

wurde mit 1 ccm 1 *n* H₂SO₄ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Durch Ausschütteln der Lösung mit CHCl₃ erhielt man 53 mg Substanz, die durch 7stdg. Kochen unter Rückfluß mit 6 ccm 2.5-proz. absol. methanol. HCl erneut glykosidiert wurde. Nach Entfernung der Cl[⊖]-Ionen mit Ag₂CO₃ und Eindampfen blieben 45 mg, die zwischen 90° und 120°/12 Torr teils sublimierten, teils destillierten.

Schmp. 98–100° (Monoskop). Nach DEBYE-SCHERRER-Diagramm und Misch-Schmp. identisch mit 2.3.4-Trimethyl-*α*-methyl-*L*-fucosid vom Schmp. 99°. $[\alpha]_D^{25}$: –212° (Wasser, *c* = 0.08); Lit.: $[\alpha]_D^{25}$: –209° (Wasser, *c* = 2).

2.3.4.6-Tetramethyl-*D*-galaktose

Das bei 90–95°/10^{–3} Torr übergegangene Öl (106 mg) wurde durch 3stdg. Kochen mit 3 ccm 1 *n* H₂SO₄ hydrolysiert. Durch Extraktion mit CHCl₃ erhielten wir 75 mg eines Öls, das Kristallisationsansätze zeigte. Es wurde in 2 ccm absol. Methanol + 45 mg Anilin gelöst und nach Zusatz von etwa 3 mg NH₄Cl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen auf ca. 0.5 ccm wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich ein Teil des Anilids (ca. 10 mg) in farblosen Nadeln abschied. Die Mutterlauge wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand (40 mg) lieferte bei 10^{–3} Torr (140–160°) ein rasch kristallisierendes Öl (weiteres Anilid). Die 10 mg wurden bei 10^{–3} Torr (120–130°) sublimiert. Schmp. 188 bis 190° (Monoskop; unter Sublimation farbloser Stäbchen). Die Mischprobe mit gleichfalls sublimiertem, authentischem 2.3.4.6-Tetramethyl-*D*-galaktose-anilid vom Schmp. 192–193° schmolz ohne Depression bei 188–190°. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen waren identisch.

HERMANN STETTER und URSULA MILBERS

Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, XIV¹⁾

Über die Verwendung von 1.3-Dialkyl-cyclohexandionen-(4.6) zur Synthese verzweigter Carbonsäuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. November 1957)

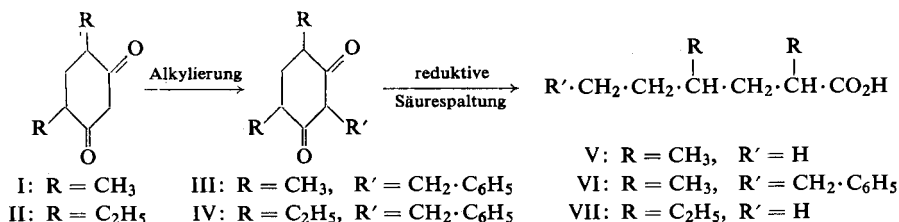
Es wird die Herstellung von 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6) und 1.3-Diäthyl-cyclohexandion-(4.6) beschrieben. Aus diesen Verbindungen konnten mit der früher beschriebenen Methode 1.3-Dimethyl-pentan-carbonsäure-(1), 1.3-Diäthyl-pentan-carbonsäure-(1), 1.3-Dimethyl-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1), 1.3.9.11-Tetramethyl-undecan-dicarbon-säure-(1.11) und 1.3.9.11-Tetraäthyl-undecan-dicarbon-säure-(1.11) erhalten werden.

In früheren Veröffentlichungen^{1,2)} wurde die Ausdehnung der ursprünglich für Dihydroresorcin ausgearbeiteten Synthese auf 1-Alkyl- und 1-Aryl-cyclohexandione-(3.5), aus denen β -verzweigte Carbonsäuren erhalten werden konnten, beschrieben.

¹⁾ XIII. Mitteil.: H. STETTER und H. MEISEL, Chem. Ber. **90**, 2928 [1957].

²⁾ H. STETTER, H. KESSELER und H. MEISEL, Chem. Ber. **87**, 1617 [1954].

