

unserer Kurven die Horizontale, das heißt einen definierten Schmelzpunktsendwert, der sich bei weiterem Fortschreiten in der bi-homologen Reihe nicht mehr ändert.

Die weitgehende Parallelität unserer bi-homologen Schmelzpunktsreihen mit den bisher bekannten mono-homologen Reihen, zusammen mit der Überlegung, daß sich die beiden gleichlangen Alkylreste parallel aneinanderlagern, so daß sich das Bündel der beiden Alkyle physikalisch wie eine einfache Alkylgruppe verhält, läßt vermuten, daß auch die bi-homologen Reihen einem Schmelzpunktsgrenzwert von 115–130° zulaufen, wie alle mono-homologen Reihen.

Die Ultrarotspektren all dieser Substanzen werden untersucht.

Der Badischen Anilin & Sodafabrik danke ich für die Besorgung von Fraktionen höherer Paraffin-Alkohole.

### 165. Friedrich L. Breusch, Emin Ulusoy und Fikret Baykut: Die bi-homologe Reihe der symm. 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren (VIII. Mitteil. über isomere und homologe Reihen\*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]  
(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die bi-homologe Reihe der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren bis zur 3-Oxy-3.3-di-eikosyl-propionsäure wurde durch Reformatzky-Kondensation von Bromessigester mit symmetrischen Dialkylketonen dargestellt. Von allen Säuren wurden die N.N'-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ureide hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Reformatzky-Synthese<sup>1)</sup>, die von uns schon zur Synthese von unsymmetrischen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren verwendet worden ist<sup>2)</sup>, durch Kondensation von Bromessigester mit

$\begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OC} \\   \\ (\text{Alkyl})_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	<p>Zink und symm. Dialkyl-ketonen die bi-homologe Reihe der symm. 3-Oxy-3.3-di-alkyl-propionsäuren, <math>(\text{Alkyl})_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}</math>, synthetisiert.</p>
---	--

Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ureid der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren

Um die Schmelzpunktsreihe einer weiteren bi-homologen Reihe zu erhalten, wurden durch Kondensation mit Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid nach F. Zetsche und G. Röttger<sup>3,4)</sup> die entsprechenden Diureide dargestellt.

\* VII. Mitteil.: F. Breusch, Chem. Ber. 87, 1051 [1954], voranstehend.

<sup>1)</sup> S. Reformatzky, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1210 [1887]; Referat: R. L. Shriner in R. Adams, Organic reactions, Vol. 1, S. 1 [1942].

<sup>2)</sup> F. Baykut, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. C 18 [1954], im Druck; F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 286, 174 [1950].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1599, 2095 [1939].

<sup>4)</sup> F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Arch. Biochemistry 11, 489 [1946]; Ergänzung: ebenda 14, 189 unten [1947].

Alle Säuren, mit Ausnahme der schon bekannten Dimethyl- und Dipropylsäure, sind bei Zimmertemperatur kristallisiert.

### Beschreibung der Versuche

Als Beispiel: Synthese der 3-Oxy-3.3-dibutyl-propionsäure. 0.03 Mol Dibutylketon (4.26 g, dargestellt durch trockene Destillation von reinem *n*-valeriansaurem Barium, Sdp. 182°) und 5 g Bromessigsäure-äthylester, gemeinsam gelöst in 25 ccm Benzol und 25 ccm Toluol (beide über Natrium getrocknet), wurden zu 2.1 g gereinigtem Zinkpulver<sup>5)</sup> und einer Spur Jod in einem Dreihalskolben von 250 ccm zulaufen gelassen. Im Luftbad wurde die energisch mit Hilfe eines Motors gerührte Mischung erwärmt, bis die Reaktion begann. Dann wurde 2 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bis zum Verschwinden des größten Teils des Zinks unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde etwas mehr als die für das Zink berechnete Menge abgekühlter Schwefelsäure unter Rühren zugegeben.

Nach 10 Min. wurden die Phasen getrennt und die benzolische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dann mit etwas mehr als der ber. Menge 10-proz. Kalilauge in 96-proz. Äthanol bei Zimmertemperatur versetzt und 24 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wurde (nur bei Säuren mit geringerer Seitenkettenlänge als Didecyl-) das Kaliumsalz der 3-Oxy-3.3-dibutyl-propionsäure mit Wasser extrahiert. Die mit Äther bis zur Klarheit extrahierte wäbr. Lösung wurde angesäuert.

