

mit Chloroform versetzt und diese Lösung in Eiswasser gegeben. Die Chloroformlösung wird mit Eiswasser und gekühlter Hydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und sodann i. Vak. zur Trockne gedampft. Löst man den Rückstand in 50 ccm absol. Äther, so setzt sofort Kristallisation ein, die im Kühlschrank vervollständigt wird. Das Kristallinat wird abgesaugt und aus absol. Essigester unter Zusatz von etwas Äther oder Petroläther umkristallisiert. Schmp. 110° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : + 37° (Pyridin-Wasser 1:1).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N} \cdot \text{HBr}$  (472.3) Ber. C 48.32 H 4.69 N 2.97 Br 16.95

Gef. C 48.04 H 5.16 N 3.12 Br 15.55 IR-Spektrum s. Abbild. 2.

*Umlagerung von 2-Phenyl-4.5-[3.4.6-triacetyl-D-glucoopyrano]- $\Delta^2$ -oxazolin-hydrobromid (V) in  $\alpha$ -1-Benzoyl-3.4.6-triacetyl-D-glucosamin-hydrobromid (VI) (K.):* Versetzt man die Lösung von 50 mg V in 1 ccm absol. Chloroform mit 6 ccm wasserhaltigem Äther, so beginnt nach kurzer Zeit die Kristallisation von VI. Schmp. 192° (Zers.);  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : + 125.2° (Wasser,  $c = 1$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_9\text{N} \cdot \text{HBr}$  (490.3) Ber. C 46.54 H 4.93 N 2.86 Br 16.30

Gef. C 46.51 H 5.06 N 3.01 Br 15.93 IR-Spektrum s. Abbild. 3.

*3.4.6-Triacetyl-N-benzoyl-D-glucosamin (VIII) (K.):* Die Lösung von 0.5 g VI in 10 ccm Wasser versetzt man mit 170 mg krist. Natriumacetat, erhitzt diese Lösung 3 Stdn. auf dem Dampfbad und schüttelt nach dem Abkühlen mehrfach mit Chloroform (60 ccm) aus. Die Chloroformlösung wird mit wenig Wasser, mit wenig verd. Salzsäure und nochmal mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird in 1 ccm Essigester gelöst und mit 30 ccm absol. Äther versetzt, worauf VIII auskristallisiert. Schmp. 165°.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : + 72° (Pyridin-Wasser 1:1;  $c = 1$ ).

Acetylierung von VIII führt zu 1.3.4.6-Tetraacetyl-N-benzoyl- $\alpha$ -D-glucosamin (IX).

Das IR-Spektrum zeigt in KBr die der Strukturformel entsprechenden Banden bei 3415, 3360, 1747, 1722, 1652 und 1538  $\text{cm}^{-1}$ .

## FRIEDRICH L. BREUSCH und FIKRET BAYKUT

### XV. Mitteil. über isomere und homologe Reihen<sup>1)</sup>

#### DARSTELLUNG ISOMERER REIHEN ASYMMETRISCHER DL- $\beta$ -HYDROXY- $\beta$ , $\beta$ -DIALKYL-PROPIONSÄUREN

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Istanbul  
(Eingegangen am 8. Januar 1957)

59 neue DL- $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -dialkyl-propionsäuren wurden durch Reformatsky-Synthese aus Bromessigester und höheren Dialkyl-ketonen hergestellt. Schmelzpunktverlauf und Brechungsindices (bei 70°) in den kompletten isomeren Reihen wurden gemessen und graphisch dargestellt.

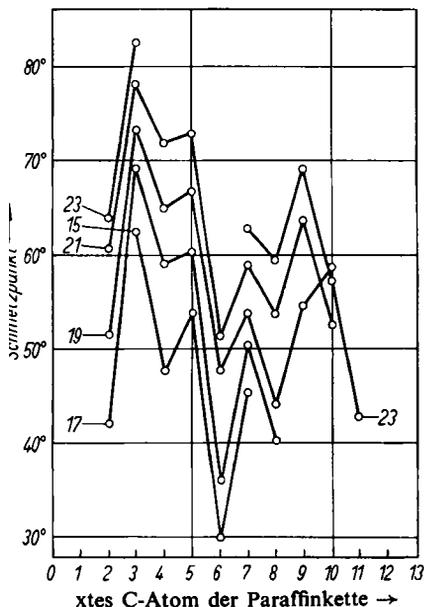
In früheren Arbeiten dieser Serie wurden zahlreiche isomere und homologe Reihen beschrieben und der Verlauf ihrer Schmelzpunkte graphisch dargestellt<sup>2)</sup>. In allen bisher beschriebenen Fällen zeigen die isomeren Reihen regelmäßigen Verlauf.