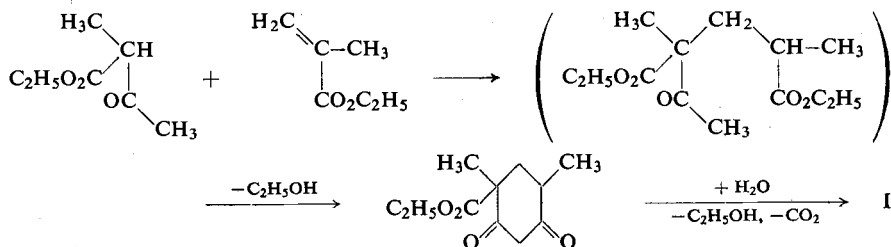
Es erschien von Interesse, auch 1.3-Dialkyl-cyclohexandione-(4.6) auf ihre Brauchbarkeit für diese Carbonsäuresynthese hin zu untersuchen. Die Übertragung der Synthese auf diese Verbindungen ließ α,γ -dialkylierte Carbonsäuren erwarten.



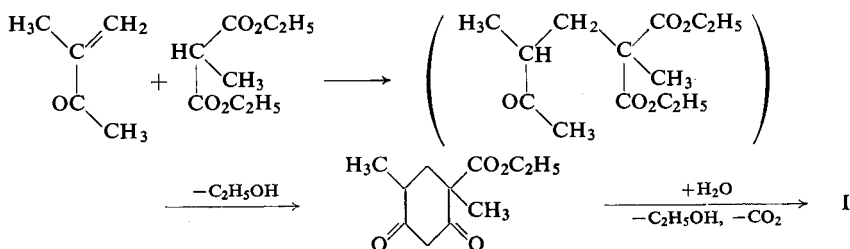
Als geeignete Verbindungen zur Überprüfung dieser Möglichkeit zur Synthese von α,γ -dialkylierten Carbonsäuren wurden 1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6) (I) und 1.3-Diäthyl-cyclohexandion-(4.6) (II) gewählt, die beide bisher noch nicht beschrieben wurden.

1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6) (I) konnte analog der Herstellung von Dihydroresorcin aus Resorcin durch katalytische Hydrierung von 4.6-Dimethyl-resorcin in Gegenwart von einem Mol. Alkali glatt erhalten werden. Wegen der schweren Zugänglichkeit von 4.6-Dimethyl-resorcin wurde versucht, die Verbindung aus einfacher zugänglichen Ausgangsmaterialien herzustellen. Dies gelang auf zwei Wegen nach der Methode der cyclisierenden Michael-Addition von D. VORLÄNDER³⁾.

Auf dem ersten Wege wurde die Verbindung in 69-proz. Ausbeute aus den Komponenten Methylacetessigsäure-äthylester und Methacrylsäure-äthylester erhalten.



Nach der gleichen Methode konnte das Diketon auch aus Methyl-isopropenylketon und Methyl-malonester in 62-proz. Ausbeute erhalten werden.

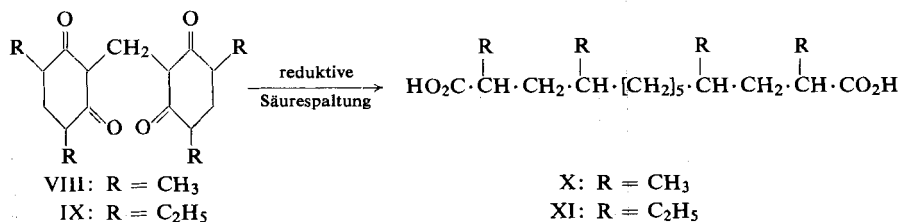


³⁾ D. VORLÄNDER, Liebigs Ann. Chem. **294**, 255 [1897]; s. a. H. HENECKA, Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, S. 275.

1.3-Diäthyl-cyclohexandion-(4.6) (II) wurde durch katalytische Hydrierung von 4.6-Diäthyl-resorcin in Gegenwart von einem Mol. Alkali hergestellt.

Durch reduktive Säurespaltung⁴⁾ von I und II konnten 1.3-Dimethyl-pentan-carbonsäure-(1) (V) und 1.3-Diäthyl-pentan-carbonsäure-(1) (VII) in 78- und 70-proz. Ausbeute glatt erhalten werden. Die oxydative Spaltung mit unterchloriger Säure ergab α,α' -Dimethyl-glutarsäure und α,α' -Diäthyl-glutarsäure.

