

ABRÉVIATIONS

(Adoptées par la « Commission Internationale des Réactifs ».)

A: godet	I: fortement acide
B: papier filtre	II: acide
C: micro-éprouvette	III: neutre
D: macro-éprouvette	IV: alcalin
El: électrographie (empreinte)	V: fortement alcalin
M: microscope	20°: température à laquelle doit être faite la réaction
↓: précipité	□: coloration
w: blanc	v: violet
n: noir	j: jaune
bl: bleu	br: brun
r: rouge	or: orange
gr: vert	w/n: gris

exemple: ↓□ r = précipité rouge

○: réaction identique

n. ○: ne réagit pas (permet de discriminer)

\*: gêne la réaction

n. \*: réagit, mais sans amener de perturbation

++ cat. = un grand nombre de cations

0,3[A]<sup>0,03</sup> (symbole de *Feigl*) = sur la plaque de touche, on peut distinguer 0,3 μg (γ) de l'élément dans un volume de 0,03 ml (cm<sup>3</sup>)

1:100 000 = limite de dilution

BIBLIOGRAPHIE.

- 1) *W. Geilmann et K. Brünger*, Z. anorg. Ch. **199**, 78 (1931).
- 2) *W. Geilmann et Fr. W. Wrigge*, Z. anorg. Ch. **231**, 66 (1937).
- 3) *N. S. Poluektow*, Shur. Priklad. Khim. **9**, 2312 (1936); Abstr. **1937**, 4617.
- 4) *N. S. Poluektow*, Shur. Priklad. Khim. **11**, 534 (1938); C. **1939**, I, 1811.
- 5) *B. Tougarinow*, Bull. Soc. chim. Belg. **43**, 111 (1934); C. **1934**, II, 1499.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et  
de Microchimie de l'Université.

**68. Über die Herstellung einiger mit der Synthese des Zibetons  
zusammenhängender Dicarbonsäuren.**

(1. Mitteilung).

**Herstellung der cis- und trans-Eikosen-(10)-disäure-(1,20)**

von **L. Ruzicka**, **Pl. A. Plattner** und **W. Widmer**.

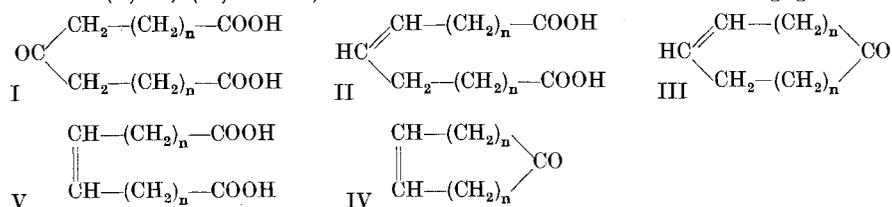
(2. IV. 42.)

Die Herstellung ungesättigter vielgliedriger Ringe ist aus manchen Gründen von Interesse. Wir haben deshalb schon vor längerer Zeit die Synthese solcher Verbindungen nach zwei verschiedenen Methoden in Angriff genommen. Einerseits wurden in gesättigte Ringverbindungen durch geeignete Reaktionen die doppelte und die

dreifache Bindung eingeführt<sup>1)</sup>, andererseits aber konnten ungesättigte Säuren durch Cyclisation in die entsprechenden vielgliedrigen Ketone verwandelt werden<sup>2)</sup>. Nach dieser letzteren Arbeitsweise sind z. B. das Cyclohexadecen-(8)-on-(1) und das Cyclo-octadecen-(9)-on-(1), zwei geradzahlige, ungesättigte Ringketone mit maximaler Entfernung der Doppelbindung von der Ketogruppe hergestellt worden (vgl. Formel III). Die zu diesen Synthesen benötigten ungeradzahligen, ungesättigten Dicarbonsäuren liessen sich, aus den relativ leicht zugänglichen Keto-dicarbonsäuren vom Typus der Formel I mit zentraler Lage der Ketogruppe, über die Oxysäuren herstellen. Durch Wasserabspaltung werden in diesem Falle einheitliche ungesättigte Dicarbonsäuren der Formel II mit bekannter Lage der Doppelbindung erhalten, da die beiden Möglichkeiten der Abspaltung zu identischen Säuren führen.

