

FRIEDRICH CRAMER und DIETER VOGES

Zur Chemie der „energiereichen Phosphate“, VII¹⁾**Eine neue Synthese der Phosphoenolbrenztraubensäure**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

Das Mono-Natriumsalz der Phosphoenolbrenztraubensäure (VII) läßt sich aus Brombrenztraubensäure (I) und Tribenzylphosphit (II) mit Hilfe der Perkow-Reaktion und anschließender Abspaltung der Benzylgruppen in drei Stufen, entspr. Formelschema S. 953 in 23-proz. Ausbeute erhalten.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die acylierende Wirkung der Enolphosphate hatten wir den Triäthylester der Phosphoenolbrenztraubensäure dargestellt²⁾; von dieser Verbindung führte jedoch kein gangbarer Weg zur Phosphoenolbrenztraubensäure (VIII), da sich im Triäthylester die schützenden Gruppen nicht entfernen ließen. Wenn man mit den leichter abspaltbaren Benzylgruppen arbeiten wollte, so mußte zunächst ein einwandfreies Tribenzylphosphit II bereitet und weiterhin dessen Reaktionsfähigkeit in der Perkow-Reaktion geprüft werden. Schließlich war zu untersuchen, ob sich aus einem Enolphosphatbenzylester (z. B. IV) die Benzylgruppen hydrogenolytisch abspalten ließen, ohne daß gleichzeitig die enolische Doppelbindung hydriert würde. Die hier mitgeteilten Untersuchungen haben zu einer Synthese des Mono-Natriumsalzes der Phosphoenolbrenztraubensäure aus Brombrenztraubensäure (I) entspr. dem Formelschema geführt.

Phosphoenolbrenztraubensäure wird bisher in Form des Silber-Barium-Salzes X entweder aus Brenztraubensäure³⁾ oder aus Chlormilchsäure⁴⁾ mit POCl_3 bereitet, wobei in jedem Falle große Mengen anorganischer Salze zu entfernen und zeitraubende und verlustreiche Fällungsreaktionen durchzuführen sind⁵⁾.

I. TRIBENZYLPHOSPHIT

Tribenzylphosphit (II) ist erstmalig von TODD und Mitarbb.⁶⁾ in Form eines nicht destillierbaren, wenig charakterisierten Öls dargestellt worden. Später beschrieben S. R. LANDAUER und H. N. RYDON⁷⁾ ein destillierbares und kristallisiertes Produkt, welches sie für II hielten. Bei mehrmaligem Destillieren bekamen wir die von RYDON beschriebene Verbindung, welche sich aber offensichtlich erst während des Destilla-

¹⁾ VI. Mitteil.: F. CRAMER und A. VOLLMAR, Chem. Ber. **92**, 392 [1959].

²⁾ F. CRAMER und K. G. GÄRTNER, Chem. Ber. **91**, 704 [1958].

³⁾ W. KIESSLING, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 597 [1935], **69**, 2331 [1936]; G. SCHMIDT und S. J. THANNHAUSER, J. biol. Chemistry **149**, 369 [1943]; P. OHLMEYER, ebenda **190**, 21 [1951]; E. CHERBULIEZ und J. RABINOWITZ, Helv. chim. Acta **39**, 1461 [1956].

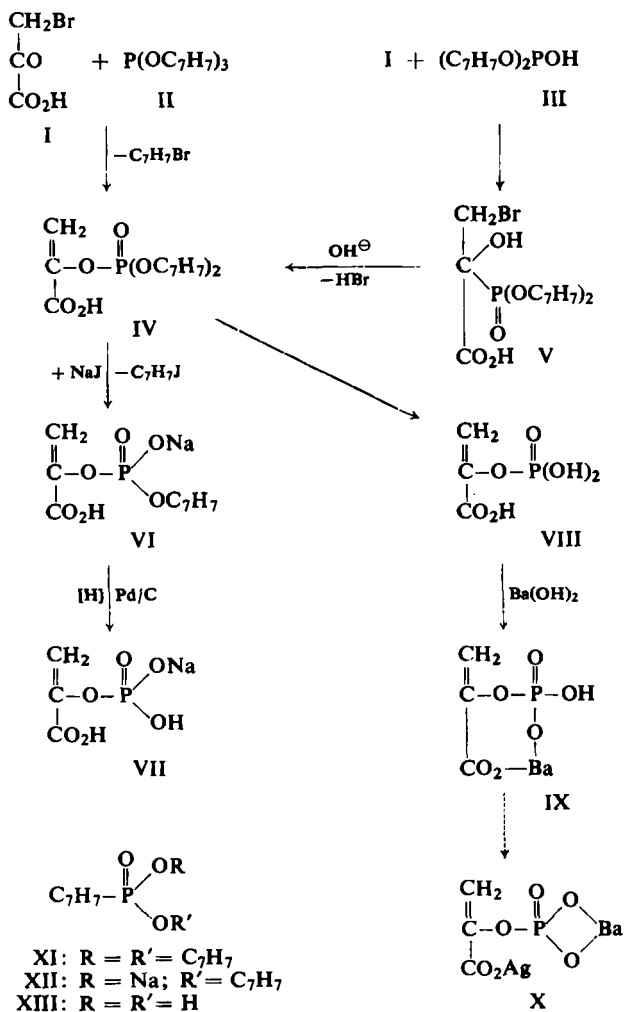
⁴⁾ E. BAER, Biochem. Preparations **2**, 25 [1952].

