

Diese Reaktionen zeigen die mannigfaltige Verwendbarkeit der durch die Addition der Fettsäurechloride an Äthylen gebildeten Chloräthyl- bzw. Vinylketone. Aus den Ketosäuren, die nach H. P. KAUFMANN und W. H. NITSCH³⁾ unter Verwendung von 70-proz. Essigsäure als mobile Phase leicht papierchromatographisch analysiert werden können, wurden durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER die entsprechenden gesättigten Säuren gewonnen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Tridecyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (Ic)

a) Aus *Myristinsäurechlorid*: Zu 36 g frisch dest. *Myristinsäurechlorid* in 50 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff gibt man 3 g gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid und leitet nach dessen Auflösung unter Eis/Kochsalz-Kühlung trockenes Äthylen ein. Bei -10° werden unter Rühren während einer Stde. insgesamt 15 g feines Aluminiumchlorid zugegeben; anschließend wird noch 2 Stdn. bei -5° Äthylen durchgeleitet. Das während der Reaktion langsam erstarrende Gemisch taut man bei Raumtemperatur auf und gießt ohne Verzug auf fein verteiltes, mit Salzsäure angesäuertes Eis/Kochsalz-Gemisch. Das anfallende schneeweiße Produkt wird gut mit der sauren Eis/Kochsalz-Mischung durchgerührt. Danach nimmt man in Äther auf, wäscht im Scheidetrichter mit eiskalter Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumchloridlösung sowie mit dest. Wasser aus und trocknet die Ätherlösung über gelühtem Natriumsulfat. Nach Abdunsten des Äthers bleibt ein helles Öl zurück, das bald durchkristallisiert (Schmp. 32° (Kofler)). Nach Trocknen i. Vak. ergibt die Chlorbestimmung 11.5 % Cl, einem Gehalt von etwa 90 % Chloräthyl-keton entsprechend. Die Verunreinigung stört bei weiteren Umsetzungen nicht. Ein Teil wird einige Male bei 30° aus Aceton umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 34° (Kofler).

$C_{16}H_{31}ClO$ (274.9) Ber. C 69.90 H 11.26 Cl 12.90 Gef. C 69.98 H 11.38 Cl 12.40

b) Aus *Tridecyl-vinyl-keton (IIc)*: In die absol. ätherische Lösung von 1 g *IIc* leitet man bei $0-10^\circ$ trockenen Chlorwasserstoff ein und läßt im Dunkeln bei Raumtemperatur 24 Stdn. verschlossen stehen. Ohne Temperaturerhöhung wird dann die äther. Salzsäure sorgfältig i. Vak. abdestilliert. Schneeweiße Kristalle vom Schmp. 33° (Kofler), nach vorsichtigem Umlösen aus etwas absol. Aceton und Trocknen i. Vak. bei 20° .

$C_{16}H_{31}ClO$ (274.9) Ber. Cl 12.90 Gef. Cl 12.86

Pentadecyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (Id): Zu 28 g *Palmitinsäurechlorid* in 60 ccm absol. Schwefelkohlenstoff fügt man bei -10° unter gleichzeitigem Durchleiten trockenen Äthylens und kräftigem Rühren innerhalb 1 Stde. 14 g fein pulverisiertes, wasserfreies Aluminiumchlorid und setzt das Durchleiten des Äthylens noch 1 Stde. bei -5° bis 0° fort. Nachdem sich alles Aluminiumchlorid gelöst hat, wird die Reaktionslösung plötzlich fest. Man taut dann kurz bei 10° auf und rührt unverzüglich in salzsaures Eiswasser ein. Die Aufarbeitung wie bei *Ic* liefert fast farbloses, krist. *Id* vom Schmp. $43-44^\circ$ (Kofler).

$C_{18}H_{35}ClO$ (302.9) Ber. Cl 11.60 Gef. Cl 11.10

Auf analoge Weise wurden hergestellt:

Octyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (Ia): Sdp._{0,5} $80-81^\circ$; n_D^{20} 1.445.

$C_{11}H_{21}ClO$ (204.8) Ber. Cl 17.20 Gef. Cl 16.80

³⁾ Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 56, 154 [1954]; 57, 473 [1955].