Durch Kondensation von I und II mit Formaldehyd entstanden 5.5'-Methylen-bis-[1.3-dimethyl-cyclohexandion-(4.6)] (VIII) und 5.5'-Methylen-bis-[1.3-diäthyl-cyclohexandion-(4.6)] (IX). Beide Verbindungen ließen sich der reduktiven Säurespaltung unterwerfen, wobei 1.3.9.11-Tetramethyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (X) und 1.3.9.11-Tetraäthyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (XI) in Ausbeuten von 87 und 81 % d. Th. entstanden.



Wenig erfolgreich waren die Versuche zur Alkylierung der beiden Diketone I und II. Die Alkylierungen mit Methyljodid und Allylbromid, die im Falle des Dihydroresorcins und der in 4-Stellung alkylierten Dihydroresorcine in guten Ausbeuten möglich sind, gelangen hier nicht. Lediglich mit Benzylchlorid konnten 1.3-Dimethyl-5-benzyl-cyclohexandion-(4.6) (III) und 1.3-Diäthyl-5-benzyl-cyclohexandion-(4.6) (IV) erhalten werden. Beide Verbindungen erwiesen sich als autoxydabel. Dies gilt vor allem von der letzteren Verbindung, die sich in kurzer Zeit unter Autoxydation zersetzt, so daß ihre Reindarstellung mit großen Verlusten verbunden ist.

Es wurde deshalb nur III der reduktiven Säurespaltung unterworfen, wobei sich 1.3-Dimethyl-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1) (VI) in 77-proz. Ausbeute bildet. Die Aciditätsbestimmung von I ergab einen p_K -Wert von 5.62. Vergleichsweise wird für Dihydroresorcin ein p_K -Wert von 5.25 angegeben⁵⁾.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die gewährten Mittel.

⁴⁾ H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. **85**, 290 [1952]; Übersicht: H. STETTER, Angew. Chem. **67**, 769 [1955].

⁵⁾ G. SCHWARZENBACH und K. LUTZ, Helv. chim. Acta **23**, 1147 [1940]; H. STETTER und C. W. SCHELLHAMMER, Liebigs Ann. Chem. **605**, 62 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3-Dimethyl-cyclohexandion-(4.6) (I)

a) 6.9 g 4.6-Dimethyl-resorcin⁶⁾ vom Schmp. 124° werden zu einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 75 ccm dest. Wasser gegeben und unter Zusatz von Raney-Nickel bei Atmosphärendruck und 50° bis zur Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators säuert man mit konz. Salzsäure bis p_H 3 an. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 5.9 g (84 % d. Th.), Schmp. 114°.

$C_8H_{12}O_2$ (140.2) Ber. C 68.54 H 8.63 Gef. C 68.59 H 8.36

b) 5.8 g Natrium werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach dem Erkalten fügt man unter Rühren 36 g *Methylacetessigsäure-äthylester*⁷⁾ hinzu, wobei sich dessen Natriumverbindung abscheidet. Nach Zugabe von 29 g *Methacrylsäure-äthylester* erhitzt man 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rühren. Zur Verseifung des gebildeten Esters gibt man tropfenweise eine Lösung von 31 g Kaliumhydroxyd in 142 ccm Wasser hinzu und erwärmt 6 Stdn. auf dem Dampfbad. Die noch heiße Lösung wird mit verd. Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion gegen Lackmus angesäuert. Der Alkohol wird soweit wie möglich abdestilliert und der Rückstand mit Tierkohle behandelt, heiß filtriert, erneut gegen Lackmus neutralisiert und nochmals mit Tierkohle aufgekocht. Das heiße Filtrat wird bis zum Umschlag von Methylorange angesäuert und nochmals aufgekocht. Beim Erkalten kristallisiert das Diketon aus. Das Umkristallisieren erfolgt wie oben aus Wasser. Ausb. 24–25 g (69 % d. Th.).

c) 5.8 g Natrium werden in 120 ccm absol. Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Kühlung mit Wasser und Rühren 43.5 g *Methylmalonsäure-diäthylester*⁸⁾ und darauf tropfenweise eine Lösung von 21 g *Methyl-isopropenyl-ke-ton*⁹⁾ in 20 ccm absol. Äthanol. Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung wie unter b). Ausb. 21.7 g (62 % d. Th.).

