

## ATANAS JOVTSCHIEFF

Gekoppelte Anlagerung von *N*-Brom-succinimid und Eisessig an ungesättigte Fettsäuren, III<sup>1)</sup>

**Monoenfettsäuren. Eruca-, Brassidin-, Petroselin- und Petroselaidinsäure**

Aus dem Institut für Organische Chemie  
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Eingegangen am 13. April 1962)

Die Methode zur direkten Brom-Acetoxylierung ungesättigter Fettsäuren durch *N*-Brom-succinimid und Eisessig wird auf die geometrischen Isomeren Eruca-/Brassidinsäure bzw. Petroselin-/Petroselaidinsäure erweitert. Als Ergebnis werden diastereomere DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäuren bzw. DL-6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäuren erhalten, deren Konfiguration durch einen Zyklus stereospezifischer Umsetzungen festgelegt wird. Die Konfigurationszuordnung beweist vorwiegend eine *trans*-Anlagerung. Die *erythro*-Formen der diastereomeren Brom-acetoxy-säuren besitzen ein größeres Dipolmoment als die *threo*-Formen.

Bei Einwirkung von 2 Moll. *N*-Brom-succinimid auf 1 Mol. Öl-<sup>1)</sup> bzw. Elaidinsäure<sup>2)</sup> in Anwesenheit einer ausreichenden Menge Eisessig findet eine gekoppelte Anlagerung von Brom- und Acetat-Funktion an die Doppelbindung zu diastereomeren DL-9(10)-Brom-10(9)-acetoxy-stearinsäuren statt.

In der vorliegenden Mitteilung erweitern wir unsere Methode zur direkten Brom-Acetoxylierung ungesättigter Fettsäuren auf die geometrischen Isomeren Eruca-/Brassidinsäure bzw. Petroselin-/Petroselaidinsäure. Die Brom-Acetoxylierung der einzigen Doppelbindung dieser Monoenfettsäuren läuft bereits innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur quantitativ ab. Ein weiterer Verbrauch des *N*-Brom-succinimids tritt auch nach 6 Stdn. nicht auf.

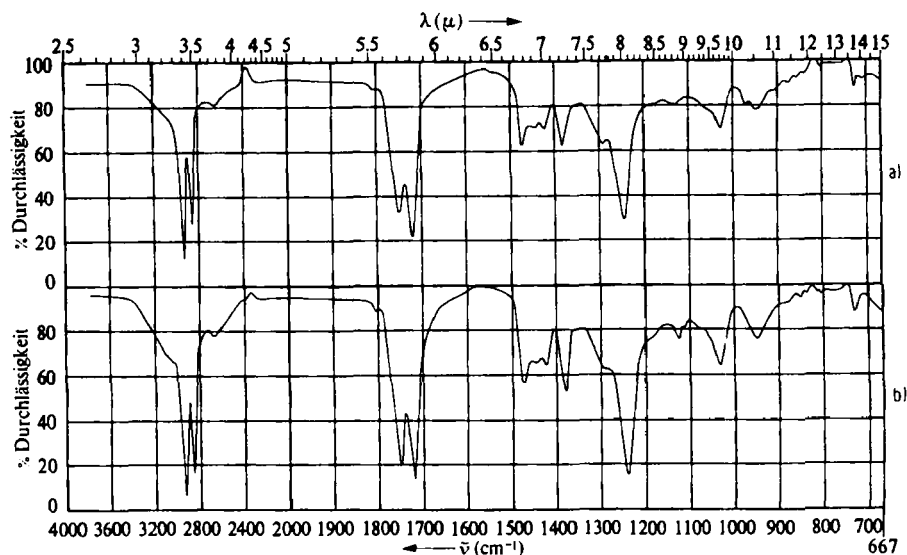
Die Bromacetoxyderivate C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>BrO<sub>4</sub> bzw. C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>BrO<sub>4</sub> der Eruca- und Brassidinsäure bzw. Petroselin- und Petroselaidinsäure wurden mit über 90-proz. Ausb. als viskose, sirupartige, braungelbe Flüssigkeiten, löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln, gewonnen. Bei der Destillation unter 2 Torr erfolgt Zersetzung.

Das IR-Spektrum (s. Abbild. 1) der brom-acetoxylierten Erucasäure ist mit dem der brom-acetoxylierten Brassidinsäure praktisch identisch. Der Carboxylgruppe der Ausgangs-Monoenfettsäuren ist die intensive Hauptbande bei 1720/cm zuzuordnen. Die Abwesenheit einer für Olefin-Doppelbindung charakteristischen Absorptions-