Anders verhalten sich die hier beschriebenen isomeren Reihen der  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -dialkyl-propionsäuren (I).

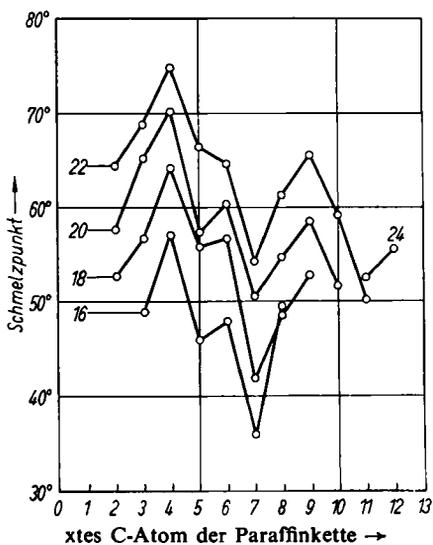
<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: F. L. BREUSCH und M. OĞUZER, Chem. Ber. 88, 1511 [1955].

<sup>2)</sup> F. L. BREUSCH, Chem. Ber. 86, 669 [1953].

Schon die bi-homologe Reihe der symmetrischen  $\beta$ -Hydroxy- $\beta,\beta$ -dialkyl-propionsäuren zeigte ein gegenüber anderen bihomologen Reihen abweichendes Verhalten<sup>3)</sup>. In den folgenden Diagrammen der isomeren Reihen dieser Hydroxysäuren ergeben die Verbindungslinien der Schmelzpunkte unregelmäßige Reihen. Die einzelnen isomeren Reihen (getrennt nach geradzahligen und ungeradzahligen Paraffinketten) verlaufen unter sich ungefähr parallel (Abbild. 1 und 2).



Abbild. 1. Schmelzpunkte der isomeren Reihen von  $\beta$ -Hydroxy- $\beta,\beta$ -dialkyl-propionsäuren mit geradzahligen Paraffinketten

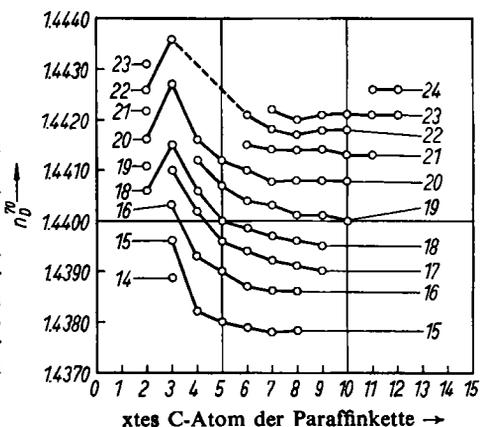


Abbild. 2. Schmelzpunkte der isomeren Reihen von  $\beta$ -Hydroxy- $\beta,\beta$ -dialkyl-propionsäuren mit ungeradzahligen Paraffinketten

Abbild. 3

Brechungsindizes  $n_D^{70}$  der isomeren Reihen von  $\beta$ -Hydroxy- $\beta,\beta$ -dialkyl-propionsäuren. Geradzahlige und ungeradzahlige Paraffinkettenreihen.

Die Zahlen neben den Kurven in den Diagrammen geben jeweils die Länge der Paraffinketten der Säuren an. Die Säuren selbst haben 2 C mehr. Die Zahlen der Abszisse geben an, am wievielten C-Atom der Paraffinkette die beiden Gruppen  $-OH$  und  $-CH_2 \cdot CO_2H$  stehen.

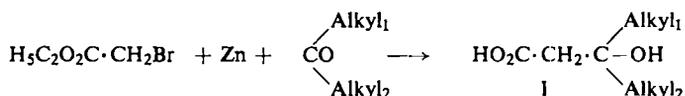


<sup>3)</sup> F. L. BREUSCH, Chem. Ber. 87, 1051 [1954]; Abbild. 4 und 7; F. L. BREUSCH, E. ULUSOY und F. BAYKUT, Chem. Ber. 87, 1056 [1954].