Bestimmung des p_K -Wertes von I: Zur potentiometrischen Titration wurde das p_H -Meter 11/12 der Firma PUSL, München, benutzt. Während der Titration wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die Meßgenauigkeit des Gerätes wird mit ± 0.02 p_H -Einheiten angegeben. Um die Temperatur konstant zu halten, befand sich das Titrationsgefäß in einem Wasserbad von Zimmertemperatur. Es wurde eine gesättigte Lösung von I hergestellt. 25 ccm dieser Lösung wurden mit 0.1 *n* NaOH titriert.

ccm 0.1 <i>n</i> NaOH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
p_H	3.64	4.77	5.14	5.40	5.64	5.87	6.16	6.60	10.48	11.96	12.25
	3.66	4.76	5.15	5.41	5.65	5.89	6.18	6.60	10.50	11.97	12.26

Der Endpunkt der Titration wurde graphisch ermittelt. Er liegt bei einem Verbrauch von 7.8 ccm 0.1 *n* NaOH. Der bei Zugabe der Hälfte der äquivalenten NaOH vorliegende p_H -Wert wurde rechnerisch zu p_H 5.62 \pm 0.02 bestimmt, da die Kurve in diesem Bereich linear ansteigt. Der p_K -Wert von I beträgt also 5.62 \pm 0.02.

1.3-Diäthyl-cyclohexandion-(4.6) (II): 8.3 g 4.6-Diäthyl-resorcin¹⁰⁾ werden in einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser unter Zusatz von Raney-Nickel bei Normal-

6) J. C. BELL, W. BRIDGE und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] 1937, 1544.

7) K. FOLKERS und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 53, 1416 [1931].

8) R. F. B. COX und S. M. McELVAIN, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 279.

9) J. DÉCOMBE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 202, 1685 [1936].

10) W. BAKER, J. chem. Soc. [London] 1934, 72; R. WEISS und A. KRATZ, Mh. Chem. 51, 393 [1929].

druck und 50° bis zur Aufnahme der berechneten Menge *Wasserstoff* hydriert. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Katalysators säuert man das Filtrat mit konz. Salzsäure bis p_H 3 an. Das ausgefallene Diketon wird aus Methanol/Wasser (1:3) umkristallisiert. Ausb. 7.5 g (88 % d. Th.), Schmp. 108–109° (unter Sublimation).

Leicht löslich in Methanol, Äthanol, Äther, Aceton und Essigsäureäthylester; löslich in Benzol und Wasser; unlöslich in Ligroin.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.37 H 9.37

α,α' -Dimethyl-glutarsäure: Eine Lösung von 21.8 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 125 g Eis leitet man 16.1 g Chlor ein. Diese Hypochloritlösung gibt man in einen Vierhalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist. Eine auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung von 7 g *I* und 6.5 g Kaliumhydroxyd in 52.5 ccm Wasser wird tropfenweise unter Rühren zugegeben, wobei die Temperatur auf 35–40° ansteigt. Man rührt noch weitere 6 Stdn. und fügt dann, ohne das Rühren zu unterbrechen, 5 g Natriumsulfit hinzu, um das überschüssige Hypochlorit zu entfernen. Nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure bis zum Umschlag von Kongorot engt man bis zum Ausfallen eines Niederschlages ein und gibt darauf 30 ccm Äther und soviel Wasser hinzu, bis der Niederschlag wieder vollständig gelöst ist. Nach dem Abtrennen der Ätherschicht extrahiert man die wäßrige Schicht noch dreimal mit je 20 ccm Äther. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhält man 5.6 g (70 % d. Th.) des Gemisches der isomeren Säuren vom Schmp. 80–110°. Dieses Gemisch wurde nach der Methode von K. AUWERS und J. F. THORPE¹¹⁾ getrennt, wobei die beiden isomeren Säuren mit den dort angegebenen Schmp. erhalten werden konnten.

α,α' -Diäthyl-glutarsäure: Die Lösung von 8.4 g *II* und 6.5 g Kaliumhydroxyd in 52.5 ccm Wasser wird, wie vorstehend beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes aus Wasser wurden 5.9 g (65 % d. Th.) einheitlicher Kristalle vom Schmp. 118–119° erhalten. Das offensichtlich hier in geringerer Menge entstandene Isomere konnte nicht isoliert werden.