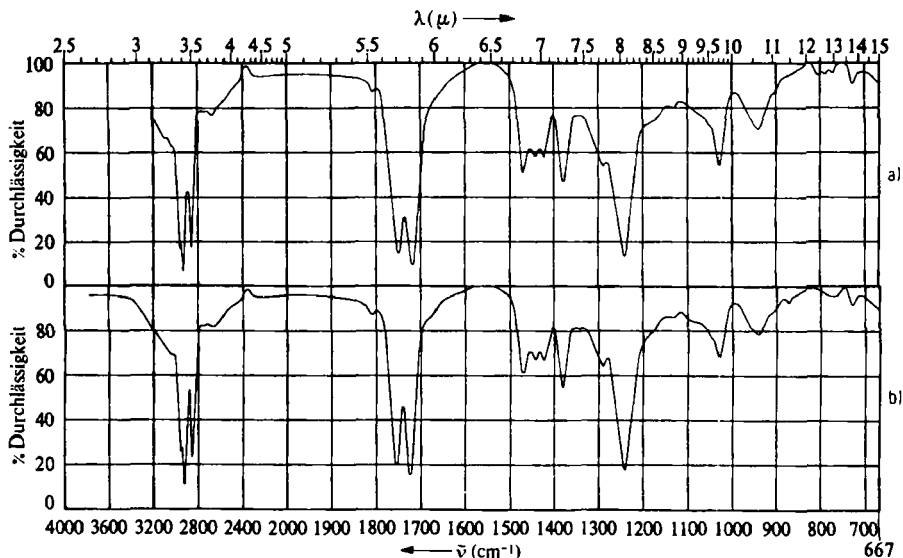
<sup>1)</sup> II. Mitteil.: A. JOVTSCHIEFF, Chem. Ber. 93, 2048 [1960].

<sup>2)</sup> A. JOVTSCHIEFF, C. R. Acad. bulgare Sci. 12, 235 [1959]; C. A. 54, 22351<sup>a</sup> [1960]; A. JOVTSCHIEFF und A. POPOFF, ebenda 13, 319 [1960]; C. A. 55, 10307<sup>a</sup> [1961].

bande bei 3020/cm beweist, daß bei der Anlagerung eine neue Estergruppe (1750/cm) entstanden ist. Dies ist auch aus den IR-Spektren der brom-acetoxylierten Petroselin- bzw. Petroselaidinsäure (s. Abbild. 2) zu entnehmen.



Abbild. 1. IR-Spektren (10-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff)  
a) von *erythro*- (IIa) und b) von *threo*-DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäure (II)



Abbild. 2. IR-Spektren (10-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff)  
a) von *erythro*- und b) von *threo*-DL-6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäure

Molekularrefraktion, Molekulargewicht, Neutralisations-, Ester- und Verseifungszahl der Produkte entsprechen den für Brom-acetoxy-behensäure bzw. Brom-acetoxy-stearinsäure berechneten Werten (s. Tab. 1). Vermutlich entsteht aus den Ausgangs-Monoenfettsäuren ein Gemisch von stellungsisomeren *racem.* Brom-acetoxy-säuren. Da wir von *cis-trans*-isomeren Fettsäuren ausgegangen waren, mußten die entstandenen brom-acetoxylierten Säuren wahrscheinlich Diastereomere sein.

Die Herstellung einer der beiden diastereomeren Formen der Brom-acetoxy-behensäure ist von A. ALBITZKY<sup>3)</sup> beschrieben. Durch Behandlung der niedrigerschmelzenden Dihydroxy-behensäure (Schmp. 96–98°) mit Eisessig/HBr erhielt er ein sirupartiges Produkt. Allein auf Grund der Bromanalyse (ber. 16.74%, gef. 15.12%) schloß er, daß das von ihm hergestellte Produkt das Acetat der Brom-hydroxy-behensäure sei. Aus dem letzteren stellte er durch Erhitzen mit wäßr. Kaliumhydroxyd die höherschmelzende Form der Dihydroxy-behensäure, Schmp. 130–132°, her. Durch Erhitzen des Acetats mit wäßr. Bariumhydroxyd erhielt er eine Glycidsäure, Schmp. 69–71°, aus der durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure bei 170° (8 Std.) dieselbe höherschmelzende Dihydroxy-behensäure entstand. ALBITZKY gab keine Daten über die Kenngrößen bzw. über die Konfiguration der von ihm gewonnenen Brom-acetoxy-behensäure.

Tab. 1. Eigenschaften der diastereomeren Brom-acetoxy-säuren

Kenngröße	13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäure			6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäure		
	be-rechnet	<i>threo</i> -Form II, aus Eruca-säure	<i>erythro</i> -Form IIa, aus Brassidinsäure	be-rechnet	<i>threo</i> -Form, aus Petroselin-säure	<i>erythro</i> -Form, aus Petroselainsäure
Ausbeute % d. Th.	100	92	90	100	91	92
Schmp. °C*)	—	—	28–32	—	34–37	—
Dichte, $d_{20}^{20}$ *)	—	1.078	1.075	—	1.116	1.114
Brechungsindex, $n_D^{20}$	—	1.4750**)	1.4750**)	—	1.4740**)	1.4740**)
		1.4752***)	1.4745***)		1.4735***)	1.4740***)
Molekularrefraktion	124.0	123.5	124.3	105.5	105.1	105.7
Mol.-Gewicht, ber. aus Neutralisationszahl	477.5	472.7	474.7	421.4	417.4	422.1
Verseifungszahl	352.5	345.0	346.7	399.4	390.2	391.9
Esterzahl	235.0	226.3	228.5	266.3	255.8	259.0
Neutralisationszahl	117.5	118.7	118.2	133.1	134.4	132.9

\*) Die Dichte ist unmittelbar nach der Herstellung der Produkte bestimmt, die Schmp. nach längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur.

\*\*) Unmittelbar nach der Herstellung der Produkte gemessen.