3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren	Summen-Formel	Mol.-Gew.		Schmelzpunkte (korr.)	Bis-[ <i>p</i> -dimethyl-amino-phenyl]-ureide; Schmp. (korr.)
		ber.	gef.		
3.3-di-butyl- . . . . .	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	202.3	202	36.3–37.2°	146°
3.3-di-pentyl- . . . . .	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	230.3	227	38°	131.5°
3.3-di-hexyl- . . . . .	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	258.4	257	53.5–54.5°	119.5°
3.3-di-heptyl- . . . . .	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	286.4	282	43–44.2°	104°
3.3-di-octyl- . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	314.5	317	60.6–62.4°	109°
3.3-di-nonyl- . . . . .	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>3</sub>	342.5	343	58.6–59.4°	116°
3.3-di-decyl- . . . . .	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>3</sub>	370.6	368	63.7–64.7°	121°
3.3-di-undecyl- . . . . .	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub>	398.6	401	52–52.5°	108°
3.3-di-dodecyl- . . . . .	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub> O <sub>3</sub>	426.7	425	63–63.7°	95.7–96.2°
3.3-di-tridecyl- . . . . .	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub> O <sub>3</sub>	454.7	458	51.7–52.7°	89–89.5°
3.3-di-tetradecyl . . . . .	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> O <sub>3</sub>	482.8	480	66.5–67.5°	89°
3.3-di-pentadecyl . . . . .	C <sub>33</sub> H <sub>66</sub> O <sub>3</sub>	510.8	509	62.6–63.6°	87.5–88.2°
3.3-di-hexadecyl . . . . .	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub> O <sub>3</sub>	538.9	538	72.8–73.8°	87.2–88.2°
3.3-di-heptadecyl . . . . .	C <sub>37</sub> H <sub>74</sub> O <sub>3</sub>	566.9	556	68.5–69.5°	89.2–89.9°
3.3-di-octadecyl- . . . . .	C <sub>39</sub> H <sub>78</sub> O <sub>3</sub>	595.0	591	79.5–80.5°	91.6–92°
3.3-di-nonadecyl- . . . . .	C <sub>41</sub> H <sub>82</sub> O <sub>3</sub>	623.1	617	76.8–77.8°	92.6–93.4°
3.3-di-eikosyl- . . . . .	C <sub>43</sub> H <sub>86</sub> O <sub>3</sub>	651.1	657	85–86.1°	93.2–94.2°

Von allen beschriebenen Verbindungen wurden von Frl. Dr. Loewe, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

<sup>5)</sup> F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 86, 685 [1953].

Falls die so erhaltene Säure auch bei  $-17^{\circ}$  nicht kristallisierte, wurde sie über das Bariumsalz gereinigt. Diese Isolierungsmethode war auch nötig bei allen Säuren mit längerer Seitenkette als Didecyl, da deren Kaliumsalze in Wasser nicht mehr genügend löslich sind. Es wurde deshalb zu den alkohol. Verseifungslösungen etwas mehr als die erforderliche Menge einer 10-proz. Bariumchloridlösung unter Rühren und Schütteln zugegeben, die ausgefallenen Bariumsalze abfiltriert, zuerst mehrfach mit Wasser, dann mehrfach mit heißem Aceton auf dem Filter gewaschen, um Ausgangsmaterial zu entfernen.

Die trockenen pulverisierten Bariumsalze wurden mit 10-proz. Salzsäure und 50 ccm Äther (bei höheren Homologen mit bis zu 300 ccm Äther) je nach Kettenlänge 10 Min. bis 3 Stdn. geschüttelt. Der nach dem Abdampfen des abgetrennten, filtrierten Äthers verbleibende krist. Rest wurde je nach Kettenlänge aus Petroläther, Methyl- und Äthylacetat mehrfach bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert.

Die Ausbeute an Rohsäure beträgt etwa 60–80% d.Th.; an reiner Säure wurden jeweils 40–50% erhalten.

Die niederen Homologen der Reihe bis zur Didecylsäure sind in allen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur löslich. Mit steigender Seitenkettenlänge nimmt die Löslichkeit ab. Die Dihexadecylsäure ist bei Zimmertemperatur in fast allen Lösungsmitteln wenig löslich, heiß dagegen löslich. Die Dieikosylsäure ist in allen Lösungsmitteln, Methanol, Petroläther, Essigester, Benzol, Chloroform und Äther in der Kälte praktisch unlöslich; auch in der Hitze ist sie nur noch wenig löslich.

Die Bis- $[p$ -dimethylamino-phenyl]-ureide der Säuren wurden durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß von 50 mg Säure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bis- $[p$ -dimethylamino-phenyl]-carbodiimid nach Zetzsche und Röttger<sup>3,4)</sup> in 20 ccm Äther hergestellt und mehrfach aus Äthanol und Aceton umkristallisiert.

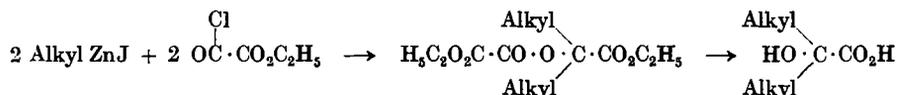
## 166. Friedrich L. Breusch, Fikret Baykut und Emin Ulusoy: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. Dialkyl-glykolsäuren (IX. Mitteil. über isomere und homologe Reihen\*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die symmetrischen Dialkyl-glykolsäuren bis zur Di- $n$ -octadecyl-glykolsäure wurden durch Kondensation von Oxalsäure-monoäthylester-chlorid mit Alkyl-zinkjodiden dargestellt.

Von der Reihe der symmetrischen Dialkyl-glykolsäuren waren nur die kristallisierten Glieder bis zur Dipropyl-glykolsäure bekannt. In dieser Arbeit wurden alle weiteren Glieder bis zur Di- $n$ -octadecyl-glykolsäure synthetisiert. Die Säuren wurden durch Kondensation von Oxalsäure-monoäthylester-chlorid mit Alkyl-zinkjodiden nach E. E. Blaise<sup>1)</sup> dargestellt.



\*) VIII. Mitteil.: F. L. Breusch, E. Ulusoy u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1056 [1954], voranstehend.

1) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 157, 1440 [1913].