Durch das Gelingen dieser Synthesen ist gezeigt worden, dass die Doppelbindung kein Hindernis für die Cyclisation derartiger ungesättigter Dicarbonsäuren bedeutet. Wenn trotzdem bis heute noch keine vielgliedrigen ungesättigten Ketone mit ungerader Anzahl von Ringgliedern, entsprechend dem Typus IV, synthetisch hergestellt wurden, so liegt dies vor allem daran, dass die entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren (V) recht schwer zugänglich sind. Dabei besitzen gerade diese Ketone wegen der Zugehörigkeit des Zibetons zum Typus IV ( $n = 7$ ) erhöhtes Interesse.

Es wurden deshalb seit einiger Zeit Versuche zur Synthese geradzahliger  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren mit zentraler Lage der Doppelbindung entsprechend Formel V unternommen. Mit der Auffindung eines in dieser Abhandlung beschriebenen, gut gangbaren Weges zur präparativen Herstellung der beiden cis-trans-Isomeren Eikosen-(10)-disäuren-(1,20) (V,  $n = 8$ ) haben diese zu einem ersten Erfolg geführt.



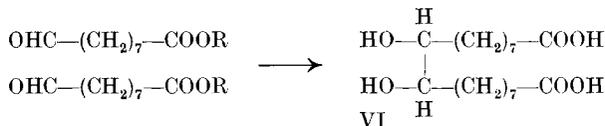
Es hat auch von anderer Seite nicht an Versuchen gefehlt, Säuren vom gleichen Typus (V), insbesondere die Octadecen-(9)-disäure-(1,18) (V,  $n = 7$ ), deren Cyclisierung zum Zibeton führen müsste, herzustellen. Von den im Ziegler'schen Laboratorium von Wollthan<sup>3)</sup>, Wolgemuth<sup>4)</sup> und Meister<sup>5)</sup> nach verschiedenen Gesichtspunkten angelegten Synthesen war einzig der elektrolytischen Reduk-

<sup>1)</sup> Ruzicka, Hürbin und Boekoogen, Helv. **16**, 498 (1933).

<sup>2)</sup> Ruzicka, Stoll, Scherrer, Schinz und Seidel, Helv. **15**, 1459 (1932).

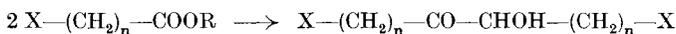
<sup>3)</sup> Diss. Heidelberg (1935).      <sup>4)</sup> Diss. Halle (1936).      <sup>5)</sup> Diss. Halle (1939).

tion des Azelain-aldehydsäure-esters ein gewisser Erfolg beschieden. Nach diesem Verfahren wurde in einer Ausbeute von wenigen Prozenten eine 9,10-Dioxy-octadecan-disäure (VI) erhalten, aus welcher in sehr geringer Menge ein bei 67—68° schmelzendes, allerdings nicht analysiertes Präparat hergestellt wurde, in welchem die Octadecen-(9)-disäure-(1,18) vorliegen könnte<sup>1)</sup>.