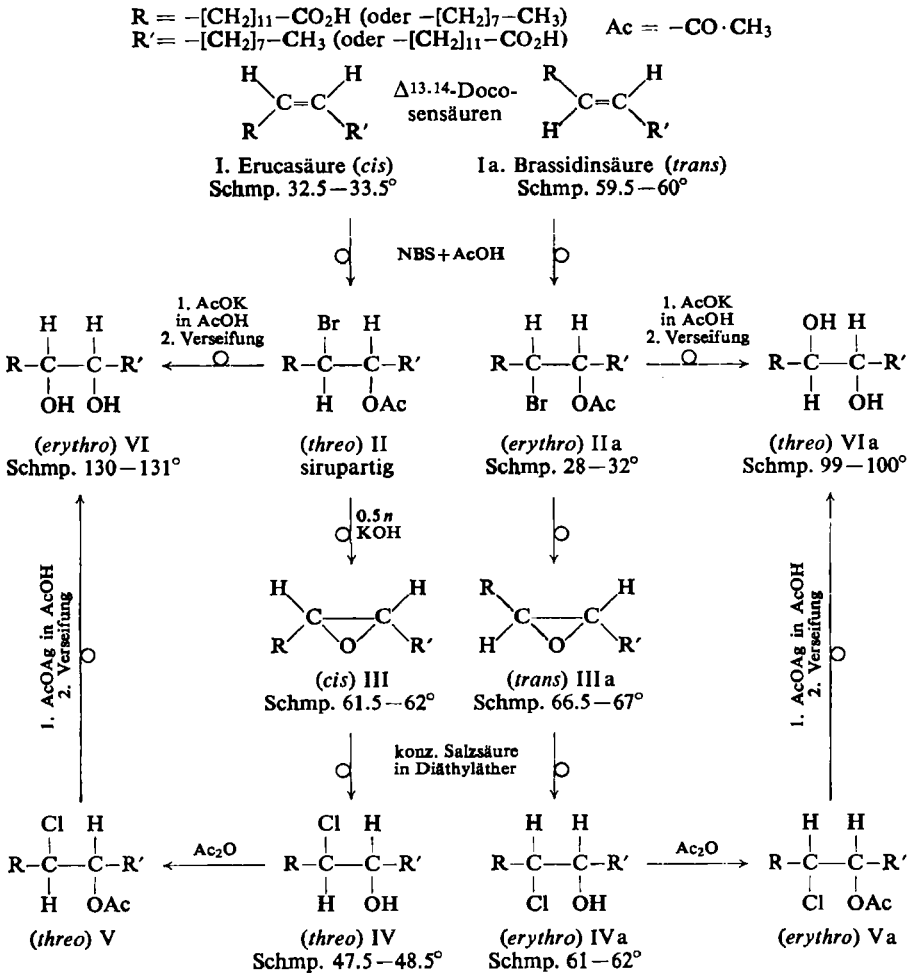
\*\*\*) Nach Stehenlassen der Produkte bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 10 Monaten gemessen.

Die von uns hergestellten Brom-acetoxy-säuren werden in Abwesenheit oder in Gegenwart von Luft, dem Licht ausgesetzt, dunkler. Nach 8 bis 10 Monaten fanden wir jedoch Brechungsindex, Bromgehalt und IR-Spektren unverändert, die Brom-acetoxy-säuren sind also praktisch haltbar.

Auch bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur behielt die brom-acetoxylierte Eruca-säure ihre Konsistenz bei, während sich die brom-acetoxylierte Brassidinsäure als weiße

3) J. russ. physik.-chem. Ges. 34, 788 [1902]; C. 1903 I, 318; J. prakt. Chem. [2] 67, 289 [1903].

Masse abschied (Schmp. 28–32°). Unter den gleichen Bedingungen blieb die brom-acetoxylierte Petroselaidinsäure flüssig und die brom-acetoxylierte Petroselinäure zeigte den Schmp. 34–37°. Unsere Versuche, diese Produkte aus Aceton oder Petroläther umzukristallisieren, führten bei –25° nicht zum Erfolg.



Die Konfiguration der diastereomeren DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäure II und IIa ermittelten wir durch einen Zyklus stereospezifischer Umsetzungen zu Produkten bekannter Konfiguration. Die Annahme, daß die Produkte II und IIa ein Gemisch von stellungsisomeren *racem.* Brom-acetoxy-behensäuren sind, ist kein Hindernis bei ihrer Konfigurationsermittlung, da wir sie in Produkte bekannter Konfiguration überführten, bei welchen die Stellungsisomerie wegfällt (Dihydroxy- bzw. Oxido-behensäuren).

Zur Konfigurationsermittlung von II und IIa wählten wir den folgenden Zyklus: Die Diastereomeren II und IIa wurden in die geometrisch-isomeren Oxido-behen-

säuren III und IIIa übergeführt, die in die diastereomeren Chlor-hydroxy-behensäuren IV und IVa umgewandelt wurden. Die Acetylderivate (V und Va) gaben nach Verseifung die diastereomeren Dihydroxy-behensäuren VI und VIa. Dieselben Dihydroxy-behensäuren wurden direkt aus II und IIa gewonnen.