⁵⁾ Vgl. a. S. P. COLOWICK und N. O. KAPLAN, Methods in Enzymology, Bd. III, S. 223, Academic Press, New York 1957.

⁶⁾ J. BADDILEY, V. M. CLARK, J. J. MICHALSKI und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1949**, 815.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 2224.

tionsvorganges bildete und sich schließlich als der Benzylphosphonsäure-dibenzylester (XI) erwies. II erleidet also beim Destillieren eine spontane Arbusow-Umlagerung zu XI.



Voraussetzung für das Eintreten der Arbusow-Umlagerung⁸⁾ ist nicht allein die Anwesenheit von Alkylchlorid, sondern offenbar allgemeiner das Auftreten von Carbonium-Ionen, welche das Phosphit zur Quasiphosphonium-Verbindung alkylieren⁹⁾. In II, welches sich primär in hoher Ausbeute bildet, kann sich nun besonders leicht ein Benzyl-Kation bilden, welches in intramolekularer Umlagerung oder intermolekularer Reaktion die Bildung des Phosphonesters XI einleitet.

⁸⁾ G. M. KOSOLAPOFF, *Org. Reactions* VI, 273 (Wiley N. Y.).

⁹⁾ A. N. PUDOVIK, *Doklady Akad. SSSR* 84, 519 [1952]; *C. A.* 47, 3226 [1953]; vgl. a. H. HETTLER, *Dissertat. Univ. Heidelberg* 1959.

Die Konstitution von XI wurde durch Überführen in XII und XIII¹⁰⁾ und durch das IR-Spektrum (P—C-Bande 775/cm) bewiesen. XI gab im Gegensatz zu II keine Arbusow- oder Perkow-Reaktion. II ist also, entsprechend den ursprünglichen Angaben⁶⁾ nicht destillierbar, es läßt sich jedoch durch Abdestillieren der Nebenprodukte im Hochvakuum bei 100° ein Öl erhalten, welches auf Grund der titrimetrischen Bestimmung¹¹⁾ 84% II, 12% III und 4% XI enthält und welches sich für die im folgenden beschriebenen Reaktionen ohne weiteres verwenden läßt.

2. PHOSPHOENOLBRENZTRAUBENSÄURE UND IHRE BENZYLESTER

Brombrenztraubensäure (I)¹²⁾ reagiert mit II unter Abspaltung von Benzylbromid zum Dibenzylester IV, der über sein Natriumsalz gereinigt werden kann. Die Konstitution eines Enolphosphates ergibt sich aus dem IR-Spektrum, welches Banden bei 1620/cm (C=C), 1240—1260/cm (P=O) und 890/cm (C=CH₂, out of plane) aufweist. IV läßt sich auch aus I und Dibenzylphosphit (III) erhalten, indem man aus dem zunächst entstehenden Phosphonat V mit Alkali Bromwasserstoff abspaltet. Präparativ ist jedoch der erste Weg vorzuziehen. Man kann nun IV direkt zur freien Phosphoenolbrenztraubensäure (VIII) hydrieren; es erweist sich aber in diesem Falle als notwendig, die zunächst anfallende freie Säure VIII über das Barium-Silber-Salz X zu reinigen, wobei man sich des Vorteils begibt, den das Arbeiten im organischen Lösungsmittel bietet. Wir spalteten deshalb aus IV zunächst eine Benzylgruppe mit Natriumjodid in Methyläthylketon¹³⁾ ab und erhielten das schön kristallisierende Mono-Natriumsalz des Phosphoenolbrenztraubensäure-monobenzylesters (VI) (IR-Banden: C=O 1720/cm, C=C 1620/cm, P=O 1250/cm, =CH₂ 885/cm). VI wurde nach sorgfältiger Reinigung in wäbr. Methanol in Gegenwart von Palladium/Tierkohle mit genau 1 Mol. Wasserstoff zum Natriumsalz VII hydriert; VII läßt sich durch Lösen in Methanol und Fällen mit Äther leicht reinigen und kristallisiert mit 1 Mol. Wasser. Es wird zweckmäßig bei tiefer Temperatur aufbewahrt, da bei 20° allmählich Geruch nach Brenztraubensäure auftritt. Die Konstitution von VII ergibt sich außer der Analyse aus folgenden Daten:

