

## Synthese von 3,5-Didodecyltetronsäure durch Ozonolyse von 2,6-Didodecyl-3,5-dihydroxy-1,4-benzochinon

Enno Logemann und Gottfried Schill\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Alberstr. 21, D-7800 Freiburg, und

Hans Fritz

Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

Eingegangen am 9. Februar 1977

Die erschöpfende Ozonolyse von 2,6-Didodecyl-3,5-dihydroxy-1,4-benzochinon (1) in Ethylacetat/Methanol (10:1) bei  $-40^{\circ}\text{C}$  ergibt nach Reduktion der peroxidischen Zwischenstufen mit Dimethylsulfid unter Spaltung beider C=C-Doppelbindungen in 25proz. Ausbeute 13,14,15-Heptacosatrien<sup>1,2)</sup>.

Wie wir jetzt fanden, erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von 1 mit nur 1 Moläquiv. Ozon nach Reduktion mit Dimethylsulfid in 80proz. Ausbeute 3,5-Didodecyltetronsäure (9).

Wir nehmen an, daß gemäß dem von Criegee aufgestellten Mechanismus<sup>3)</sup> das durch Reaktion einer C=C-Doppelbindung des Chinons 1 mit Ozon zunächst entstehende Primärozonid zu dem Zwitterion 2 aufspaltet. In Analogie zur Ozonolyse von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon<sup>4)</sup> lagert sich 2 im Sinne einer anomalen Ozonspaltung zu dem gemischten Anhydrid 3 um. Die nach Abspaltung von Kohlendioxid entstehende Carbonsäure 4, die mit 5 tautomer ist, verliert, gekoppelt mit einer intramolekularen Redoxreaktion, erneut Kohlendioxid. Das entstehende Ketenderivat 6 cyclisiert zur Verbindung 7, die in mehreren tautomeren Formen, z. B. 8, 9, vorliegen kann. Nach dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum liegt die Verbindung in CDCl<sub>3</sub> ausschließlich in der tautomeren Form 9 vor. Die Signale der ringständigen Kohlenstoffatome C-2, -3 und -4 erscheinen im off resonance entkoppelten Spektrum als Singulett, das von C-5 als Dublett.

Das Massenspektrum der Verbindung 9 zeigt bei  $m/e = 436$  den Peak des Molekül-Ions. Durch Abspaltung einer OH-Gruppe entsteht das Fragment-Ion bei  $m/e = 419$ , durch Verlust von CO das Ion bei 408 ( $436 \rightarrow 408$ ,  $m^* = 381.8$ ). Der intensive Peak bei  $m/e = 281$  bildet sich durch Abspaltung eines C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>-Restes aus dem Molekül-Ion ( $436 \rightarrow 281$ ,  $m^* = 181.1$ ). Die Masselinie bei  $m/e = 269$  erklären wir in Analogie zum Fragmentierungsverhalten höherer Carbonsäureester<sup>5,6)</sup> durch Abspaltung eines C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>-Restes aus dem Molekül-Ion gekoppelt mit der Übertragung von zwei Wasserstoffatomen. Für das intensive Fragment-Ion  $m/e = 98$  kann keine gesicherte Strukturformel angegeben werden.

<sup>1)</sup> G. Schill, E. Logemann und C. Zürcher, *Angew. Chem.* **84**, 1144 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1089 (1972).

