

Siegfried Hünig und Hans-Josef Buysch<sup>1)</sup>

Synthesen mit Enaminen, XVI<sup>2)</sup>

## Kettenverlängerung von Mono- und Dicarbonsäuren um 12 C-Atome

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg und den Instituten für Organische Chemie der Universitäten München und Würzburg<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 20. Juni 1967)

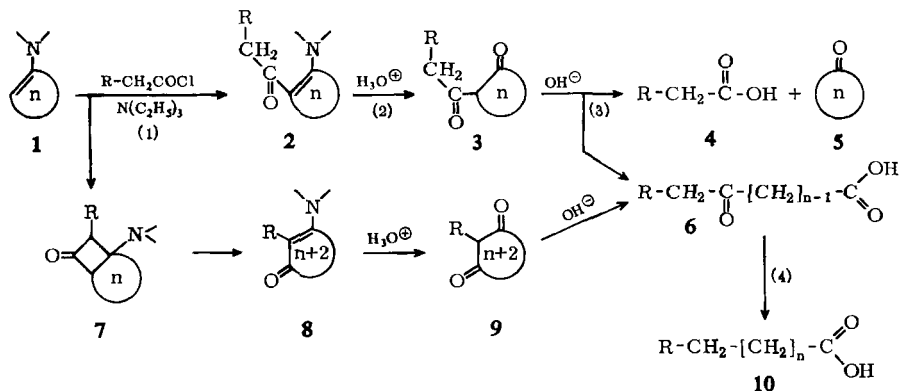
Durch Acylierung von 1-Morpholino-cyclododecen-(1) (**1**,  $n = 12$ ) mit Carbonsäurechloriden entstehen 2-Alkyl-cyclotetradecandione-(1.3) (**9**,  $n + 2 = 14$ ). Deren Säurespaltung führt zu 13-Oxo-carbonsäuren **6**, die sich glatt zu den Carbonsäuren **10** reduzieren lassen. Dicarbonsäureesterchloride verhalten sich ebenso. Damit lassen sich Monocarbonsäuren mit 70–77% und Dicarbonsäuren mit 45–55% um 12 C-Atome verlängern.

### A. Prinzip der Methode

Wie in verschiedenen Mitteilungen gezeigt, lassen sich Carbonsäuren in 4 Schritten, von denen mehrere zusammengefaßt werden können, um 5 oder 6 C-Atome verlängern:

(1) Acylierung des Enamins **1** mit einem Carbonsäurechlorid in Gegenwart von Triäthylamin zum Acyl-enamin **2**;

(2) Hydrolyse von **2** zum 2-Acyl-cyclanon **3**<sup>4)</sup>;



1) Aus der Dissertat. *H.-J. Buysch*, Univ. Würzburg 1963, sowie unveröffentl. Versuche.

2) XV. Mittell.: *S. Hünig, H.-J. Buysch, H. Hoch und W. Lendle*, Chem. Ber. 100, 3996 (1967), vorstehend.

3) Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

4) Keto-Enol-Gleichgewichte werden hier nicht berücksichtigt, vgl. l. c. 2).

(3) Säurespaltung von **3**, wobei außer Ringöffnung zur Oxocarbonsäure **6** auch Rückspaltung zur Carbonsäure **4** und dem Cyclanon **5** eintritt;

(4) Reduktion der Oxosäure **6** mit Hydrazin zur verlängerten Carbonsäure **10**.