Auch uns schien die Einführung einer Doppelbindung an die Stelle zweier Hydroxylgruppen der sicherste Weg zu sein zur Bereitung einer ungesättigten Säure mit genau bekannter Lage der Doppelbindung. Zur Herstellung der 9,10-Dioxy-octadecan-disäure kam die Pinakon-Reduktion des Azelain-aldehydsäure-esters, wie sie *Meister* auf elektrochemischem Wege schliesslich durchführen konnte, besonders in Betracht. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen von *Meister* hatten auch wir bei Versuchen, diese Pinakon-Reduktion mit rein chemischen Methoden zu erzielen, sowohl an Modellsubstanzen, wie Önanthol, als auch am Azelain-aldehydsäure-ester selbst wenig Erfolg<sup>2)</sup>. Ausser der Reduktionsmethode von *Gomberg* und *Bachmann*<sup>3)</sup> wurden dabei auch die Erfahrungen von *Noller* und *Adams*<sup>4)</sup> benutzt, die bei der Synthese des  $\omega$ -Oxy- $\omega$ -cyclopentyltridecylsäure-methylesters aus Cyclopentylbromid und Brassylaldehydsäure-methylester nach *Grignard* neben dem gesuchten Produkt in etwa 10-proz. Ausbeute das Pinakon erhalten hatten, das unter dem reduzierenden Einfluss des *Grignard*-Reagens aus dem Halbaldehyd entstanden war. In bezug auf die Ausbeute würde demnach diese chemische Reduktionsmethode die von *Meister* verwendete Elektrolyse bedeutend übertreffen. Wir konnten jedoch mit Azelainaldehydsäure-ester keine entsprechende Umsetzung beobachten.

Einen anderen Weg zur Synthese von geradzahligen Dioxydicarbonsäuren bietet die Acyloin-Kondensation nach untenstehendem Schema.



Wie *Ralston* und *Selby*<sup>5)</sup> vor kurzem zeigten, lässt sich eine analoge Reaktion mit höhermolekularen Fettsäurechloriden in siedendem Äther durchführen, wobei Fettsäureester der Endiol-Form der entsprechenden Acyloine entstehen.

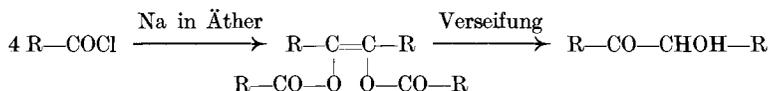
<sup>1)</sup> Die beiden cis- und trans-Formen dieser Disäuren sind inzwischen auf dem in dieser Abhandlung beschriebenen Wege hergestellt worden (vgl. *Widmer*, Diss. ETH 1942).

<sup>2)</sup> Diese Versuche wurden teilweise von Herrn *Krajckemann* durchgeführt.

<sup>3)</sup> Am. Soc. **49**, 236 (1927); vgl. auch *Gomberg* und *Bailar*, Am. Soc. **51**, 2229 (1929) und *Gomberg* und *van Natta*, Am. Soc. **51**, 2238 (1929).

<sup>4)</sup> Am. Soc. **48**, 1080 (1926).

<sup>5)</sup> Am. Soc. **61**, 1019 (1939).

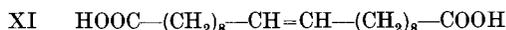
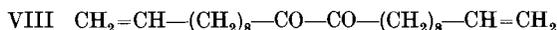
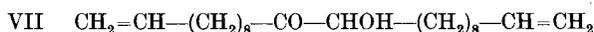


Es schien deshalb denkbar, durch Verwendung von Azelain-esterchlorid zur 9-Keto-10-oxy-octadecan-disäure zu gelangen. Der entsprechende Versuch gab jedoch nur hochmolekulare Kondensationsprodukte, indem offenbar unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch die Estergruppierung in Reaktion trat<sup>1)</sup>.

Um einen sicheren Erfolg zu gewährleisten, schien es deshalb notwendig, ein Ausgangsprodukt zu wählen, das unter den erforderlichen Kondensationsbedingungen nur eine reaktionsfähige Stelle betätigt. Diese Bedingungen erfüllen die Ester der langkettigen ungesättigten Säuren. Durch Reduktion der daraus entstehenden Acyloine zu den ungesättigten Diolen und oxydative Aufspaltung an den Doppelbindungen leiten sich Dioxy-säuren vom gesuchten Typus ab.