Bekanntlich sind Schließung sowie Öffnung des Epoxyd-Ringes stereospezifische Umsetzungen. Der Epoxyd-Ringschluß erfolgt unter Konfigurationswechsel, wobei aus der *erythro*-Form ein *trans*-Epoxyd und aus der *threo*-Form ein *cis*-Epoxyd zu erwarten ist<sup>4)</sup>. Die Öffnung des Epoxyd-Ringes verläuft vornehmlich als *trans*-Anlagerung, womit Konfigurationswechsel verbunden ist; aus dem *trans*-Epoxyd ist somit die *erythro*-Form, aus dem *cis*-Epoxyd die *threo*-Form zu erwarten<sup>5)</sup>.

Durch Hydrolyse bei 170° haben D. WARMBRUNN und A. STUTZER<sup>6)</sup> die niedrigerschmelzende 13.14-Oxido-behensäure in 13.14-Dihydroxy-behensäure mit Schmp. 99°, ihr höherschmelzendes Isomeres in Dihydroxy-behensäure mit Schmp. 133° umgewandelt. Nach KÖRÖ HASHI<sup>7)</sup> gehört die niedrigerschmelzende Oxido-behensäure mit Schmp. 62.3–63° zur *cis*-Reihe, das höherschmelzende Isomere vom Schmp. 67.3–68.3° zur *trans*-Reihe.

Aus Erucasäure wurde mittels Hypochloritlösung das Chlorhydrin vom Schmp. 47–48°, aus Brassidinsäure das entsprechende Chlorhydrin vom Schmp. 62.5–63.5° gewonnen. Dieselben Chlor-hydroxy-behensäuren wurden von KÖRÖ HASHI<sup>7)</sup> durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an die entsprechende Oxido-behensäure hergestellt. Er erhielt aus Epoxy-erucasäure mit Schmp. 62.3–63° das Chlorhydrin vom Schmp. 47.5–48.5° und aus Epoxy-brassidinsäure mit Schmp. 67.3–68.3° das entsprechende Chlorhydrin mit Schmp. 62–63°. Durch Behandeln der so hergestellten Chlor-hydroxy-behensäuren mit Kaliumhydroxyd wurden die entsprechenden Oxido-behensäuren wiedergewonnen. Obwohl von jenem Verfasser nicht ausgesprochen, folgt hieraus für die niedrigerschmelzende Chlorhydroxy-behensäure die *threo*-, für die höherschmelzende die *erythro*-Konfiguration.

Die diastereomeren 13.14-Dihydroxy-behensäuren sind in zwei Formen bekannt. Für die Zugehörigkeit der niedrigerschmelzenden Form zur *threo*-Reihe und der höherschmelzenden zur *erythro*-Reihe sind folgende Befunde beweisend.

Durch *cis*-Hydroxylierung mittels Osmiumtetroxyds<sup>8)</sup> wurde aus Brassidinsäure *threo*-13.14-Dihydroxy-behensäure vom Schmp. 101°, aus Erucasäure die *erythro*-Verbindung vom Schmp. 132°<sup>9)</sup> hergestellt. Dieselben Säuren wurden von anderen Verfassern durch *cis*-Hydroxylierung mittels Kaliumpermanganats gewonnen.

Durch *trans*-Hydroxylierung mittels Perameisensäure<sup>8, 10)</sup> haben BAKER und Mitarbb.<sup>11)</sup> aus Erucasäure *threo*-13.14-Dihydroxy-behensäure mit Schmp. 100–101° erhalten.

Durch Kolbe-Reaktion mittels Adipinsäure-monomethylesters wurde schließlich die Kette der *threo*-9.10-Dihydroxy-stearinsäure um vier Kohlenstoffatome verlängert. Auf diese Weise

4) R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic compounds, Vol. I, New York 1950, russ. Ausg., Moskau 1953, S. 12.

5) l. c.<sup>4)</sup>, S. 25.

6) Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3604 [1903]; C. 1903 II, 1314.

7) J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 39, 469 B [1936], zit. nach C. 1937 II, 4031.

8) F. D. GUNSTONE und L. J. MORRIS, J. chem. Soc. [London] 1957, 487; C. A. 51, 9559c [1957].

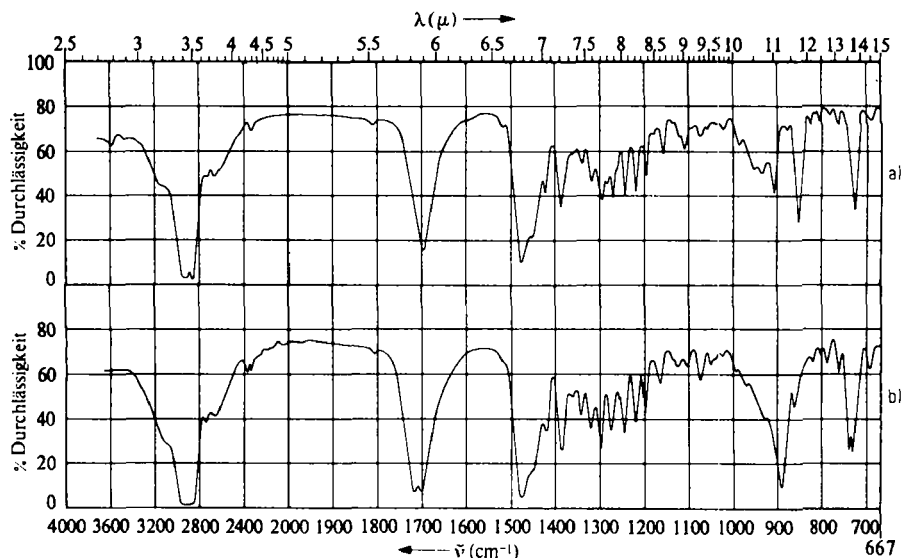
9) A. R. BADER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3938 [1948], zit. nach C. 1949 II, 1395; C. A. 43, 1319d [1949].