a) Das IR-Spektrum zeigt Banden bei 1720/cm (C=O), 1620/cm (C=C) und 1250—1210/cm (P=O).

b) Das „7-Min.-Phosphat“^{14, 15)} ergibt 32% Orthophosphat und nach 80 Min. 98% Orthophosphat. Die Hydrolyse des Silber-Barium-Salzes verläuft etwas schneller („7-Min.-Phosphat“ 40%¹⁵⁾), da Schwermetall-Ionen die Phosphatabspaltung beschleunigen.

¹⁰⁾ B. A. ARBUSOW und VALITOVA, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR o. kh. n.* **1940**, 529; zitiert in G. M. KOSOLAPOFF, „Organophosphorus compounds“, Wiley, New York 1950, S. 151.

¹¹⁾ D. N. BERNHART und K. H. RATTENBURG, *Analytic. Chem.* **28**, 1765 [1956].

¹²⁾ S. COLOWICK-KAPLAN, „Methods in Enzymology“, Acad. Press, New York 1957, III, S. 251. Der Schmp. unseres Präparates weicht von dem der Literatur (58—62°) ab; bei 52° verändern sich die Kristalle und schmelzen bei 73°.

¹³⁾ L. ZERVAS und I. DILARIS, *Chem. Ber.* **89**, 932 [1956]; R. J. CREMLYN, G. W. KENNER, J. MATHER und A. R. TODD, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 528.

¹⁴⁾ C. FISKE und Y. SUBBAROW, *J. biol. Chemistry* **66**, 375 [1925].

¹⁵⁾ S. COLOWICK-KAPLAN, „Methods in Enzymology“, Acad. Press, New York 1957, III, S. 843.

c) Die Titration zeigt p_K -Werte bei 5.1 (COOH) und 8.8 (2. Dissoziation der Phosphorsäure).

d) Der enzymatische Test¹⁶⁾ im System Pyruvatkinase-Lactatdehydrogenase*) ergibt einen Gehalt von mindestens 96% VII.

3. SELEKTIVITÄT DER HYDRIERUNG

Zur Hydrierung wurde durchweg Palladium/Tierkohle (5% Pd)¹⁷⁾ verwendet. In Methanol/Wasser (1:1) als Lösungsmittel — das Wasser wurde zunächst zugesetzt, um eine Veresterung der Carboxylgruppe zu vermeiden — verhalten sich die relativen Geschwindigkeiten der Hydrogenolyse der Benzylgruppe und der Weiterhydrierung der Doppelbindung zu Phosphomilchsäure etwa wie 20:1, so daß nach Aufnahme von 1 Mol. H₂ VII leicht isoliert werden kann. Merkwürdigerweise sind die Relationen in reinem Methanol wesentlich ungünstiger, dort betragen die entsprechenden Geschwindigkeiten im gleichen relativen Maß 12:3; Wasser als Lösungsmittel beschleunigt also die Hydrogenolyse der Benzylgruppe¹⁸⁾ und inhibiert die Hydrierung des Olefins.

Wie bereits erwähnt, kann IV direkt zu VIII hydriert werden. Bei der Hydrierung des Natriumsalzes von IV wird jedoch stets nur *eine* Benzylgruppe abgespalten, und wir erhalten VI, welches unter diesen Bedingungen *nicht* weiterhydriert wird, obwohl das mit Natriumjodid erhaltene, gereinigte und umkristallisierte VI glatt zu VII weiterreagiert hatte. *Selektive* hydrogenolytische Abspaltungen von Benzylgruppen in Benzylestern der Phosphorsäure bei Gegenwart von Basen, die mit der gebildeten Phosphorsäure Salze bilden, sind bekannt^{19, 20)}. In diesem Falle ist das Carboxylat-Ion die inhibierende Base. Da für dieses Phänomen ganz allgemein noch keine Erklärung gegeben werden kann¹⁹⁾, ist es zunächst nicht möglich, das spezielle Hydrierungsverhalten von VI, welches offenbar von seiner Darstellungsweise abhängt, theoretisch zu deuten.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, der ROCKEFELLER-STIFTUNG, New York, und dem CHEMIE-FONDS, Düsseldorf, für wertvolle Sachbeihilfen.