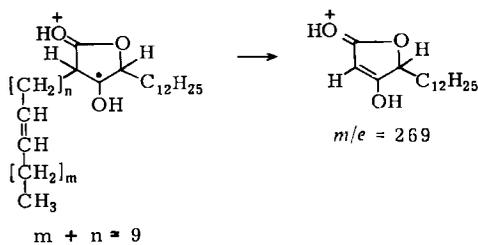
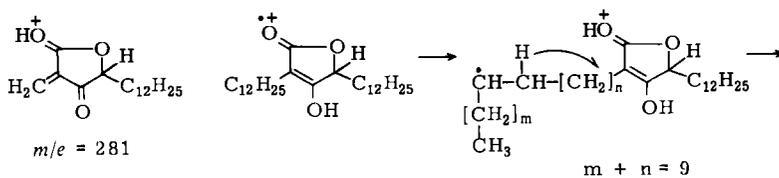
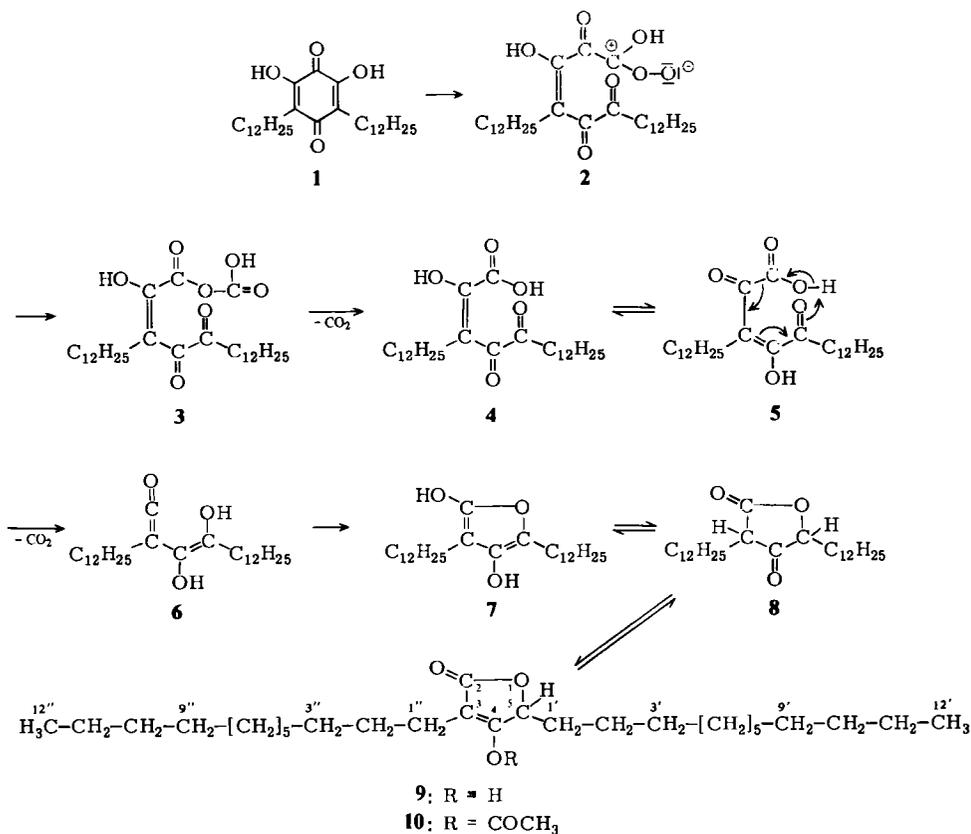
<sup>2)</sup> G. Schill, E. Logemann, C. Zürcher und H. Fritz, *Chem. Ber.*, im Druck.

<sup>3)</sup> R. Criegee, *Angew. Chem.* **87**, 765 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 745 (1975), und dort zit. Lit.

<sup>4)</sup> E. Bernatek, F. Christensen und T. Ledaal, *Acta Chem. Scand.* **21**, 822 (1967), und dort zit. Lit.

<sup>5)</sup> C. Djerassi und C. Fenselau, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5756 (1965).

<sup>6)</sup> H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 198, Holden-Day Inc., San Francisco 1967.



Das UV-Spektrum von **9** (in 95proz. Ethanol) zeigt eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 232$  nm ( $\lg \epsilon = 4.08$ ) in guter Übereinstimmung mit den für 3,5-Dimethyltetronsäure<sup>7)</sup> angegebenen Werten.

Im IR-Spektrum von **9** (Tetrachlormethan) werden neben den CH-Valenzschwingungsbanden bei 2930 und 2850 eine breite Bande bei 3300–2500 (OH) und zwei Carbonylbanden bei 1715 und 1640  $\text{cm}^{-1}$  (breite Bande) beobachtet.

Durch Acetylierung von **9** mit Acetanhydrid/Pyridin wird das Monoacetat **10** erhalten.