10) K. E. BHARUCHA und F. D. GUNSTONE, J. chem. Soc. [London] 1956, 1611; C. 1957, 7327.

11) B. W. BAKER, R. P. LINSTAD und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1955, 2218; C. 1957, 5242.

wurde ohne Konfigurationsumkehr der Ausgangs-Dihydroxy-säure *threo*-13.14-Dihydroxy-behensäure mit Schmp. 100.5–101° gewonnen. In gleicher Weise entstand aus *erythro*-9.10-Dihydroxy-stearinsäure die *erythro*-13.14-Dihydroxy-behensäure vom Schmp. 130°<sup>12)</sup>.

Beim Erhitzen mit 0.5*n* alkohol. KOH wurde aus II ein Rohprodukt vom Schmp. 53–56° gewonnen, das sich in siedendem Hexan völlig löste. Dies läßt den Schluß zu, daß das Produkt frei ist von in Hexan schwerlöslichen Hydroxy-fettsäuren. Nach mehrfacher Umkristallisation stieg der Schmp. auf 61.5–62° (III). Aus IIa gewannen wir unter den gleichen Bedingungen IIIa mit Schmp. 66.5–67°. Die IR-Spektren in Nujol (Abbild. 3) zeigten für III eine Hauptbande bei 850/cm, für IIIa bei 890/cm. Nach Literaturangaben<sup>13)</sup> ist der Epoxy-Verbindung mit *cis*-Konfiguration die Hauptbande bei 833/cm, der mit *trans*-Konfiguration die bei 893/cm zuzuordnen. Folglich sollte III *cis*-13.14-Oxido-behensäure, IIIa das *trans*-Isomere sein.



Abbild. 3. IR-Spektren (in Nujol)  
a) von *cis*- (III) und b) von *trans*-DL-13.14-Oxido-behensäure (IIIa)

Mit konz. Salzsäure überführten wir III bzw. IIIa in IV bzw. IVa, deren IR-Spektren Hydroxylbanden aufwiesen. Der Schmp. von IV (47.5–48.5°) stimmte gut mit dem der *threo*-13(14)-Chlor-14(13)-hydroxy-behensäure, der von IVa (61–62°) mit dem der *erythro*-Form überein.

Mit Acetanhydrid wandelten wir IV bzw. IVa in die entsprechenden Chlor-acetoxy-behensäuren V bzw. Va um. Die letzteren behandelten wir mit Silberacetat in Eisessig (in Gegenwart von wenig Wasser<sup>10)</sup>) und erhielten nach Verseifung aus V ein Produkt

<sup>12)</sup> D. G. BOUNDS, R. P. LINSTAD und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1953, 2393; C. A. 48, 10555i [1954].

<sup>13)</sup> H. P. KAUFMANN, Analyse der Fette und Fettprodukte, S. 770, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

(VI) mit Schmp. 130–131° sowie aus Va ein Produkt (VIa) mit Schmp. 99–100°. Durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (durch Kaliumpermanganat aus Erucasäure bzw. aus Brassidinsäure gewonnen) identifizierten wir das niedriger-schmelzende Produkt als *threo*-13.14-Dihydroxy-behensäure (VIa) bzw. das höher-schmelzende Produkt als die *erythro*-Verbindung VI.

II bzw. IIa gaben mit Kaliumacetat in Eisessig bei nachfolgender Verseifung unter Waldenscher Umkehr VI mit Schmp. 130–131° bzw. VIa vom Schmp. 99–100°. VI wurde als *erythro*-13.14-Dihydroxy-behensäure durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (s. o.), VIa als *threo*-Form durch Misch-Schmp. identifiziert.

Dieser Zyklus stereospezifischer Umsetzungen sichert die getroffene Konfigurationszuordnung für II und IIa und läßt mit der bekannten Konfiguration der Ausgangs-Monoenfettsäuren (Eruca- und Brassidinsäure) den Schluß zu, daß deren Brom-Acetoxylierung vorwiegend als *trans*-Anlagerung verläuft. Analog muß die brom-acetoxylierte Petroselinäure der *threo*-Reihe und die brom-acetoxylierte Petroselaidinsäure der *erythro*-Reihe angehören.

Von den beiden diastereomeren DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäuren II und IIa sowie den beiden diastereomeren DL-6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäuren (Tab. 2) besitzt jeweils die *erythro*-Form das größere Dipolmoment. Dies konnten wir auch für die früher<sup>1,2)</sup> hergestellten diastereomeren DL-9(10)-Brom-10(9)-acetoxy-stearinsäuren bestätigen. Das Dipolmoment der brom-acetoxylierten geometrisch-isomeren Monoenfettsäuren kann somit zur raschen und bequemen Konfigurationsermittlung genutzt werden.