Im Gegensatz dazu verlaufen die Reihen der Brechungsindices  $n_D^{70}$ , die nur bei Substanzen mit Schmelzpunkten unter  $70^\circ$  meßbar sind, regelmäßig. Sie zeigen Maxima bei den Äthylderivaten, also dann, wenn -OH- und -CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H- Gruppen am dritten C-Atom der Paraffinkette stehen.

Zehn unsymmetrische  $\beta$ -Hydroxy- $\beta,\beta$ -dialkyl-propionsäuren wurden schon in einer früheren Arbeit dargestellt<sup>4)</sup>. Zur Vervollständigung der isomeren Reihen wird in dieser Arbeit die Darstellung von weiteren 59 Säuren dieser Serie beschrieben.

Die Darstellung erfolgte durch Reformatsky-Synthesen<sup>5,3,4)</sup>.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die im folgenden beschriebene Variation der Darstellung war leichter zu handhaben als die früher angewandte. Sie ergab gleiche Ausbeuten von 60 bis 80 % d. Th.

Die verwendeten Ketone wurden früher beschrieben<sup>6)</sup>.

0.01 Mol *Keton*, 0.7 g Zink (Herkunft FLUKA, Buchs, puriss. grobes Pulver, trocken), 1.67 g (0.01 Mol) *Bromessigsäure-äthylester* und 10 ccm trockenes 1/1-Gemisch Benzol/Toluol wurden in einem 100-ccm-Dreihals-Schliffkolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler auf einem elektrischen Luftbad vorsichtig erhitzt. Nach 3 bis 10 Min. erfolgte je nach Kettenlänge und Reaktivität der Dialkylketone sichtbare Reaktion, die nach Entfernung der Heizung noch etwa 5 Min. weiterlief. Unter weiterem Rühren wurde unter Rückfluß 1 Stde. gekocht. Dann wurde von außen mit Eis gekühlt und 15 ccm 10-proz. Salzsäure langsam zugegeben. Anschließend wurde unter weiterem Rühren mit 10 ccm Äther vermischt, die Äther-Benzollösung abgetrennt, dreimal mit wenig Wasser gewaschen und über wenig Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Lösungsmittel wurden in einer kleinen offenen Kapsel über Nacht bei Zimmertemperatur abgedunstet.

Der zurückbleibende Ester wurde mit 1 g KOH in 10 ccm Äthanol über Nacht bei Zimmertemperatur quantitativ verseift. Die klare Lösung wurde mit 20 ccm 10-proz. BaCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Die ausgefallenen, in Wasser unlöslichen Bariumsalze wurden auf Glasnutschen abfiltriert, zuerst mehrfach mit Wasser, dann wiederholt mit siedendem Aceton ausgewaschen.

Die nahezu trocken gesaugten Bariumsalze wurden in ca. 100 ccm 10-proz. Salzsäure suspendiert und das Ganze mit 30 ccm Äther geschüttelt. Die Säuren gingen quantitativ in den Äther. Der abgetrennte Äther wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, mit wenig Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, klar filtriert und eingedampft. Die kristallinen Säuren wurden mehrfach aus Petroläther, Äthylacetat, Methylacetat und Chloroform bei  $-17^\circ$  umkristallisiert.

Die Säuren, vor allem die mit längeren Alkylketten, zeigen Polymorphie. In vielen Fällen stellt sich, wie das von den ähnlich strukturierten Tri-glyceriden bekannt ist<sup>7)</sup>, das Gleich-

4) F. BAYKUT, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C 18, 50 [1954].

5) S. REFORMATSKY, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1210 [1887]; J. prakt. Chem. [2] 40, 404 [1889].

6) F. L. BREUSCH und F. BAYKUT, Chem. Ber. 86, 684 [1935]; F. BAYKUT und S. ÖZERIS, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C 21, 102 [1956].

7) A. W. RALSTON, Fatty acids and their derivatives, John Wiley, New York 1948, S. 545 f; A. E. BAILEY, Melting and solidification of fats, Interscience Publ., New York 1950, S. 22, 127.

gewicht und der höchste Schmelzpunkt erst nach langer Zeit ein. So erhöhte die vor drei Jahren hergestellte  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -dodecyl-propionsäure ihren Schmelzpunkt von damals  $49^\circ$  um nicht weniger als  $14.6^\circ$  auf heute  $63.6^\circ$ . Wir haben diese Erscheinung an vielen unserer Säuren festgestellt (siehe die folgende Tabelle der Säuren  $C_{19}H_{38}O_3$ ), jedoch nicht an allen. Die Erscheinung soll in einer späteren Arbeit genauer untersucht werden.