¹⁶⁾ Nach G. BEISENHERZ, H. J. BOLTZE, TH. BÜCHER, R. CZOK, K. H. GARBADE, E. MEYER-ARENDE und G. PFLEIDERER, Z. Naturforsch. **8b**, 555 [1953]; Näheres s. B. HESS, Habilitationsschrift Univ. Heidelberg 1956.

¹⁷⁾ Dargestellt nach Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 686.

¹⁸⁾ Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrogenolyse von Benzylestern vgl. Y. R. NAVES, Helv. chim. Acta **27**, 261 [1944].

*) Wir danken Herrn Privatdozenten Dr. B. HESS, Laboratorium der Medizinischen Universitätsklinik Heidelberg, sehr für die Durchführung dieses Versuches.

¹⁹⁾ A. R. TODD, Angew. Chem. **60**, 69 [1948]; V. M. CLARK, G. W. KIRBY und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3039.

²⁰⁾ A. VOLLMAR und F. CRAMER, Angew. Chem. **69**, 104 [1957]; vgl. auch Dissertat. A. VOLLMAR, Univ. Heidelberg 1957.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Tribenzylphosphit (II)*: In einem mit Stickstoff gespülten 2-l-Kolben wurden unter Rühren 330 g *Benzylalkohol* und 370 g Dimethylanilin gemischt. Nach Zugabe von 300 ccm absol. Äther wurden bei 0–5° innerhalb von 2 Stdn. 136 g *Phosphortrichlorid* in 100 ccm Äther tropfenweise zugegeben. Nach weiteren 30 Min. bei Raumtemperatur wurde mit 200 ccm Äther gefällt und das Dimethylanilin-hydrochlorid rasch unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert. Das Salz wurde dreimal mit 50 ccm Äther gewaschen, die äther. Lösungen 10 Stdn. bei –20° aufbewahrt und von weiterem Niederschlag dekantiert. Nach Abdampfen des Äthers wurde bei 1.0 Torr auf 100° (Badtemperatur) erhitzt, wobei 41 g abdestillierten. Es blieben 321 g (91.2% d. Th.) an rohem *II* im Kolben zurück.

*Bestimmung der Zusammensetzung*¹¹⁾

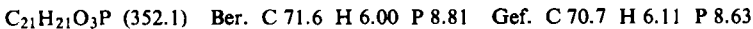
Gehalt an Dibenzylphosphit: 0.663 g wurden in 100 ccm Methanol gelöst und sofort gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dann wurden 15 ccm 0.1 *n* NaOH vorgelegt und nach 1 Min. zurücktitriert. Verbrauch 3.0 ccm, entspr. 0.0785 g Dibenzylphosphit (11.85% der Einwaage).

Summe von Di- und Tribenzylphosphit: 0.498 g wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und sofort neutralisiert. Dann wurden 5 ccm 0.1 *n* HCl vorgelegt, nach 15 Min. 30 ccm 0.1 *n* NaOH zugegeben und nach einer weiteren Minute mit 0.1 *n* HCl zurücktitriert. Verbrauch 14.1 ccm 0.1 *n* NaOH.

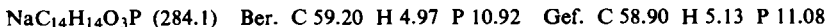
Gehalt an Tribenzylphosphit: Dieser ergibt sich aus der Differenz der beiden Titrationen zu 0.417 g (83.8% der Einwaage).

Der Gehalt an Benzylphosphonsäure-dibenzylester errechnet sich aus der Differenz zu 100% mit 4.35%. Die Fehlerbreite dieses Verfahrens beträgt ±2%.

2. *Benzylphosphonsäure-dibenzylester (XI)*: 329 g *II* wurden bei 0.1 Torr destilliert, die bei 176–180° siedende Fraktion aufgefangen und mehrmals redestilliert. Wir erhielten dabei 176 g einer Fraktion vom Sdp._{0.01} 185–189°, n_D^{25} 1.5733. Nach kurzer Zeit trat Kristallisation ein. Umkristallisieren aus Petroläther: Schmp. 51–52°.

