieser Autoren. Trotz Veränderung der Alkalimenge und Temperatur gelang es nicht, diese Sekundär-Reaktion zu verhindern.

*) I. Mittel.: H. Stetter u. W. Dierichs B. 85, 61 [1952]. 1) A. 309, 348 [1899].

Das Ziel, die Darstellung der Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (III), wurde schließlich auf eine überraschend einfache Weise erreicht, indem das Methylen-bis-dihydroresorein (I) i. Ggw. von Hydrazin mit Alkali unter den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion behandelt wurde. Es konnte auf diese einfache Weise die Säure III in quantitativer Ausbeute glatt erhalten werden. Säurespaltung und Reduktion sind hier in einer einzigen Operation zusammengefaßt.

Die Erklärung für diesen glatten Verlauf der Spaltung und Reduktion dürfte einfach sein. Da die Säurespaltung in diesem Falle i. Ggw. von Hydrazin erfolgt, wird die primär entstehende Ketosäure sofort durch Hydrazonbildung abgefangen und damit allen Sekundär-Reaktionen entzogen.

Auf diese Weise ist die Undecan-dicarbonsäure-(1.11) (Brassylsäure) (III), die bisher nur schwierig zu gewinnen war, zu einer leicht in 2 einfachen, quantitativ verlaufenden Operationen aus Cyclohexandion-(1.3) zugänglichen Verbindung geworden.

Dieser Erfolg legte es nahe, die gesamte Methode in der gleichen Weise grundlegend zu vereinfachen, indem die C-alkylierten Cyclohexandione-(1.3) direkt den Bedingungen der Wolff-Kishner-Reduktion unterworfen werden. Damit aber wird aus der in der I. Mitteilung beschriebenen 3 Stufen-Reaktion eine 2 Stufen-Reaktion. Als Beispiele wurde das Cyclohexandion (1.3) selbst, das 1-Äthyl-cyclohexandion-(2.6) und der Cyclohexandion-(2.6) essigsäure-(1)-äthylester dem abgekürzten Verfahren unterworfen. In allen Fällen konnten die zugehörigen Säuren mit ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. Die Capronsäure und die Caprylsäure bilden sich mit 85-proz. Ausbeute, während die Korksäure mit 95-proz. Ausbeute entsteht. Durch diese Abkürzung des ursprünglichen Verfahrens ist also nicht nur eine einfachere Arbeitsweise, sondern darüber hinaus noch eine wesentliche Verbesserung der Ausbeuten erreicht worden. Ähnliche Verbesserungen der Ausbeuten dürften auch bei den übrigen in der I. Mitteil. beschriebenen C-alkylierten Cyclohexandionen-(1.3) zu erwarten sein.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines zur Durchführung der Versuche: In den folgenden Versuchen wurden auf 1 Mol der zu spaltenden und zu reduzierenden Verbindung 1500 ccm Diäthylenglykol, 5 Grammatom Natrium oder 5 Mol Natriumhydroxyd und 106 g Hydrazin (= 125 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat) angewandt. Zur Darstellung der Korksäure und der Brassylsäure kann mit dem gleichen Erfolg sowohl eine Auflösung von Natrium als auch von Natriumhydroxyd in Diäthylenglykol benutzt werden. Bei der Darstellung der Capronsäure wurden befriedigende Ergebnisse nur bei Verwendung von Natriumhydroxyd erhalten.

Darstellung der Hexansäure (Capronsäure): 8.9 g feingepulvertes Natriumhydroxyd werden in 67 ccm Diäthylenglykol unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 5 g Cyclohexandion-(1.3) und 5.6 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat wird das Reaktionsgemisch in einem Ölbad 30 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Innentemperatur der siedenden Lösung beträgt 140–145°. Darauf destilliert man das überschüss. Hydrazinhydrat und Wasser ab, bis die Innentemperatur der siedenden Lösung (Thermometer in der Lösung) auf 195° angestiegen ist; bei dieser Temperatur kocht man weitere 12 Stunden. Der erkaltete, braune, ölige Kolbeninhalt wird mit 150 ccm Wasser versetzt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Man extrahiert mit etwa 70 ccm Äther und trocknet den Extrakt mit Calciumchlorid. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl bei Normaldruck destilliert, wobei die ganze Menge bei 202–204° übergeht; Ausb. 4.4 g (85% d. Th.).

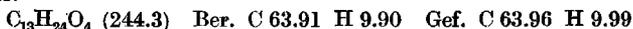
Darstellung der Octansäure (Caprylsäure): 6.3 g 1-Äthyl-cyclohexandion-(2.6) werden in der gleichen Weise und im gleichen Ansatz, wie bei der Capronsäure beschrieben, umgesetzt. Sdp. 230–232°; Ausb. 5.5 g (85% d. Th.).