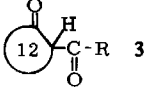
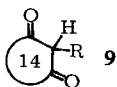
(3) ist der kritische Schritt. Bereits *Hauser* und Mitarbb.<sup>5)</sup> haben beobachtet, daß die Ringgrößen einen entscheidenden Einfluß auf die Spaltungsrichtung ausüben. Mit 10proz. wäßriger Natronlauge bei 100° öffnet 2-Acetyl-cyclopentanon zu 85 bis 90% den Ring, 2-Acetyl-cyclohexanon zu 60–64%. Damit ließ sich dieser Reaktionsschritt für die Kettenverlängerung von Carbonsäuren um 5<sup>6)</sup> und 6<sup>7,8)</sup> C-Atome verwenden, zumal konz. Natronlauge<sup>5)</sup> 2-Acyl-cyclohexanone zu über 80% in Oxocarbonsäuren **6** verwandelt. Dagegen erleiden 2-Acetyl-cycloheptanon und -cyclooctanon mit 10proz. Natronlauge quantitativ Rückspaltung<sup>5)</sup>: Man isoliert 95–99% Cyclanon **5** ( $n = 7$  bzw.  $8$ ). Auch beim Einsatz der 2-Propionyl-Derivate und konz. Natronlauge tritt keine Ringöffnung ein<sup>9)</sup>.

Es war daher eine angenehme Überraschung, daß bereits die ersten Versuche mit 1-Morpholino-cyclododecen-(1) (**1**,  $n = 12$ ) hohe Ausbeuten an Oxocarbonsäuren **6** ( $n = 12$ ) brachten. Die Ursache dafür liegt in einem völlig anderen Acylierungsverlauf, der in der voranstehenden Mitteilung<sup>2)</sup> eingehend diskutiert wurde.

Das Carbonsäurechlorid addiert sich als Aldoketen an das Enamin **1** ( $n = 12$ ) zum Bicyclus **7**, der sich rasch in **8** verwandelt. Das hydrolytisch gewonnene Diketon leitet sich also vom Cyclotetradecandion-(1.3) ab (**9**,  $n + 2 = 14$ ), dessen Säurespaltung unter Ringöffnung quantitativ zu **6** ( $n = 12$ ) erfolgen muß.

Daß die Acylierung unter Ringerweiterung für den Verlauf der Säurespaltung entscheidend ist, beweist ein Vergleich mit den 2-Acyl-cyclododecanonen **3** ( $n = 12$ ), die auf anderen Wegen zugänglich sind<sup>2)</sup>. Spaltet man die Diketone **3** mit Natriumhydroxid in siedendem Glykolmonomethyläther, so tritt praktisch vollständig (bei Verzweigung überwiegend) nach  $3 \rightarrow 4 + 5$  Rückspaltung ein. Das Reaktionsergebnis läßt sich durch gaschromatographische Bestimmung des rückgebildeten Cyclododecanons quantitativ erfassen. Damit erlaubt diese empfindliche Methode zu prüfen, ob die durch Ringerweiterung erzeugten Cyclotetradecandione-(1.3) **9** noch die isomeren Diketone **3** enthalten (Tab. 1).

Tab. 1. Ausbeute (%) an Cyclododecanon (**5**,  $n = 12$ ) bei der Spaltung der Diketone **3** und **9** mit Natriumhydroxid in Glykolmonomethyläther

								
R:	CH <sub>3</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
% <b>5</b> :	95	77	100	60	98	<1	0	<1

<sup>5)</sup> C. R. Hauser, F. W. Swamer und B. J. Ringler, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4023 (1948).

<sup>6)</sup> S. Hünig und W. Lendle, Chem. Ber. **93**, 913 (1960).

<sup>7)</sup> S. Hünig, F. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **91**, 129 (1958).

<sup>8)</sup> S. Hünig und M. Salzwedel, Chem. Ber. **99**, 823 (1966).

<sup>9)</sup> Dissertat. W. Lendle, Univ. Marburg 1959.

## B. Kettenverlängerung von Monocarbonsäuren um 12 C-Atome

Die quantitative Ringöffnung der über die Acylierung des Enamins **1** ( $n = 12$ ) zugänglichen 2-Alkyl-cyclotetradecandione-(1.3) (**9**,  $n + 2 = 14$ ) erlaubt die Kettenverlängerung von Monocarbonsäuren mit 70–77% Ausbeute ohne Reinigung der Zwischenstufen (Tab. 2). Diese (**9** und **6**) wurden jedoch aus abgezweigten Teilen der Ansätze rein isoliert, um ihre Eigenschaften kennenzulernen. Sie sind daher in Tab. 2 mit aufgenommen.