Tab. 2. Dipolmomente der diastereomeren Brom-acetoxy-säuren, gemessen in Benzol bei 25° mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.03$  Debye. Es wurde keine Korrektur für die Atom-polarisation vorgenommen

Diastereomere Brom-acetoxy-säuren	Dipolmoment (Debye)		
	<i>erythro</i> -Form	<i>threo</i> -Form	Differenz
DL-6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäure	2.22	2.04	0.18
DL-9(10)-Brom-10(9)-acetoxy-stearinsäure	2.43	2.26	0.17
DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäure	2.62	2.23	0.39

An der vorliegenden Arbeit hatte Herr D. JONKOW Anteil. Die Elementaranalysen wurden von Frau Dipl.-Ing. E. TSCHUPAROWA und Fräulein L. BOJTSCHewa, die IR-Spektren von Herrn M. ARNAUDOW aus unserem Institut durchgeführt. Die Dipolmomente wurden von Herrn Dipl.-Ing. V. JEHLIČKA (Prag) gemessen. Der Verfasser spricht allen Damen und Herren hierfür seinen Dank aus.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Für die Versuche wurde *N*-Bromsuccinimid nach l. c.<sup>14)</sup> gewonnen und aus Wasser umkristallisiert; Reinheit ca. 98% (jodometrisch).

*Bestimmung des bei der Brom-acetoxylierung der Monoenfettsäuren umgesetzten N-Bromsuccinimids:* 0.5 mMol der Monoenfettsäure (Eruca- und Brassidinsäure bzw. Petroselin- und Petroselaidinsäure) wog man in einen Mikrobecher ein, der dann in einen Jodkolben von 300 ccm gebracht wurde. Danach fügte man ein genau abgemessenes Volumen (20–25 ccm) *N*-Bromsuccinimid-Reagenz (18 g in 1 l Eisessig) zu und ließ den gut verschlossenen Jodkolben im Dunkeln bei Raumtemperatur stehen. Eine Blindprobe wurde entsprechend behandelt. Nach definierten Zeiten gab man in den Kolben 20–25 ccm Kaliumjodidlösung (10 g in 100 ccm) und etwa 100 ccm Wasser. Das freigesetzte Jod wurde mit 0.1 *n* Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurücktitriert<sup>15)</sup>.

*Diastereomere DL-13(14)-Brom-14(13)-acetoxy-behensäuren II und IIa*

*threo-Form II:* Bei Raumtemperatur löste man unter kräftigem Schütteln in 1 l Eisessig 25.4 g (0.075 Mol) *Erucasäure* (I) vom Schmp. 32.5–33.5° und Jodzahl 74.3 (Kaufmann) bzw. 74.6 (nach unserer Methode<sup>15)</sup> bestimmt). Nach Zugabe von 27.0 g (0.15 Mol) *N*-Bromsuccinimid, setzte man das Schütteln bis zur völligen Auflösung der Substanz fort und beließ die Lösung sodann 1 bis 1½ Stdn. bei Raumtemperatur im Dunkeln. Dann setzte man 2 l Wasser und 1 l Kaliumjodidlösung (2-proz.) zu und beseitigte ausgeschiedenes Jod vorsichtig durch Natriumthiosulfat (25 g in 1 l). Durch Extrahieren mit Äther erhielt man nach Trocknen im Vakuumschrank (unter 40°) 32.9 g (92% d. Th.) sirupartiges Produkt (s. Tab. 1).

C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>BrO<sub>4</sub> (477.5) Ber. C 60.36 H 9.50 Br 16.74 Gef. C 60.51 H 9.53 Br 16.90

*erythro-Form IIa:* Bei 30° löste man unter kräftigem Schütteln in 1250 ccm Eisessig 16.9 g (0.05 Mol) *Brassidinsäure* vom Schmp. 59.5–60° und Jodzahl 74.1 (Kaufmann) bzw. 74.6<sup>15)</sup>. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gab man zur Lösung 18.0 g (0.1 Mol) *N*-Bromsuccinimid. Aufarbeitung wie bei II lieferte 21.4 g (90% d. Th.) viskoses Produkt *IIa* (s. Tab. 1).

C<sub>24</sub>H<sub>45</sub>BrO<sub>4</sub> (477.5) Ber. C 60.36 H 9.50 Br 16.74 Gef. C 60.28 H 9.67 Br 16.86

Ließ man das Produkt *IIa* 10 Monate bei Raumtemperatur stehen, so sank der Br-Wert auf 16.35.

*Diastereomere DL-6(7)-Brom-7(6)-acetoxy-stearinsäuren*

*threo-Form:* Bei Raumtemperatur löste man unter Schütteln in 800 ccm Eisessig 21.0 g (0.075 Mol) *Petroselinsäure* vom Schmp. 29.5–30.5° und Jodzahl 89.1 (Kaufmann) bzw. 89.4<sup>15)</sup>. Zu dieser Lösung gab man 27.0 g (0.15 Mol) *N*-Bromsuccinimid, setzte das Schütteln fort und beließ die Lösung sodann 1–1½ Stdn. bei Raumtemperatur im Dunkeln. Aufarbeitung wie bei II lieferte 19.1 g (91% d. Th.) sirupartiges Produkt (s. Tab. 1).

C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>BrO<sub>4</sub> (421.4) Ber. C 57.00 H 8.86 Br 18.97 Gef. C 56.89 H 8.91 Br 19.10

*erythro-Form:* Aufarbeitung wie vorstehend lieferte aus 21.0 g (0.075 Mol) *Petroselaidinsäure* vom Schmp. 53.5 bis 54.5° und Jodzahl 88.7 (Kaufmann) bzw. 89.0<sup>15)</sup> und 27.0 g *N*-Bromsuccinimid ein viskoses Produkt (19.4 g, 92% d. Th.).