*) Schmp. unkorrigiert.

*Heptadecyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (Ie)**: Schmp. 52°.

$C_{20}H_{39}ClO$ (331.0) Ber. C 72.57 H 11.88 Cl 10.71 Gef. C 72.98 H 12.07 Cl 10.34

*Heneicosyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (If)**: Schmp. 61°.

$C_{24}H_{47}ClO$ (387.1) Ber. C 74.47 H 12.24 Cl 9.16 Gef. C 74.95 H 12.46 Cl 8.81

Als Nebenprodukte der Äthylen-Anlagerung wurden aus den Destillationsrückständen der rohen Alkyl-[\beta-chlor-äthyl]-ketone nach mehrfacher Umkristallisation aus niedrigsiedendem Petroläther farblos und kristallin isoliert:

Pelargonsäure-[\beta-oxo-undecylester] (IIIa): Schmp. 51.5° (Kofler).

λ_{max} (in Hexan): 218 m μ , $\epsilon = 700$; 283 m μ , $\epsilon = 27$.

$C_{20}H_{38}O_3$ (326.5) Ber. C 73.75 H 11.62 O 14.68 VZ 172 JZ 0

Gef. C 73.72 H 11.75 O 14.48 VZ 178 JZ 0

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 320

Laurinsäure-[\beta-oxo-myristylester] (IIIb): Schmp. 66.5° (Kofler).

λ_{max} (in Hexan): 210 m μ , $\epsilon = 700$; 283 m μ , $\epsilon = 28$.

$C_{26}H_{50}O_3$ (410.3) Ber. C 75.90 H 12.20 VZ 137 JZ 0

Gef. C 75.82 H 12.25 VZ 140 JZ 0

Tridecyl-vinyl-keton (IIc): Die Lösung von 10 g rohem *Ic* in 50 ccm Chloroform gibt man auf eine vorher mit dem gleichen Lösungsmittel behandelte Säule mit Al_2O_3 (nach BROCKMANN, schwach basisch; Länge der Säule ca. 30 cm, Durchmesser ca. 2.5 cm). Die Wanderung läßt sich mit der Fluoreszenz-Lampe verfolgen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. werden 9 g eines farblosen Produktes erhalten, dessen Schmp. um 20° liegt. Durch längeres Eluieren der Säule mit Chloroform lassen sich aus der letzten Fraktion etwa 0.4 g einer höherschmelzenden, krist. Substanz isolieren, nach dem Umkristallisieren aus tief-siedendem Petroläther bei 68–69° schmelzend und chlorfrei.

Die 9 g Hauptprodukt (Schmp. um 20°) werden durch Hochvak.-Destillation gereinigt. Hauptfraktion: Sdp._{0.5} 108–110°. Farbloses Öl, das bald kristallisiert und chlorfrei ist. 8 g *Tridecyl-vinyl-keton (IIc)* vom Schmp. 26° (n. Kofler), 29° (n. Thiele); n_D^{22} : 1.4525, n_D^{20} : 1.4512. λ_{max} (in Hexan): 206 m μ , $\epsilon = 8520$; 333 m μ , $\epsilon = 25.3$.

$C_{16}H_{30}O$ (238.5) Ber. C 80.80 H 12.60 JZ 106.4

Gef. C 80.68 H 12.71 JZ 106.4 (n. Kaufmann)

Auf ähnliche Weise wurden gewonnen:

Octyl-vinyl-keton (IIa): Sdp._{0.5} 75–80°, n_D^{21} : 1.4441.

$C_{11}H_{20}O$ (168.4) Ber. JZ 150 Gef. JZ 147

Undecyl-vinyl-keton (IIb): Sdp._{0.5} 92–94°, n_D^{22} : 1.4495, Schmp. um 15°.

$C_{14}H_{26}O$ (210.4) Ber. JZ 120 Gef. JZ 119

α -Oxo-pentadecansäure (IVc): In die Lösung von 1.5 g *IIc* in 80 ccm Aceton (p.a.) werden bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 5 Stdn. 6 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Teilen eingetragen. Zur vollständigen Oxydation wird noch 15 Stdn. bei 20° und 1/2 Stde. bei 40° gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung läßt sich 1 g *IVc* gewinnen, das nach Umkristallisation und gutem Trocknen bei 70.5° schmilzt.