Tab. 2. Kettenverlängerung von Monocarbonsäuren um 12 C-Atome mit 1-Morpholino-cyclododecen-(1). Ausbeuten auf eingesetztes Carbonsäurechlorid bezogen

Eingesetztes Carbonsäurechlorid	2-Alkyl-cyclo-tetradecandion-(1.3) <b>9</b> ( $n = 12$ ) R		Oxosäure <b>6</b> ( $n = 12$ )	Säure <b>10</b> ( $n = 12$ )
Propionyl-	CH <sub>3</sub>	77%	13-Oxo-penta-decansäure 84%	Pentadecansäure 73%
Caproyl-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85%	13-Oxo-stearinsäure 85%	Stearinsäure 75%
Lauroyl-	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	85%	13-Oxo-tetracosansäure 84%	Tetracosansäure 77%
Stearoyl-	n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	76%	13-Oxo-triacontansäure 85%	Triaccontansäure 70%

Systematische Versuche führten zu den folgenden Reaktionsbedingungen für die einzelnen Teilschritte:

Schritt 1 und 2: Enamin **1** ( $n = 12$ ) und Triäthylamin (30 Mol-% Überschuß) werden in konzentrierter Chloroformlösung bei 0° langsam mit dem Säurechlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur durch Verrühren mit 2.5 *n* Salzsäure hydrolysiert und durch Abdampfen des Chloroforms das rohe Diketon **9** ( $n + 2 = 14$ ) gewonnen.

Schritt 3: Das Diketon scheidet beim Kochen mit äthanolischer Natronlauge die Oxosäure **6** ( $n = 12$ ) fast quantitativ als Natriumsalz ab, das so bereits in gereinigter Form anfällt.

Schritt 4: Das Salz der Oxosäure wird mit Hydrazin in Triäthanolamin<sup>10)</sup> unter Ausnutzung neuerer Erfahrungen<sup>11)</sup> glatt zur Carbonsäure **10** ( $n = 12$ ) reduziert, die beim Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ als nahezu reines Produkt anfällt. Die Reinheit der Zwischen- und Endprodukte wird am bequemsten durch Titration der funktionellen Gruppen kontrolliert.

## C. Kettenverlängerung von Dicarbonsäuren um 12 C-Atome

Nach der beschriebenen Methode sind Dicarbonsäuren ebenfalls leicht um 12 C-Atome zu verlängern, wenn man deren Esterchloride zur Acylierung des Enamins einsetzt (Tab. 3). Außer Bernsteinsäureesterchlorid sind Esterchloride im allgemeinen

<sup>10)</sup> P. D. Gardner, L. Rand und G. R. Haynes, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3425 (1956).

<sup>11)</sup> S. Hünig, E. Lücke und W. Brenninger, Org. Syntheses **43**, 35 (1963).

Tab. 3. Kettenverlängerung von Dicarbonsäuren um 12 C-Atome mit 1-Morpholino-cyclododecan-(1). Ausbeuten auf eingesetztes Dicarbonsäureesterchlorid bezogen

Eingesetztes Esterchlorid	Dioxo-carbonsäureester 9 (n = 12)	Oxo-disäure 6	Disäure 10
Bernsteinsäure-methyl-ester-chlorid	2-Methoxycarbonylmethyl-cyclotetradecandion-(1.3) (R = CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) 65%	4-Oxo-hexadecan-disäure 55%	Hexadecan-disäure 46%
Korksäure-äthylester chlorid	2-[ω-Äthoxycarbonyl-pentyl]-cyclotetradecandion-(1.3) (R = -[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) 70%	8-Oxo-eicosandisäure 62%	Eicosan-disäure 55%

schwerer von den letzten Resten Dicarbonsäuredichlorid zu befreien, die zwei Äquivalente Enamin acylieren können<sup>12)</sup>. Damit entstehen unerwünschte, schwerlösliche Nebenprodukte, die auf der Stufe der Oxodisäure und Disäure nur schwer zu entfernen sind. Daher wird auf der Stufe der substituierten Cyclotetradecandione-(1.3) eine destillative Reinigung nötig, die zweifellos zur verminderten Ausbeute an Disäure beiträgt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ein Stipendium (H.-J. B.), sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für Förderung dieses Arbeitsprogrammes. Herrn *W. Brenninger* danken wir für die quantitativen Spaltungsversuche der Tab. 1.