So ist es auch nicht auszuschließen, daß einige unserer Säuren, besonders die, die in Abbild. 1 und 2 aus dem Rahmen fallen, ihren Schmelzpunkt im Laufe der Zeit noch erhöhen. Alle unsere Schmelzpunktangaben dieser Arbeit erfolgen unter diesem Vorbehalt.

Die Brechungsindices  $n_D^{70}$  aller bis  $70^\circ$  schmelzenden Säuren wurden ebenfalls gemessen (s. Abbild. 3).

Alle Säuren sind bei Zimmertemperatur in Methanol, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Aceton leicht löslich. In Petroläther sind die niedrighschmelzenden leicht, die hochschmelzenden weniger leicht löslich.

Die Schmelzpunkte sind korrigiert; sie wurden wie früher<sup>2)</sup> gemessen. Die C,H-Analysen wurden teils von Frl. Dr. LOEWE, teils von Frl. RESAN PAKKAL ausgeführt.

#### ÜBERSICHT ÜBER DIE DARGESTELLTEN SUBSTITUIERTEN PROPIONSÄUREN

| Substituenten  | Schmp.<br>(korr.) | $n_D^{70}$ | Gefunden |         | Lit. |
|--|-------------------|------------|----------|---------|------|
|  |                   |            | C        | H       |      |
| <i>Paraffinlänge 24 C. Säuren</i> $C_{26}H_{52}O_3$ (412.6) Ber. C 75.68 H 12.70 |                   |            |          |         |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -decyl- $\beta$ -tridecyl-                             | 51.2—52.5°        | 1.4426     | C 75.55  | H 12.80 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -undecyl- $\beta$ -dodecyl-                            | 54 —55.5°         | 1.4426     | C 75.39  | H 12.75 | —    |
| <i>Paraffinlänge 23 C. Säuren</i> $C_{25}H_{50}O_3$ (398.6) Ber. C 75.31 H 12.64 |                   |            |          |         |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -heneikosyl-                          | 62.6—63.8°        | 1.4431     | C 75.33  | H 12.84 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -eikosyl-                              | 81 —82.5°         | —          | C 75.05  | H 12.89 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -hexadecyl-                            | 60 —62.7°         | 1.4422     | C 75.06  | H 12.77 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -pentadecyl-                          | 57.5—59.3°        | 1.4420     | C 75.20  | H 12.81 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -tetradecyl-                           | 64.7—68.9°        | 1.4421     | C 75.01  | H 12.86 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -nonyl- $\beta$ -tridecyl-                             | 55.5—57.1°        | 1.4421     | C 75.36  | H 12.97 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -decyl- $\beta$ -dodecyl-                              | 41.3—42.7°        | 1.4420     | C 75.40  | H 12.70 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -di-undecyl-                                 | 52 —52.5°         | 1.4421     | —        | —       | 3)   |
| <i>Paraffinlänge 22 C. Säuren</i> $C_{24}H_{48}O_3$ (384.6) Ber. C 74.94 H 12.58 |                   |            |          |         |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -eikosyl-                             | 62.2—64.2°        | 1.4426     | C 75.19  | H 12.74 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -nonadecyl-                            | 66.7—68.8°        | 1.4436     | C 74.89  | H 12.65 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -octadecyl-                           | 72.8—74.8°        | —          | C 74.79  | H 12.96 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -heptadecyl-                           | 65.2—66.5°        | 1.4420     | C 75.12  | H 12.83 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -hexadecyl-                           | 63.6—64.7°        | 1.4421     | C 75.02  | H 12.65 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -pentadecyl-                           | 50.5—54.2°        | 1.4418     | C 75.43  | H 12.42 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -tetradecyl-                          | 59.2—61.3°        | 1.4417     | C 74.73  | H 12.72 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -tridecyl-                             | 64.3—65.6°        | 1.4418     | C 75.30  | H 12.45 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -nonyl- $\beta$ -dodecyl-                              | 58 —59.2°         | 1.4418     | C 75.20  | H 12.59 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -decyl- $\beta$ -undecyl-                              | 48.2—50°          | —          | C 74.62  | H 12.42 | —    |
| <i>Paraffinlänge 21 C. Säuren</i> $C_{23}H_{46}O_3$ (370.5) Ber. C 74.54 H 12.51 |                   |            |          |         |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -nonadecyl-                           | 59.9—60.6°        | 1.4422     | C 74.48  | H 12.43 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -octadecyl-                            | 76 —78°           | —          | C 74.62  | H 12.64 | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -heptadecyl-                          | 70 —71.8°         | —          | C 74.63  | H 12.93 | —    |