$C_{15}H_{28}O_3$ (256.0) Ber. SZ 219.2 Gef. SZ 219.9

*¹) Nach Versuchen von K. H. KOCH, Diplomarbeit, Univ. Münster 1957.

α-Oxo-nonadecansäure (IVe): Aus *Heptadecyl-vinyl-ke-ton (IIf)*, Schmp. 41°, erhält man durch Permanganat-Oxydation bei 20° *IVe* vom Schmp. 75°.

$C_{19}H_{36}O_3$ (312.5) Ber. SZ 180 Gef. SZ 181

Tridecyl-[β-cyan-äthyl]-ke-ton (VIIc): Zur Lösung von 14 g Natriumjodid in 50 ccm Aceton gibt man 10 g *Ic* und erwärmt auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert, mit etwas Aceton nachgespült und das Aceton i. Vak. verdampft. Das zurückbleibende Jodäthylketon wird in 100 ccm Methanol mit 6 g *Kaliumcyanid* 18 Stdn. erhitzt, das Methanol bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst, die äther. Lösung mehrmals mit Natriumchloridlösung gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingeengt.

Das schwach gelbe, rohe Ketonitril liefert durch Umkristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther 7 g farblose, große Schuppen vom Schmp. 53.5° (Kofler).

$C_{17}H_{31}NO$ (265.5) Ber. N 5.25 Gef. N 5.18

γ-Oxo-heptadecansäure (VIIIc): 4 g *VIIc*, in 30 ccm Methanol gelöst, erhitzt man mit der Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 4 ccm Wasser und 10 ccm Methanol 14 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Methanol bei Normaldruck ab und löst das Kaliumsalz in warmem Wasser. Aus der klaren Lösung wird durch Einrühren von verd. Salzsäure die freie Keto-säure abgeschieden, die man zur Reinigung in Äther aufnimmt, im Scheidetrichter mit verd. Salzsäure und einige Male mit Natriumchloridlösung schüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhält man aus Eisessig 3.5 g *γ-Oxo-heptadecan-säure (VIIIc)* in schneeweißen Kristallschuppen vom Schmp. 98.5–99.0° (Kofler) (aus Essigester).

$C_{17}H_{32}O_3$ (284.5) Ber. C 71.70 H 11.22 SZ 197.8 Gef. C 71.33 H 11.16 SZ 197.6

Äthylester: Schmp. 34° (Kofler).

$C_{19}H_{36}O_3$ (312.6) Ber. VZ 179.6 Gef. VZ 179.5

Heptadecansäure: 3 g *VIIIc* werden mit der Lösung von 1.25 g Natrium und 1 g *Hydrazinhydrat* in 20 ccm Äthylenglykol 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und nach Abdestillieren des überschüss. Hydrazinhydrats noch 15 Stdn. bei 190° gehalten. Nach Abkühlen und An-säuern mit HCl erhält man etwa 90 % d. Th. der gesättigten Fettsäure, die 2mal umkristalli-siert wird: Schmp. 63°.

$C_{17}H_{34}O_2$ (270.4) Ber. SZ 207.6 Gef. SZ 207.2

γ-Oxo-nonadecansäure (VIIIId): Aus *Id* läßt sich in gleicher Weise über das Pentadecyl-[β-cyan-äthyl]-ke-ton (*VIIId*) die *γ-Oxo-nonadecansäure (VIIIId)* vom Schmp. 102–102.5° (Kofler) gewinnen.

$C_{19}H_{36}O_3$ (312.6) Ber. C 73.05 H 11.51 SZ 179.5 Gef. C 73.01 H 11.59 SZ 179.3

Das *Heptadecyl-[β-cyan-äthyl]-ke-ton (VIIe)* vom Schmp. 72° (aus Petroläther) erhält man aus *Ie* über das Jodäthyl-ke-ton (Schmp. 60°).

$C_{21}H_{39}NO$ (321.5) Ber. C 78.44 H 12.23 N 4.36 Gef. C 78.17 H 12.01 N 4.59

γ-Hydroxy-γ-cyan-heneikosansäureamid (XIe): Schmp. 141° (aus Äthanol/Toluol).