## Beschreibung der Versuche

*Analytische Methoden:* Siehe voranstehende Mitteil. XV<sup>2)</sup>.

*Ausgangsmaterialien:* 2-Acyl-cyclododecanone, 2-Alkyl-cyclotetradecandione-(1.3), siehe voranstehende Mitteil. XV<sup>2)</sup>.

*Spaltung der Diketone 3 und 9 (n = 12) und quantitative Bestimmung des aus 3 gebildeten Cyclododecanons (5, n = 12)*

1 bis 5 mMol *Diketon* werden in 10 ccm Glykolmonomethyläther heiß gelöst, mit 1.20 g (30 mMol) *Natriumhydroxid* in 15 ccm Glykolmonomethyläther versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird durch Einwerfen von Trockeneis neutralisiert, mit Toluol in einen 100-ccm-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Nachdem sich die ausgeschiedenen Salze soweit gesetzt haben, daß die Lösung im Kolbenhals klar ist, wird 1 µl in den Gaschromatographen gespritzt (Varian Aerograph 550 mit FID, Kol. 1/8 in × 5 ft, SE 30 5%, Ofentemp. 140°, 25 ccm N<sub>2</sub>/Min.).

Der Mittelwert aus 3 Proben wird mit einer Eichkurve verglichen. Cyclododecanon (2.5 mMol) wird nach der Behandlung mit Natriumhydroxid usw. zu 100 ± 1% zurückgewonnen.

## Kettenverlängerung von Monocarbonsäuren um 12 C-Atome (vgl. Tab. 2)

Die nach der in der voranstehenden Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Acylierungsmethode erhaltenen rohen Diketone werden ohne Destillation eingesetzt. Die Isolierung der Oxosäure geschah lediglich zu ihrer Charakterisierung. Alle Ausbeuten sind auf eingesetztes Säurechlorid bezogen. Die Diketone durchliefen folgende Stufen bis zum Endprodukt:

<sup>12)</sup> XVII. Mitteil.: S. Hünig und H.-J. Buysch, Chem. Ber. 100, 4017 (1967), nachstehend.

a) *Säurespaltung*: 6.00 g (0.15 Mol) *NaOH* werden durch  $1\frac{1}{2}$ stdg. Kochen unter Rückfluß in 70 ccm 96proz. Äthanol gelöst. Dazu gießt man eine warme Lösung von 0.05 Mol des rohen 2-Alkyl-cyclotetradecandions-(1.3) **9**<sup>2)</sup> in 20–50 ccm 96proz. Äthanol. Nach kurzer Zeit verwandelt sich die Mischung in einen dicken, gelblichen Brei, den man auf dem Wasserbad noch 1–2 Stdn. unter Rückfluß kocht. Den abgekühlten steifen Brei bringt man auf eine Nutsche und preßt scharf ab („*Na-Salz*“). Der Preßkuchen wird mit Äthanol zu einem homogenen Brei verrührt, der wiederum scharf abgesaugt wird. Nun kann das *Natriumsalz* entweder sogleich zur gesättigten Säure reduziert oder aus der heißen wäbr. Lösung die Oxosäure **6** mit überschüss. konz. Salzsäure ausgefällt werden. Die getrocknete, pulverisierte Oxosäure wird mit 50–100 ccm Petroläther (50–70°) ausgekocht. Farbloses, praktisch reines Produkt.