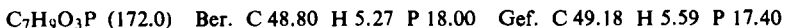


Monobenzylester (XII): 17.6 g *XI* wurden in 30 ccm Aceton mit 7.5 g Natriumjodid in 30 ccm Aceton versetzt und mehrere Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Natriumsalz wurde abfiltriert und zur Reinigung mit heißem Aceton ausgezogen.



Durch Lösen des Salzes in Wasser und Ansäuern wurde die freie Säure vom Schmp. 103° erhalten.

Benzylphosphonsäure (XIII): 17.6 g *XI* wurden in 30 ccm Äthanol und 40 ccm 5 *n* HCl 3 Stdn. auf 130° erhitzt, die Lösung eingeeengt, die Säure abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 176°.



3. *[1-Carboxy-vinyl]-dibenzylphosphat (Dibenzylester der Phosphoenolbrenztraubensäure) (IV)*

a) 86.5 g *II* (83-proz.) wurden auf +10° abgekühlt und unter weiterer Kühlung tropfenweise mit 33.6 g *Brombrenztraubensäure* in 30 ccm Äther versetzt. Danach wurde noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktionslösung in einen Scheidetrichter eingegossen, in welchem sich 150 ccm Wasser, 18 g Natriumhydrogencarbonat und Eisstückchen befanden. Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung wurde Äther nachgefüllt, die wäbr. Phase

abgetrennt, nochmals mit 30 ccm Äther ausgeschüttelt und die äther. Phasen verworfen. Die wäbr. Phase wurde auf 0° abgekühlt, in einem Scheidetrichter mit 50 ccm Äther überschichtet und langsam mit einer tiefgekühlten Mischung von 25 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde sofort in Äther aufgenommen, noch zweimal mit je 25 ccm nachgeäthert und die vereinigten äther. Lösungen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. ließ man 10 Stdn. bei -15° stehen, dann wurden die Kristalle abfiltriert. Nach dem Einengen wurde eine weitere Fraktion erhalten. Ausb. 42 g (60 % d. Th.), Schmp. 75—78°. Bei Raumtemperatur zersetzte sich die Substanz nach längerer Zeit.

$C_{17}H_{17}O_6P$ (348.1) Ber. C 58.67 H 4.92 P 8.90 Gef. C 56.66 H 5.37 P 8.74

b) 12.9 g *V* (siehe unten) wurden in 30 ccm Methanol gelöst und unter Rühren mit 2.4 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser versetzt. Nach 30 Min. wurde das Methanol i. Vak. abgedampft, mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt, auf +5° abgekühlt und im Scheidetrichter mit etwas mehr als der berechneten Menge 5*n* HCl versetzt. Es wurde sofort in Äther geschüttelt und im übrigen wie bei a) verfahren. Ausb. 4.3 g (42 % d. Th.), Schmp. 75—77°, keine Depression mit dem nach a) dargestellten Präparat.

4. [*1-Hydroxy-1-carboxy-2-brom-äthyl*]-phosphonsäure-dibenzylester (*V*): 16.8 g Brombrenztraubensäure in 20 ccm Äther wurden langsam mit 26.2 g Dibenzylphosphit²¹⁾ versetzt, 1 Stde. auf 40° erwärmt, der Äther i. Vak. abgedampft und in der Wärme in möglichst wenig Benzol gelöst. Durch Zugabe von Petroläther und Abkühlen wurden Kristalle abgeschieden. Ausb. 28 g (66 % d. Th.), Schmp. 125—127° (Benzol/Petroläther).

$C_{17}H_{18}BrO_6P$ (429.0) Ber. C 47.60 H 4.30 Br 18.62 P 7.22
Gef. C 47.88 H 4.47 Br 18.29 P 7.01

5. Mono-Natriumsalz des Monobenzylesters der Phosphoenolbrenztraubensäure (*VI*): 34.8 g *IV* wurden unter völligem Feuchtigkeitsausschluß mit 15 g Natriumjodid in 120 ccm Methyläthylketon versetzt und nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur das abgeschiedene Salz abgesaugt. Dann wurde in 100 ccm Methyläthylketon aufgeschlämmt, wieder abgesaugt und diese Prozedur noch einmal wiederholt. Das nun hellgelbe Salz wurde bei Raumtemperatur so lange i. Hochvak. gehalten, bis es staubtrocken war. Ausb. 21 g (77 % d. Th.). Das Rohprodukt wurde in 250—300 ccm Methanol gelöst und i. Vak. eingeengt, bis das Salz auszufallen begann. Vom ersten Niederschlag wurde dekantiert, die methanol. Lösung auf 0° gekühlt und das Natriumsalz durch allmähliche Zugabe von Äther zur Kristallisation gebracht. Ausb. 18 g (64 % d. Th.).