Darstellung der Hexan-dicarbonensäure-(1.6) (Korksäure): 6.4 g Natrium werden in 83 ccm Diäthylenglykol in der Weise gelöst, daß man die Lösung vorsichtig erwärmt, bis das Natrium geschmolzen ist, und dann ohne weiteres Erhitzen die Reaktion zu Ende laufen läßt. Ein zu starkes Erhitzen führt zu einer teilweisen Verharzung des Lösungsmittels. Nach dem Erkalten werden 12 g Cyclohexandion-(2.6)-essigsäure-(1)-äthylester (Darstellung siehe I. Mitteil.) und 7 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird in einem Ölbad erhitzt. Durch Zugabe von etwa 15 ccm absol. Methanol stellt man die Temperatur der siedenden Lösung auf etwa 110° ein. Nach 30stdg. Kochen im Ölbad werden Methanol, Wasser und überschüss. Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Innentemperatur der siedenden Lösung 195° beträgt. Bei dieser Temperatur wird weitere 17 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Kristallbrei abfiltriert und in 100 ccm Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt die Korksäure als feinkristallines Pulver aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 140°; Ausb. 9.1 g (94.5% d. Th.).

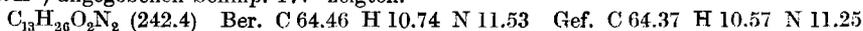
Darstellung der Undecan-dicarbonensäure-(1.11) (Brassyssäure). Methylen-bis-dihydroresorcin: Für die Darstellung dieser von D. Vorländer und F. Kalkow¹⁾ bereits beschriebenen Verbindung erwies sich die folgende Arbeitsweise als zweckmäßig: 20 g Cyclohexandion-(1.3) wurden in 300 ccm Wasser gelöst und 8 ccm einer 40-proz. Formalin-Lösung zugegeben. Diese Lösung wird vorsichtig bis zur beginnenden Trübung erhitzt. Das Erhitzen wird dann sofort unterbrochen und die Lösung noch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Schmp. 132°; Ausb. quantitativ.

Säurespaltung und Reduktion von Methylen-bis-dihydroresorcin: 9.7 g Natrium oder 16.8 g Natriumhydroxyd werden in der oben beschriebenen Weise in 127 ccm Diäthylenglykol gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung gibt man 20 g Methylen-bis-dihydroresorcin und 21.2 ccm 85-proz. Hydrazinhydrat hinzu. Die Lösung wurde im Ölbad unter Rückfluß erhitzt, wobei durch Zufügen von etwa 16 ccm absol. Methanol die Temperatur der siedenden Lösung auf 125° (Temperaturkontrolle!) eingestellt wurde. Die zunächst inhomogene, gelbliche Lösung wird nach 30 Min. völlig klar und nimmt nach einiger Zeit eine bräunliche Färbung an. Nach 30stdg. Erhitzen werden Wasser, Methanol und überschüss. Hydrazinhydrat abdestilliert, bis die Temperatur der siedenden Lösung auf 195° angestiegen ist. Bei dieser Temperatur kocht man weitere 10–11 Stdn. unter Rückfluß. Schon nach 1 Stde. beginnt sich die Lösung zu trüben, wobei sich Kristalle abscheiden. Nach dem Erkalten erstarrt der gesamte Kolbeninhalt. Man nimmt mit 600 ccm Wasser auf und fällt die Säure durch Ansäuern mit verd. Salzsäure. Nach dem Absaugen und Trocknen im Exsiccator schmilzt das Rohprodukt bei 106–107°; Ausb. 22 g (100% d. Th.). Die Säure läßt sich aus 50-proz. Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff mit Kohlezusatz umkristallisieren und zeigt dann den in der Literatur angegebenen Schmp. 112°. Deutliche Kristalle erhält man beim Umkristallisieren aus Essigester.

Leicht löslich in Äthanol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther.



Die Identifizierung erfolgte durch Überführung in das Diamid der Brassyssäure, das bereits von M. Fileti u. G. Ponzio²⁾ dargestellt wurde: 1 g der Säure wurde mit 6 g Thionylchlorid versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, wobei die Säure völlig in Lösung ging. Das überschüss. Thionylchlorid wird i. Vak. bei 60° abdestilliert. Es bleibt ein hellbraunes Öl, das tropfenweise zu einer in Eis-Kochsalz gekühlten 25-proz. Ammoniak-Lösung unter Umschütteln zugegeben wird. Das Diamid fällt sofort in weißen Flocken aus. Aus Alkohol kleine weiße Nadeln, die den in der Literatur²⁾ angegebenen Schmp. 177° zeigten.



²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 48, 333 [1893]