| Substituenten  | Schmp.<br>(korr.) | $n_D^{70}$ | Gefunden |                | Lit. |
|--|-------------------|------------|----------|----------------|------|
|  |                   |            | C        | H              |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -hexadecyl-  | 71.8—72.8°        | —          | C 74.31  | H 12.61        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -pentadecyl-  | 50 —51.3°         | 1.4415     | C 74.94  | H 12.79        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -tetradecyl-   | 55.5—58.8°        | 1.4414     | C 74.56  | H 12.96        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -tridecyl-  | 52 —53.5°         | 1.4414     | C 74.84  | H 12.38        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -dodecyl-  | 62.2—63.6°        | 1.4414     | C 74.54  | H 12.28        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -nonyl- $\beta$ -undecyl-  | 50.8—52.4°        | 1.4413     | C 74.15  | H 12.60        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -di-decyl-   | 63.7—64.7°        | 1.4413     | —        | —              | 3)   |
| <i>Paraffinlänge 20 C. Säuren C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> (356.5) Ber. C 74.11 H 12.44</i> |                   |            |          |                |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -octadecyl-   | 55.6—57.2°        | 1.4416     | C 74.16  | H 12.46        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -heptadecyl-   | 63.6—65.2°        | 1.4427     | C 74.49  | H 12.77        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -hexadecyl-   | 69.2—70.2°        | 1.4416     | C 74.54  | H 12.96        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -pentadecyl-   | 55 —57.3°*)       | 1.4412     | C 74.08  | H 12.35        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -tetradecyl-  | 59.7—60.4°        | 1.4410     | C 74.09  | H 12.51        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -tridecyl-   | 48.5—50.3°        | 1.4410     | C 74.27  | H 12.21        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -dodecyl-   | 51.5—54.7°        | 1.4409     | C 74.25  | H 12.74        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -undecyl-  | 58 —58.5°         | 1.4408     | C 74.72  | H 12.59        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -nonyl- $\beta$ -decyl-  | 50.5—53.0°        | 1.4408     | C 73.52  | H 12.30        | —    |
| <i>Paraffinlänge 19 C. Säuren C<sub>21</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (342.5) Ber. C 73.63 H 12.36</i> |                   |            |          |                |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -heptadecyl-  | 49.5—51.4°        | 1.4411     | C 74.10  | H 12.43        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -hexadecyl-  | 72 —73.2°         | —          | C 73.36  | H 12.75        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -pentadecyl-  | 63.2—64.9°        | 1.4412     | C 73.46  | H 12.42        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -tetradecyl-   | 66.2—66.7°        | 1.4407     | C 73.77  | H 12.47        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -tridecyl-  | 46.4—47.6°        | 1.4404     | C 73.58  | H 12.66        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -dodecyl-  | 52.9—53.6°        | 1.4403     | C 73.77  | H 12.33        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -undecyl-   | 42.9—43.9°        | 1.4402     | C 73.81  | H 12.44        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -decyl-  | 51.9—54.4°        | 1.4401     | C 73.59  | H 12.53        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -di-nonyl-   | 58 —58.5°         | 1.4400     | —        | —              | 3)   |
| <i>Paraffinlänge 18 C. Säuren C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (328.5) Ber. C 73.12 H 12.26</i> |                   |            |          |                |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -hexadecyl-   | 51.1—52.5°        | 1.4406     | C 73.09  | H 12.31        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -pentadecyl-   | 54.5—56.6°        | 1.4415     | C 72.98  | H 12.12        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -tetradecyl-  | 63 —64.2°         | 1.4406     | C 73.23  | H 12.24        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -tridecyl-   | 55 —55.8°         | 1.4400     | C 73.17  | H 12.43        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -dodecyl-   | 54.2—56.6°        | 1.4398     | C 73.44  | H 12.47        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -undecyl-  | 39 —41.9°         | 1.4397     | C 72.79  | H 12.31        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -decyl-   | 47 —48.5°         | 1.4396     | C 73.46  | H 12.52        | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -octyl- $\beta$ -nonyl-  | 51.5—52.8°        | 1.4395     | C 73.56  | H 12.46        | —    |
| <i>Paraffinlänge 17 C. Säuren C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (314.4) Ber. C 72.56 H 12.18</i> |                   |            |          |                |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -pentadecyl-  | 39 —42°           | —          | —        | —              | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -tetradecyl-   | 67.8—69°          | 1.4410     | —        | —              | 3)   |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -tridecyl-  | 57.6—59°          | 1.44       | —        | —              | 4)   |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -dodecyl-  | jetzt 58.8—60.2°  | 1.4396     | —        | bisher 59.5°4) |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -undecyl-   | jetzt 32.5—36°    | 1.4394     | —        | bisher 34.2°4) |      |