$NaC_{10}H_{10}O_6P$ (280.0) Ber. C 42.80 H 3.60 P 11.07 Gef. C 42.09 H 4.31 P 11.28

6. Mono-Natriumsalz der Phosphoenolbrenztraubensäure (*VII*): 1.4 g *VI* wurden in 30 ccm wäbr. Methanol (1:1) nach Zugabe von 2 Spatelspitzen Palladium/Kohle (5-proz.) hydrogenolysiert. Nach 25 Min. war die theoret. Menge Wasserstoff (112 ccm) verbraucht. Die Lösung wurde filtriert und i. Vak. bei 20° zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende 1 g des glasigen Salzes löste man in 40 ccm Methanol, filtrierte vom Unlöslichen ab, wusch mit 20 ccm Methanol nach und dampfte die methanol. Lösungen auf 30 ccm ein. Durch langsames Zutropfen des doppelten Volumens Äther unter Eiskühlung und Rühren wurde *VII* zur Kristallisation gebracht. Das Salz wurde über P₂O₅ bei 20° getrocknet. Ausb. 0.6 g (58 % d. Th.).

$NaC_3H_4O_6P \cdot H_2O$ (208.0) Ber. C 17.30 H 2.91 P 14.90 Gef. C 17.38 H 4.02 P 14.94

²¹⁾ F. R. ATHERTON, H. T. OPENSHAW und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1945, 382; F. R. ATHERTON, H. C. HOWARD und A. R. TODD, ebenda 1948, 1109.

„7-Min.-Phosphat“:

Min.	4	7	15	30	45	60	∞
%H ₃ PO ₄	20	32	57	79	89	95	99

7. *Mono-Natriumsalz der Phosphomilchsäure*: 1.4 g VI wurden wie oben hydriert. Nach Aufnahme von 185 ccm Wasserstoff blieb die Reaktion stehen, es wurde filtriert, bei 20° i. Vak. zur Trockne eingedampft, in 40 ccm Methanol aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und mit Äther gefällt. Ausb. 0.60 g (62 % d. Th.). Das Salz ist hygroskopisch. Im Spektrum fehlt die C=C-Valenzschwingung.

GERHARD GEISELER, FRIEDRICH ASINGER und HELMUT WIEN¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, XI²⁾

Die Substitutionsverhältnisse bei der durch Ozon katalysierten Oxydation von n-Octadecan mit Sauerstoff

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

n-Octadecan wurde bei 30° mit ozonhaltigem Sauerstoff und geringen Umsätzen oxydiert. Der sauerstoffhaltige, nicht saure Anteil mit 18 C-Atomen in der Molekel, der in seiner Gesamtheit in Octadecanole bzw. Octadecanone übergeführt wurde, erwies sich als Gemisch aller theoretisch möglichen Isomeren, was einen gleichmäßigen Angriff des Sauerstoffs auf sämtliche Methylengruppen des Octadecans zum Ausdruck bringt. Die Versuche bestätigten erneut, daß auch die Primärreaktion bei der Paraffinoxydation den statistischen Substitutionsgesetzmäßigkeiten folgt, wobei mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst die theoretisch möglichen Hydroperoxyde gebildet werden. — Die Untersuchung des als Nebenprodukt erhaltenen Fettsäuregemisches ergab, daß alle theoretisch möglichen Säuren entstehen, die Stearinsäure aber in größerer Menge vorhanden ist als die anderen Säuren. Dieses Ergebnis findet seine Erklärung durch die Tatsache, daß auf Grund der kleineren Umsätze die Bildung niederer Fettsäuren auf dem Wege über die sek. Hydroperoxyde noch gering ist. Die Stearinsäure hingegen entsteht unmittelbar aus dem primären Octadecylhydroperoxyd.

Vor einiger Zeit haben wir in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen unter Umständen ganz wesentlich von der Stellung in der Molekel abhängt³⁾. Wir konnten weiterhin

¹⁾ Teil der Dissertat. Univ. Halle 1958.

²⁾ X. Mittel.: F. ASINGER, G. GEISELER und H.-J. SCHULTZE, Chem. Ber. 92, 347 [1959].