C<sub>20</sub>H<sub>37</sub>BrO<sub>4</sub> (421.4) Ber. C 57.00 H 8.86 Br 18.97 Gef. C 57.16 H 8.97 Br 19.00

Bleib man das Produkt 9 Monate bei Raumtemperatur, so stieg der Br-Wert auf 19.22.

<sup>14)</sup> K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMMAN und E. WINKELMANN, Liebigs Ann. Chem. 551, 80 [1942].

<sup>15)</sup> A. JOVTSCHIEFF, Die Nahrung 3, 153 [1959]; C. A. 54, 4000e [1960].



*Geometrisch-isomere DL-13.14-Oxido-behensäuren III und IIIa*

*cis-Form III*: 8.00 g *II* wurden mit 250 ccm 0.5*n* alkohol. KOH  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern, Extrahieren mit Diäthyläther, Trocknen (Vak. und Erhitzen sind zu vermeiden) und Abdestillieren des Äthers wurden 5.28 g (89% d. Th.) Rohprodukt mit Schmp. 53–56° erhalten, das sich in 100 ccm siedendem Hexan völlig löste. Beim Abkühlen schied sich 3.2 g mit Schmp. 58–60° ab. Nach zweifacher Umkristallisation aus 30 Tln. verd. Äthanol (3 Tln. und 1 Tl. Wasser) erhielt man 2.5 g *III* vom Schmp. 61.5–62° (Lit. 7): 62.3–63°.

$C_{22}H_{42}O_3$  (354.6) Ber. C 74.52 H 11.94 Gef. C 74.50 H 11.90

*trans-Form IIIa*: 8.00 g *IIa* wurden wie bei *III* umgesetzt und lieferten 5.20 g (88% d. Th.) Rohprodukt mit Schmp. 61–63°. In 100 ccm siedendem Hexan löste sich das Produkt völlig, nach Abkühlen auf Raumtemperatur schied sich 3.42 g Produkt vom Schmp. 63.5–65° ab. Nach zweifacher Umkristallisation aus 30 Tln. verd. Äthanol (3:1) wurde 2.78 g *IIIa* vom Schmp. 66.5–67° (Lit. 7): 67.3–68.3° erhalten.

$C_{22}H_{42}O_3$  (354.6) Ber. C 74.52 H 11.94 Gef. C 74.37 H 12.03

Die Schmp. beider Produkte *III* und *IIIa* veränderten sich nach der Umkristallisation aus 10 Tln. Aceton nicht.

*Diastereomere DL-13(14)-Chlor-14(13)-hydroxy-behensäuren IV und IVa*

*threo-Form IV*: Zur Lösung von 1.80 g *cis-Oxido-behensäure III* in 180 ccm Diäthyläther gab man 12 ccm konz. Salzsäure, rührte bei Raumtemperatur stark (1 Stde.) und verdünnte das Reaktionsgemisch mit Wasser. Aus der Ätherphase isolierte man 1.77 g (89% d. Th.) Produkt. Nach Umkristallisation aus 30 ccm Hexan zeigte *IV* (1.02 g) den Schmp. 47.5–48.5° (Lit.: 47–48° 7); 47.5–48.5° 7). IR-Hauptbanden (1-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff): 3635–3625, 3590, 3540, 2940–2930, 2865, 1765, 1720, 1475, 1420, 1390, 1300, 1245, 1230, 1130, 1090–1080, 950 und 845/cm.

$C_{22}H_{43}ClO_3$  (391.0) Ber. C 67.57 H 11.08 Cl 9.07 Gef. C 67.28 H 11.21 Cl 8.89

*erythro-Form IVa*: Unter den gleichen Bedingungen wie bei *IV* wurden aus 1.80 g *trans-Oxido-behensäure IIIa* 1.78 g (90% d. Th.) Produkt gewonnen. Nach Umlösen aus 30 ccm Hexan zeigte *IVa* (1.38 g) den Schmp. 61–62° (Lit.: 62.5–63.5° 7); 62–63° 7). IR-Hauptbanden (1-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff): 3635, 3590, 3540, 2940–2920, 2860, 1765, 1720, 1475, 1420, 1385, 1295, 1265, 1115, 1090–1080, 955–940, 850–840 und 800/cm.

$C_{22}H_{43}ClO_3$  (391.0) Ber. C 67.57 H 11.08 Cl 9.07 Gef. C 67.56 H 11.14 Cl 8.92

*Diastereomere DL-13.14-Dihydroxy-behensäuren VI und VIa**erythro-Form VI*

a) aus *IV*: Zu 12 ccm Acetanhydrid wurde 1.00 g *IV* gegeben. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß setzte man 9 ccm Wasser zu und erhitzte das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Umsetzungsprodukt mit Äther extrahiert, gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ätherlösung hinterließ 1.02 g eines viskosen Produkts (*V*). Man gab 20 ccm Eisessig (mit 4 Tropfen Wasser) und 1.6 g Silberacetat zu und kochte 15 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 10-proz. Salpetersäure angesäuert und danach mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand wurde mit 25 ccm 0.5*n* alkohol. KOH verseift (1 Stde. unter Rückfluß). Nach Ansäuern, Extrahieren mit Äther und Waschen zeigte das Produkt verhältnismäßig geringe Löslichkeit in Äther. Auch mit viel Äther blieb ein kleiner Teil des Produktes ungelöst. Nach Abtrennung der Ätherlösung (Trocknen über Natriumsulfat ist zu vermeiden) wurde der Äther abdestilliert. Man erhielt 0.74 g (70% d. Th.) Produkt mit Schmp. 129.5–130.5°. Nach Umlösen aus