$C_9H_{16}O_4$ (188.2) Ber. C 57.42 H 8.57 Gef. C 57.31 H 8.48

1,3-Dimethyl-5-benzyl-cyclohexandion-(4,6) (III): 7 g *I* werden in 14 ccm 20-proz. Kalilauge gelöst. Nach Zugabe von 6.9 g *Benzylchlorid* und 1 g Kaliumjodid erhitzt man unter Rühren 4 Stdn. auf dem Dampfbad. Nach dem Erkalten setzt man 10-proz. Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu, wobei ein Teil ungelöst bleibt. Man extrahiert mit Äther. Aus diesem Extrakt erhält man ein Öl, das nach langem Stehenlassen kristallin erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (6:1) erhält man 1.8 g (11.3 % d. Th.) *1,3-Dimethyl-5,5-dibenzyl-cyclohexandion-(4,6)* vom Schmp. 116–118°.

$C_{22}H_{24}O_2$ (320.4) Ber. C 82.46 H 7.56 Gef. C 82.39 H 7.45

Die alkalische Lösung wird durch Durchsaugen von Luft von den Ätherresten befreit und unter Eiskühlung mit 4*n* HCl bis p_H 4 angesäuert. Das hierbei ausfallende Öl wird erst nach erneutem Lösen in Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure kristallin. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (2:1) wird *III* vom Schmp. 110–120° erhalten. Ausb. 6.1 g (53 % d. Th.).

$C_{15}H_{18}O_2$ (230.3) Ber. C 78.22 H 7.88 Gef. C 78.09 H 7.62

Die Verbindung zersetzt sich nach einigen Tagen unter Gelbfärbung.

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **285**, 310 [1895].

1.3-Diäthyl-5-benzyl-cyclohexandion-(4.6) (IV): 8.4 g II werden in 14 ccm 20-proz. Kalilauge gelöst und unter Zusatz von 6.9 g Benzylchlorid und 1 g Kaliumjodid, wie vorstehend beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das aus der alkalischen Lösung nach dem Ausäthern und Ansäuern sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat wird beim Einengen ein braunes Öl erhalten, das in einem Petroläther-Äther-Gemisch unter Kühlung mit einem Kältegemisch zur Kristallisation gebracht werden kann. Das Umkristallisieren muß mehrfach wiederholt werden. Ausb. 7 g (54 % d. Th.), Schmp. 60–63°.

Die Kristalle zersetzen sich nach kurzem Stehenlassen an der Luft unter Gelbfärbung.

$C_{17}H_{22}O_2$ (258.4) Ber. C 79.02 H 8.59 Gef. C 78.75 H 8.31

5.5'-Methylen-bis-[1.3-dimethyl-cyclohexandion-(4.6)] (VIII): 7.0 g I werden in 350 ccm Wasser durch Erwärmen auf dem Dampfbad gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 8 ccm 40-proz. wäßrige Formaldehyd-Lösung hinzu, wobei sofort eine Trübung auftritt. Nach weiteren 30 Min. Erhitzen auf dem Dampfbad fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 6.0 g (82 % d. Th.), Schmp. 175°.

$C_{17}H_{24}O_4$ (292.4) Ber. C 69.83 H 8.28 Gef. C 69.98 H 7.99

5.5'-Methylen-bis-[1.3-diäthyl-cyclohexandion-(4.6)] (IX): 8.4 g II werden in einem Gemisch von 400 ccm Wasser und 120 ccm Methanol gelöst und, wie vorstehend beschrieben, mit 8 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung umgesetzt. Zu der erkalteten, trüben Lösung gibt man soviel Methanol, daß eine klare Lösung entsteht. Bei tropfenweisem Zusatz von Wasser erhält man Kristalle, die aus wenig Methanol umkristallisiert werden können. Ausb. 6.4 g (75 % d. Th.), Schmp. 75–76°.

$C_{21}H_{32}O_4$ (348.5) Ber. C 72.36 H 9.26 Gef. C 72.11 H 9.19

1.3-Dimethyl-pentan-carbonsäure-(1) (V): 10 g feingepulvertes Natriumhydroxyd werden unter gelindem Erwärmen in 80 ccm Diäthylenglykol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7 g I und 6.3 ccm 85-proz. Hydrazin sowie soviel Methanol, daß die Temperatur der siedenden Lösung 140° beträgt. Man erhitzt 30 Stdn. unter Rückfluß und destilliert darauf überschüssiges Hydrazin, Methanol und Wasser ab, bis die Temperatur der siedenden Lösung 195° beträgt (Temperaturmessung in der Lösung!). Bei dieser Temperatur erhitzt man weitere 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten gibt man 100 ccm Wasser hinzu, säuert mit 10-proz. Salzsäure an und extrahiert mit Äther. Nach dem Trocknen der Ätherschicht mit Natriumsulfat wird der Ätherrückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 5.6 g (78 % d. Th.), Sdp.₁₁ 112°.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.62 H 11.19 Gef. C 66.67 H 11.29