\*) Nach Abbild. 1 muß der wirkliche Schmelzpunkt höher, bei etwa 61° liegen.

| Substituenten  | Schmp.<br>(korr.) | $n_D^{70}$ | Gefunden |                            | Lit. |
|--|-------------------|------------|----------|----------------------------|------|
|  |                   |            | C        | H                          |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -decyl-  | jetzt 49 — 50.2°  | 1.4392     | —        | bisher 49.3° <sup>4)</sup> |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -nonyl-   | jetzt 38 — 40.2°  | 1.4391     | —        | bisher 38.2° <sup>4)</sup> |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ - $\beta$ ,di-octyl-   | 60.6—62.4°        | 1.4390     | —        | —                          | 4)   |
| <i>Paraffinlänge 16 C. Säuren C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (300.4) Ber. C 71.95 H 12.07</i> |                   |            |          |                            |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -tridecyl-   | 47.5—48.8°        | 1.4403     | C 72.07  | H 12.28                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -dodecyl-   | 55.9—57°          | 1.4393     | C 71.74  | H 12.72                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -undecyl-  | jetzt 43.8—45.9°  | 1.4590     | —        | bisher 41.5° <sup>4)</sup> |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -decyl-   | 46.6—47.9°        | 1.4387     | C 72.15  | H 12.18                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -nonyl-  | 33.5—35.9°        | 1.4386     | C 72.07  | H 12.42                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -heptyl- $\beta$ -octyl-   | 47.7—49.5°        | 1.4386     | C 72.12  | H 12.52                    | —    |
| <i>Paraffinlänge 15 C. Säuren C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (286.4) Ber. C 71.28 H 11.96</i> |                   |            |          |                            |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -dodecyl-  | 61.2—62.4°        | 1.4396     | C 70.81  | H 12.19                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -propyl- $\beta$ -undecyl-   | 45.2—47.5°        | 1.4382     | —        | —                          | 4)   |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -butyl- $\beta$ -decyl-  | jetzt 52 — 53.7°  | 1.4380     | —        | bisher 51.5° <sup>4)</sup> |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -pentyl- $\beta$ -nonyl-   | 27.5—30°          | 1.4379     | C 71.39  | H 12.12                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -hexyl- $\beta$ -octyl-  | 43.5—45.2°        | 1.4378     | C 71.14  | H 12.08                    | —    |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ , $\beta$ -di-heptyl-  | 43 — 44.2°        | 1.4378     | —        | —                          | 3)   |
| <i>Paraffinlänge 14 C. Säuren C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (272.4) Ber. C 70.45 H 11.84</i> |                   |            |          |                            |      |
| $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -äthyl- $\beta$ -undecyl-  | 37.7—39.4°        | 1.4389     | —        | —                          | 4)   |

## ALFRED RIECHE und ERNST SCHMITZ

III. Mitteil. über Isochroman<sup>1)</sup>SPALTUNG VON DI-[ISOCHROMANYL-(1)]-ÄTHER  
EINE CANNIZZARO-REAKTION IN SAUREM MEDIUM

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 18. Januar 1957)

Das Acetal Di-[isochromanyl-(1)]-äther erleidet beim Erhitzen mit starken Säuren Disproportionierung in 1 Mol. Äther (Isochroman) und 1 Mol. Lacton (Isochromanon-(1)). Diese Spaltung entspricht der Cannizzaro-Reaktion, wird aber im Gegensatz zu dieser durch H-Ionen herbeigeführt.

Bei dem Versuch, Di-[isochromanyl-(1)]-äther (I) mit konz. Salzsäure in 2-[ $\beta$ -Chloräthyl]-benzaldehyd (II) zu überführen, erhielten wir ein Rohprodukt, das neben dem gesuchten Aldehyd (II) erhebliche Mengen *Isochroman* (IV) enthielt. Da IV aus dem Ausgangsmaterial nur durch Reduktion entstanden sein konnte, mußte gleichzeitig

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: E. SCHMITZ und A. RIECHE, Chem. Ber. **89**, 2807 [1956].