10 Tln. 95-proz. Äthanol bei Raumtemperatur schieden sich 0.61 g Produkt vom Schmp. 130–131° ab. Durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (aus Erucasäure durch *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat gewonnen) wurde es als *erythro-DL-13.14-Dihydroxy-behensäure* (VI) identifiziert. IR-Hauptbanden in Nujol: 3280–3200, 2970–2840, 2680, 1700, 1495, 1475, 1420, 1385, 1310, 1275, 1215, 1200, 1125, 1110, 1080, 1055, 1030, 1015, 995, 945, 915, 865, 820, 780, 760 und 730/cm.

$C_{22}H_{44}O_4$  (372.6) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.61 H 11.85

b) *aus II*: Zu 12 ccm Eisessig wurden 0.60 g *II* und 0.6 g *Kaliumacetat* gegeben. Nach 15 stdg. Erhitzen unter Rückfluß säuerte man das Reaktionsgemisch an und extrahierte mit Äther. Das Umsetzungsprodukt wurde mit 25 ccm 0.5*n* alkohol. KOH verseift (1 Stde. unter Rückfluß). Durch Ätherextraktion erhielt man 0.41 g (88% d. Th.) Rohprodukt mit Schmp. 124.5–127.5°. Nach zweifacher Umkristallisation aus 10 Tln. 95-proz. Äthanol zeigte das Produkt (0.12 g) den Schmp. 130–131° und wurde durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (aus Erucasäure durch *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat gewonnen) als *erythro-DL-13.14-Dihydroxy-behensäure* (VI) identifiziert (Lit.: 130–132°<sup>3)</sup>, 132°<sup>9)</sup>, 130°<sup>12)</sup>). IR-Hauptbanden in Kaliumbromid: 3280–3200, 2940, 2915, 2850, 1700, 1485, 1440, 1415, 1365, 1310, 1300, 1270, 1240, 1220, 1195, 1125, 1105, 1085, 1050, 1030, 1015, 995, 945, 910, 730, 690 und 550/cm.

$C_{22}H_{44}O_4$  (372.6) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.69 H 11.79

Keine Depression mit dem nach a) gewonnenen Präparat.

#### *threo-Form VIa*

a) *aus IVa*: Zu 12 ccm *Acetanhydrid* wurde 1.00 g *IVa* gegeben. Aufarbeitung wie bei VI lieferte 1.01 g viskoses Produkt. Durch Behandlung mit Silberacetat wie bei VI wurden 0.69 g Rohprodukt (66% d. Th.) mit Schmp. 95–97° gewonnen. Nach Umlösen aus 10 Tln. 95-proz. Äthanol zeigte das Produkt (0.44 g) den Schmp. 97–99°. Nach Erhitzen mit 20 ccm Hexan unter Rückfluß verblieben 0.31 g vom Schmp. 99–100°. Durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (aus Brassidinsäure durch *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat gewonnen) wurde das Produkt als *threo-13.14-Dihydroxy-behensäure* (VIa) identifiziert. IR-Hauptbanden in Nujol: 3340–3270, 2970–2860, 2690, 1710, 1480, 1390, 1345, 1315, 1280, 1255, 1230, 1200, 1150, 1130, 1105, 1085, 1060, 1045, 1035, 1015, 995, 945, 915, 880, 865, 855, 820, 800, 780, 760 und 730/cm.

$C_{22}H_{44}O_4$  (372.6) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.66 H 11.86

b) *aus IIa*: Zu 12 ccm Eisessig wurden 0.60 g *IIa* und 0.6 g *Kaliumacetat* gegeben. Aufarbeitung wie bei VI lieferte 0.38 g (81% d. Th.) Rohprodukt mit Schmp. 96–98°. Nach Erhitzen mit 20 ccm Hexan unter Rückfluß fielen bei Raumtemperatur 0.32 g eines Produktes vom Schmp. 99–100° aus, welches durch Mischprobe mit einem authent. Präparat (aus Brassidinsäure durch *cis*-Hydroxylierung mit Kaliumpermanganat gewonnen) als *threo-DL-13.14-Dihydroxy-behensäure* (VIa) identifiziert wurde (Lit.: 96–98°<sup>3)</sup>, 101°<sup>9)</sup>, 100–101°<sup>11)</sup>, 100.5–101°<sup>12)</sup>). IR-Hauptbanden in Kaliumbromid: 3350–3250, 2920, 2845, 1720, 1470, 1440–1420, 1380, 1340, 1310, 1275, 1250, 1225, 1145, 1115, 1110, 1085, 1045, 1005, 990, 950–940, 910, 880, 855, 810, 800, 765, 730, 665 und 550/cm.

$C_{22}H_{44}O_4$  (372.6) Ber. C 70.92 H 11.90 Gef. C 70.96 H 11.90

Keine Depression mit dem nach a) gewonnenen Präparat.