1.3-Diäthyl-pentan-carbonsäure-(1) (VII): 4.2 g II werden in einer Lösung von 5 g Natriumhydroxyd und 3.2 ccm 85-proz. Hydrazin in 44 ccm Diäthylenglykol, wie vorstehend beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 3.0 g (70 % d. Th.), Sdp.₁₃ 139°.

$C_{10}H_{20}O_2$ (172.3) Ber. C 69.71 H 11.71 Gef. C 70.20 H 11.81

1.3-Dimethyl-6-phenyl-hexan-carbonsäure-(1) (VI): 4.6 g III werden in einer Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Diäthylenglykol mit 5 ccm 85-proz. Hydrazin wie oben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 3.6 g (77 % d. Th.), Sdp.₃ 161°.

$C_{15}H_{22}O_2$ (234.3) Ber. C 76.88 H 9.47 Gef. C 77.04 H 9.39

1.3.9.11-Tetramethyl-undecan-dicarbonsäure-(1.11) (X): 5.8 g VIII werden in einer Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Diäthylenglykol mit 5 ccm 85-proz. Hydrazin wie oben reduziert und aufgearbeitet. Die aus dem Ätherextrakt isolierte Säure ist ein Öl, welches

weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Säure wurde deshalb in den Dimethylester übergeführt.

Dimethylester von X: Das aus dem Ätherextrakt isolierte Öl wird mit 30 ccm *Methanol* und 3 ccm konz. Schwefelsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 150 ccm Eiswasser hinzu und äthert aus. Der ätherische Extrakt wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und darauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und dem Abdampfen des Äthers wird der Ester i. Vak. destilliert. Ausb. 5.7 g (87 % d. Th.), Sdp.₃ 155°.

$C_{19}H_{36}O_4$ (328.5) Ber. C 69.46 H 11.05 Gef. C 69.86 H 10.94

1.3.9.11-Tetraäthyl-undecan-dicarbon säure-(1.11) (XI): 10.5 g IX werden mit 6 g Natriumhydroxyd und 7.5 g 85-proz. Hydrazin in 70 ccm Diäthylenglykol wie oben der reduktiven Säurespaltung unterworfen. Auch hier kann die Säure nur als nicht kristallisierendes Öl erhalten werden. Zur Charakterisierung der Säure wurde der Diäthylester hergestellt.

Diäthylester von XI: Der Ester wurde auf die gleiche Weise wie der Dimethylester von X durch Veresterung der rohen Säure mit *Äthanol*/Schwefelsäure hergestellt. Ausb. 10.0 g (81 % d. Th.), Sdp._{0.002} 144°.

$C_{25}H_{48}O_4$ (412.7) Ber. C 72.76 H 11.73 Gef. C 72.46 H 11.55

SIEGFRIED HÜNIG und MAX KIESEL*)

Spezifische Protonenacceptoren als Hilfsbasen bei Alkylierungs- und Dehydrohalogenierungsreaktionen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 13. November 1957)

Äthyl-diisopropyl-amin, Äthyl-dicyclohexyl-amin und Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin sind stark basisch, aber praktisch nicht alkylierbar. Sie eignen sich daher als Hilfsbasen zum spezifischen Abfangen der Säure bei Alkylierungsreaktionen von Aminen und der Darstellung von Olefinen aus Alkylhalogeniden und α -Halogenäthern. In allen untersuchten Beispielen liegen die Ausbeuten höher als nach bekannten Methoden.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie kennt man zahlreiche Reaktionen, in deren Verlauf Protonen auftreten, welche von zugesetzten Hilfsbasen abgefangen werden müssen, um diese Reaktionen zu Ende zu führen.

Hierher gehören vor allem Alkylierungsreaktionen und die Bildung olefinischer Doppelbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden**). In beiden Fällen steht man vor der Aufgabe, Hilfsbasen zu finden, welche die entstan-

*) Teil der Dissertat., Univ. Marburg 1957.

***) Es bleibt hier zunächst außer Betracht, ob die Eliminationen nach dem E₁- oder E₂-Chemismus verlaufen.