b) *Reduktion*: In einem 100-ccm-Schliffkolben (NS 29) werden 0.01 Mol *Na-Salz der Oxosäure 6* (oder 0.01 Mol Oxosäure + 0.01 Mol KOH) in 10 ccm Triäthanolamin durch Erhitzen auf 150° (Badtemp.) gelöst. Nach ca. 20 Min. gibt man 7 ccm 92proz. *Hydrazinhydrat* zu, setzt einen Kühler auf, dessen Schliff durch eine Teflonfolie vor dem Festbacken geschützt ist, und kocht bei 170° 5 Stdn. unter Rückfluß. Man hält das Bad weiter bei 170°, entfernt den Kühler und vertreibt Wasser und Hydrazinhydrat. Nach Abkühlen auf ca. 140° gießt man eine heiße Lösung von 2.8 g (0.05 Mol) *KOH* in 10 ccm Triäthanolamin zu und erhöht bei offenem Kolben langsam die Temp. Um 160° beginnt unter Schäumen die Zersetzung des Hydrazons. Durch Rühren und zeitweiliges Herausnehmen des Kolbens aus dem Bad kann man ein Übersäumen vermeiden. Innerhalb  $1-1\frac{1}{2}$  Stdn. sollte die Reaktion abgeklungen und die Temp. auf 220° gestiegen sein. Man setzt den Kühler wieder auf und hält noch 7 Stdn. bei der hohen Temp. Der auf ca. 120° abgekühlte noch flüssige Kolbeninhalt wird in die nötige Menge heißen Wassers gegossen und aus der klaren Lösung die *Fettsäure 10* mit konz. Salzsäure freigesetzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen wird sie abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

1) *Pentadecansäure* ( $C_{12} + C_3$ ) (**10**,  $n = 12$ ,  $R = CH_3$ ): 0.05 Mol rohes **9** ( $n = 12$ ,  $R = CH_3$ )<sup>2)</sup> liefern 12.0 g (86%) „*Na-Salz*“.

*13-Oxo-pentadecansäure* (**6**,  $n = 12$ ,  $R = CH_3$ ): Aus 6.00 g „*Na-Salz*“ Ausb. 4.66 g (84%) vom Schmp. 75–77°. Nach Auskochen mit Petroläther 4.26 g (77%), Schmp. 79–80° (Lit.<sup>9)</sup>: 79–79.5°).  $C_{15}H_{28}O_3$  (256.2) Äquiv.-Gew. Gef. 257

3.00 g (0.12 Mol) „*Na-Salz*“ werden reduziert. Die ausgefällte Säure wird mit Petroläther aufgenommen. Die mit Aktiv-Kohle entfärbte Lösung hinterläßt beim Abdampfen farblose *Pentadecansäure*, 2.19 g (73%), Schmp. 52° (Lit.<sup>13)</sup>: 52.3–53.3°).

$C_{15}H_{30}O_2$  (242.2) Äquiv.-Gew. Gef. 240

2) *Stearinsäure* ( $C_{12} + C_6$ ) (**10**,  $n = 12$ ,  $R = n-C_4H_9$ ): 0.05 Mol rohes **9** ( $n = 12$ ,  $R = n-C_4H_9$ )<sup>2)</sup> liefern 15.47 g (97%) „*Na-Salz*“.

*13-Oxo-stearinsäure* (**6**,  $n = 12$ ,  $R = n-C_4H_9$ ): Die aus 7.69 g „*Na-Salz*“ freigesetzte Säure wird in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Aktiv-Kohle geklärt und eingedampft: 6.36 g (85%), Schmp. 75–77°. Nach Auskochen mit Petroläther verbleiben 5.64 g (75%) vom Schmp. 79–80°. Aus Essigester Schmp. 80–81° (Lit.<sup>14)</sup>: 82.1–82.3°).

$C_{18}H_{34}O_3$  (298.3) Äquiv.-Gew. Gef.  $CO_2H = 296$ ,  $CO = 297$

<sup>13)</sup> J. Links und M. S. De Groot, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **72**, 57 (1953).