Es sind bisher nur wenige 3,5-Dialkyltetronsäuren beschrieben worden<sup>7)</sup>. Vor kurzem erst wurde eine allgemeinere Synthesemethode für diese Verbindungsklasse veröffentlicht<sup>8)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. *W. Vetter*, Zentrale Forschungseinheit der Hoffmann-La Roche & Co. AG, danken wir für die Aufnahme von Massenspektren und für Diskussionen.

## Experimenteller Teil

**3,5-Didodecyltetronsäure (9)**: In die orangerote Lösung von 1.43 g (3 mmol) 2,6-Didodecyl-3,5-dihydroxy-1,4-benzochinon (**1**)<sup>9)</sup> in 100 ml absol. Ethylacetat und 20 ml absol. Methanol wird bei  $-40^\circ\text{C}$  ein mit Ozon angereicherter Sauerstoffstrom (Strömungsgeschwindigkeit 30 Liter  $\text{O}_2/\text{h}$ ; Ozongehalt 0.62 g  $\text{O}_3/\text{h}$ ) so lange eingeleitet, bis die Lösung farblos geworden ist (etwa 15 min; Ozonaufnahme etwa 3.2 mmol). Man verdrängt überschüssiges Ozon mit Reinstickstoff, fügt 30 ml frisch dest. Dimethylsulfid zu, rührt 2.5 h bei  $0^\circ\text{C}$ , dampft i. Vak. bei Raumtemp. ein und kristallisiert aus absol. Petrolether ( $60-70^\circ\text{C}$ ) um; Ausb. 1.05 g (80%) farblose Kristalle, Schmp.  $71-72^\circ\text{C}$ . Eine nochmals umkristallisierte Probe zeigt den Schmp.  $72-73^\circ\text{C}$ .

Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 436 (12, M), 419 (2), 408 (4), 281 (55), 269 (52), 268 (22), 263 (12), 240 (5), 235 (6), 211 (9), 210 (8), 209 (10), 208 (5), 207 (5), 152 (9), 151 (8), 141 (6), 138 (18), 137 (12), 127 (10), 124 (10), 123 (11), 121 (8), 114 (15), 113 (21), 112 (21), 111 (23), 109 (21), 100 (38), 98 (100), 97 (34), 84 (45), 83 (44), 69 (54), 57 (56), 55 (93), 43 (90). – UV (95proz. Ethanol):  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 232 nm (4.08); Na-Salz: 261 nm (4.24). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.34$  (s, C-2 oder -4), 176.85 (s, C-2 oder -4), 101.57 (s, C-3), 79.19 (d, C-5), 32.01 (t, C-10', -10''), 31.78 (t, C-1'), 29.77, 29.61, 29.47 (C-4' bis -8' sowie C-4'' bis -8''), 28.22 (t, C-2' oder -2''), 24.35 (t, C-2' oder -2''), 22.75 (t, C-11', -11''), 21.11 (t, C-1''), 14.12 (q, C-12', -12'').

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_3$  (436.7) Ber. C 77.01 H 12.00 Gef. C 76.99 H 12.13

**4-O-Acetyl-3,5-didodecyltetronsäure (10)**: Eine Probe **9** wird mit Acetanhydrid/Pyridin 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Farblose Kristalle aus absol. Benzol mit Schmp.  $54-55^\circ\text{C}$ .

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2930, 2850 (CH), 1770 (CO), 1690  $\text{cm}^{-1}$ . – Massenspektrum (70 eV), signifikante Peaks bei  $m/e$  (%): 478 (1, M), 436 (40, M – Keten), 419 (11), 418 (9), 281 (30), 268 (18), 43 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_4$  (478.8) Ber. C 75.26 H 11.37 Gef. C 75.40 H 11.39

<sup>7)</sup> Übersichts siehe *L. J. Haynes* und *J. R. Plimmer*, *Q. Rev., Chem. Soc.* **14**, 292 (1960); *S. Neelakantan* und *T. R. Seshadri*, *Curr. Sci.* **28**, 476 (1959) [*C. A.* **54**, 16491i (1960)].

<sup>8)</sup> *R. E. Damon*, *T. Luo* und *R. H. Schlessinger*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2749.

<sup>9)</sup> *G. Schill*, *C. Zürcher* und *E. Logemann*, *Chem. Ber.* **108**, 1570 (1975).