$C_{22}H_{42}N_2O_2$ (366.6) Ber. C 72.08 H 11.54 N 7.64

Gef. C 71.92 H 11.44 N 7.49 Mol.-Gew. 360 (RAST)

γ-Hydroxy-γ-aminoformyl-heneikosansäure (XIIe): Schmp. 95° (aus Eisessig).

$C_{22}H_{43}NO_4$ (385.6) Ber. C 68.53 H 11.24 N 3.63 SZ 146

Gef. C 68.11 H 11.15 N 3.65 SZ 147

α-Hydroxy-α-heptadecyl-glutarsäure (XIIIe): Schmp. 166° (aus Eisessig).

$C_{22}H_{42}O_5$ (386.6) Ber. C 68.35 H 10.95 SZ 290 JZ 0

Gef. C 68.63 H 11.08 SZ 281 JZ 0

γ-Oxo-heneikosansäure (VIIIe): Schmp. 104° (aus Eisessig).

$C_{21}H_{40}O_3$ (340.5) Ber. C 74.07 H 11.81 SZ 165 Gef. C 74.05 H 11.73 SZ 165

Äthylester: Schmp. 48° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{23}H_{44}O_3$ (368.6) Ber. C 74.94 H 12.03 VZ 152.2 Gef. C 74.80 H 12.11 VZ 151.0

γ-Oxo-heneikosansäure-äthylester-2,4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 59° (aus Äthanol/Methanol).

$C_{29}H_{48}N_4O_6$ (557.7) Ber. C 62.45 H 8.67 N 10.05 Gef. C 62.55 H 8.82 N 10.37

γ-Oxo-pentakosansäure (VIIIf): Aus *Heneikosyl-[\beta-chlor-äthyl]-keton (If)* erhält man über *Heneikosyl-[\beta-cyan-äthyl]-keton (VIIIf)* vom Schmp. 77°

$C_{25}H_{47}NO$ (377.6) Ber. C 79.51 H 12.55 N 3.71 Gef. C 79.32 H 12.67 N 3.85

die *γ-Oxo-pentakosansäure (VIIIf)* vom Schmp. 107.5° (aus Eisessig).

$C_{25}H_{48}O_3$ (396.6) Ber. C 75.70 H 12.20 SZ 141.5 Gef. C 75.94 H 12.46 SZ 141.6

δ-Oxo-dokosansäure (δ-Oxo-behensäure) (Xe): 9.4 g *Heptadecyl-[\beta-jod-äthyl]-keton* werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit *Natrium-malonester*, bereitet aus 0.55 g Natrium, 12 ccm absol. Äthanol und 5 g Malonsäure-diäthylester, versetzt. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß und verdampft anschließend den Alkohol i. Vak. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen, gut mit Wasser gewaschen, die Ätherphase getrocknet und der Äther abdestilliert. Der krist. Rückstand wird 16 Stdn. mit konz. Kalilauge gekocht, danach mit Äther ausgeschüttelt und aus der Seifenlösung mit Mineralsäure die Fettsäure ausgefällt, die man in Äther aufnimmt. Der nach Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers erhaltene, bei 114° schmelzende Rückstand wird 1/2 Stde. auf 190° erhitzt und aus Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: 5.5 g *δ-Oxo-behensäure* vom Schmp. 97°.

$C_{22}H_{42}O_3$ (354.5) Ber. C 74.52 H 11.94 SZ 158 Gef. C 74.75 H 11.96 SZ 157

Behensäure erhält man durch Reduktion nach Wolff-Kishner. Schmp. 80°.

$C_{22}H_{44}O_2$ (340.7) Ber. SZ 164 Gef. SZ 163

δ-Oxo-eikosansäure (δ-Oxo-arachinsäure) (Xd): Umsetzung von *Pentadecyl-[\beta-jod-äthyl]-keton* mit *Natrium-malonester* und anschließende Decarboxylierung ergibt *Xd* vom Schmp. 93°.

$C_{20}H_{38}O_3$ (326.5) Ber. C 73.57 H 11.73 SZ 171.8 Gef. C 73.69 H 11.80 SZ 171.0