<sup>14)</sup> S. Bergström, G. Aulin-Erdtman, B. Rolander, E. Stenhagen und S. Östling, Acta chem. scand. **6**, 1157 (1952), C. A. **1954**, 5731.

Die aus 7.74 g „*Na-Salz*“ reaktiv gewonnene rohe *Stearinsäure* wird in Petrolätherlösung mit A-Kohle aufgekocht. Die eingedampfte Lösung hinterläßt 5.29 g (75%) vom Schmp. 66–67°. Aus Essigester Schmp. 69–70° (Lit.<sup>15</sup>): 69.3°).

$C_{18}H_{36}O_2$  (284.3) Äquiv.-Gew. Gef. 286

3) *Tetracosansäure* ( $C_{12} + C_{12}$ ) (10,  $n = 12$ ,  $R = n-C_{10}H_{21}$ ): 0.05 Mol rohes 9 ( $n = 12$ ,  $R = n-C_{10}H_{21}$ )<sup>2)</sup> liefern 20.05 g (99%) „*Na-Salz*“.

13-*Oxo-tetracosansäure* (6,  $n = 12$ ,  $R = n-C_{10}H_{21}$ ): Aus 5.08 g „*Na-Salz*“ werden 4.49 g (94%) Oxosäure freigesetzt. Nach Auskochen mit Petroläther verbleiben 4.00 g (84%) vom Schmp. 92.5–93° (Lit.<sup>16</sup>): 95°).

$C_{24}H_{46}O_3$  (382.4) Äquiv.-Gew. Gef.  $CO_2H = 380$ ,  $CO = 382$

Reduktion von 10.00 g „*Na-Salz*“ ergibt 8.31 g (90%) rohe Säure. Diese löst man heiß in 200 ccm Petroläther und läßt nach Behandeln mit Aktiv-Kohle erkalten. Die nach 3 Tagen ausgeschiedenen Kristalle werden abzentrifugiert und zweimal mit Petroläther gewaschen: 7.08 g (77%) *Tetracosansäure*, Schmp. 84° (Lit.<sup>16</sup>): 83.5–84.5°).

$C_{24}H_{48}O_2$  (368.4) Äquiv.-Gew. Gef. 370

4) *triacontansäure* ( $C_{12} + C_{18}$ ) (10,  $n = 12$ ,  $R = n-C_{16}H_{33}$ ): 0.10 Mol rohes 9 ( $n = 12$ ,  $R = n-C_{16}H_{33}$ )<sup>2)</sup> liefern 50.7 g (104%) „*Na-Salz*“.

13-*Oxo-triacontansäure* (6,  $n = 12$ ,  $R = n-C_{16}H_{33}$ ): Aus 5.07 g „*Na-Salz*“ in 700 ccm Wasser werden 4.39 g (94%) Oxosäure erhalten. Diese wird mit Petroläther ausgekocht: 4.03 g (85%), Schmp. 102–103°, der bei zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester nicht mehr steigt (Lit.<sup>17</sup>): Schmp. 104°).

$C_{30}H_{58}O_3$  (466.5) Äquiv.-Gew. Gef.  $CO_2H = 463$ ,  $CO = 466$

Wegen Bildung zweier Phasen wird bei der Reduktion von 25.35 g „*Na-Salz*“ unter häufigem Umrühren zusätzlich 1 Stde. auf 260° und 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in 2 l heißes Wasser gegossen und aus der klaren Lösung die *triacontansäure* gefällt. Die Lösung des trockenen Rohproduktes in 500 ccm Petroläther klärt man mit Aktiv-Kohle und läßt langsam abkühlen. Nach 2 Tagen wird die auskristallisierte Säure abzentrifugiert, zweimal mit Petroläther gewaschen und getrocknet: 15.93 g (70%), Schmp. 91–92° (Lit.<sup>17</sup>): 93.5–94°), aus Essigester und Cyclohexan Schmp. 92–93°.

$C_{30}H_{60}O_2$  (452.5) Äquiv.-Gew. Gef. 454

#### Kettenverlängerung von Dicarbonsäuren um 12 C-Atome (vgl. Tab. 3)

1) *Hexadecandisäure* ( $C_{12} + C_4$ ) (10,  $n = 12$ ,  $R = CH_2CO_2H$ ): 14.81 g (0.05 Mol) 9 ( $n = 12$ ,  $R = CH_2CO_2CH_3$ )<sup>2)</sup> vom Sdp.<sub>0.4</sub> 135–140° in 40 ccm Äthanol werden mit 12.0 g *NaOH* in 150 ccm Äthanol gespalten. Ausb. 17.30 g (100%) „*Di-Na-Salz*“.

4-*Oxo-hexadecandisäure* (6,  $n = 12$ ,  $R = CH_2CO_2H$ ): 8.65 g des *Dinatriumsalzes* löst man in 30 ccm *Eisessig* und läßt dann langsam abkühlen. Die ausgefallene 4-*Oxo-hexadecandisäure* wird abgesaugt, einmal mit *Eisessig*, dreimal mit Äther gut gewaschen und getrocknet: 6.37 g (55%), Schmp. 121°.

$C_{16}H_{28}O_5$  (300.3) Äquiv.-Gew. Gef.  $CO_2H = 151$ ,  $CO = 302$

1.00 g (3.3 mMol) *Oxodisäure* werden reduziert. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 50 ccm Wasser aufgenommen, mit konz. Salzsäure stark angesäuert, dreimal mit je 50 ccm

<sup>15</sup>) F. Francis und S. H. Piper, J. Amer. chem. Soc. 61, 577 (1939).

<sup>16</sup>) R. Ashton, R. Robinson und J. C. Smith, J. chem. Soc. [London] 1936, 283.

<sup>17</sup>) G. M. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1934, 1543.

Benzol ausgekocht, die vereinigten Benzolphasen werden mit Aktiv-Kohle entfärbt, filtriert und die farblose Lösung eingedampft. 0.80 g (46%, bez. auf eingesetztes Säurechlorid) *Hexadecandisäure*, Schmp. 117–119° (Lit.<sup>18)</sup>: 124°, Schmp. 124° (aus Benzol).

$C_{16}H_{30}O_4$  (286.3) Äquiv.-Gew. Gef. 144

2) *Eicosandisäure* ( $C_{12} + C_8$ ) (**10**,  $n = 12$ ,  $R = -[CH_2]_5 - CO_2H$ ): 3.66 g (0.01 Mol) **9** ( $n = 12$ ,  $R = -[CH_2]_5 - CO_2C_2H_5$ )<sup>2)</sup> vom Sdp.<sub>0.5</sub> 190–195° in 10 ccm Äthanol werden mit 1.8 g *NaOH* in 21 ccm Äthanol gespalten: 4.08 g (102%) „*Di-Na-Salz*“.

*8-Oxo-eicosandisäure* (**6**,  $n = 12$ ,  $R = -[CH_2]_5 - CO_2H$ ): Aus 4.08 g „*Di-Na-Salz*“ werden mit *Salzsäure* 3.20 g (62%) *Oxodisäure* erhalten, Schmp. 119–120°.

$C_{20}H_{36}O_5$  (357.3) Äquiv.-Gew. Gef.  $CO_2H = 178$ ,  $CO = 359$

0.93 g (2.6 mMol) *Oxodisäure* werden reduziert. Das ausgefallene Natriumsalz wird in 50 ccm Wasser heiß gelöst und mit konz. *Salzsäure* gefällt: 0.72 g (55%, bez. auf eingesetztes Säurechlorid) *Eicosandisäure* vom Schmp. 126° (Lit.<sup>19)</sup>: 125–127°.

$C_{20}H_{38}O_4$  (343.3) Äquiv.-Gew. Gef. 170

<sup>18)</sup> P. Chuit, *Helv. chim. Acta* **9**, 264 (1926).

<sup>19)</sup> A. Kreuchunas, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3339 (1953).