Zur Ausarbeitung dieser Reaktionsfolge haben wir zuerst die leicht zugängliche  $\omega$ -Undecylensäure verwendet und konnten dabei zu den beiden cis-trans-Isomeren Eikosen-disäuren gelangen<sup>2)</sup>.

Reaktionsbedingungen, unter denen höhere Fettsäure-ester mit guten Ausbeuten zu Acyloinen kondensiert werden, sind vor einiger Zeit von *Hansley*<sup>3)</sup> ausgearbeitet worden. Wir haben nun den Undecylensäure-methylester nach dieser Vorschrift mit Natrium in Xylol behandelt. Hierbei entstand in einer Ausbeute von etwa 50% das farblose Dokosadien-(1,21)-on-(11)-ol-(12) (VII) vom Smp. 45—47°. Nebenbei bildete sich in einem Anteil von 2% das entsprechende gelbe Diketon (VIII). Die Konstitution des Diketons wurde durch oxydative Spaltung zu Undecylensäure bewiesen. Es lieferte ein krystallisiertes Disemicarbazon und ein Osazon. Das Acyloin gab als einziges krystallisiertes Derivat ebenfalls ein Osazon, das mit dem aus dem Diketon erhaltenen identisch war.



Sowohl das Diketon (VIII) als auch das Acyloin (VII) werden durch *Raney*-Nickel zu einem Gemisch der stereoisomeren Dokosandiole hydriert. Die beiden gesättigten Glykole müssen zueinander im Verhältnis von Racemat und Mesoform stehen. Aus der Literatur sind verschiedene analoge Fälle bekannt und teilweise näher unter-

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Widmer*, Diss. ETH. 1942.

<sup>2)</sup> Zur Synthese der niedrigeren homologen Säure könnte man in ähnlicher Weise z. B. von der Ölsäure ausgehen. Vgl. dazu noch den Schlusspassus des theoretischen Teils dieser Abhandlung.

<sup>3)</sup> *Am. Soc.* **57**, 2303 (1935).

sucht worden<sup>1)</sup>. Im allgemeinen wird den höherschmelzenden Glykolen die Meso-Konfiguration, den tieferschmelzenden die Racemat-Konfiguration zugeschrieben. Wir werden im folgenden die tiefschmelzende Form als  $\alpha$ -, die höherschmelzende als  $\beta$ -Form bezeichnen<sup>2)</sup>.

Die Reduktion zu den zweifach ungesättigten Glykolen (IX), die für die weiteren Umsetzungen benötigt wurden, versuchten wir zuerst nach *Bouveault* und *Locquin*<sup>3)</sup> mit Natrium und Alkohol durchzuführen. Dabei entstand neben den beiden stereoisomeren Dokosadien-(1,21)-diolen-(11,12) auch der entsprechende einwertige Alkohol, das Dokosadien-(1,21)-ol-(11) vom Smp. 54—56°. Die Aufarbeitung war deshalb erschwert, und die Ausbeuten erwiesen sich als wenig befriedigend.

Besserer Erfolg war der Reduktion mit Aluminium-isopropylat beschieden. Das tieferschmelzende  $\alpha$ -Glykol (Smp. 62—63°) entstand dabei in einer Ausbeute von 20—25%, während an  $\beta$ -Glykol (Smp. 114,5—115,5°) 50—60% gebildet wurden. Da das Diketon in gleicher Weise reduziert werden kann, erübrigte sich beim präparativen Arbeiten eine weitgehende Vorreinigung des Acyloins. Die Aufarbeitung der Glykole gestaltete sich auf Grund ihrer Löslichkeitsunterschiede relativ einfach. Beide Glykole konnten in nicht kristallisierte Diacetate und Aceton-acetale übergeführt werden. Einen Unterschied in der Bildungstendenz der letzteren Verbindungen, wie sie *Jessařow*<sup>4)</sup> bei den stereoisomeren Dioxy-stearinsäuren beobachtet hat, konnten wir bei den beiden Glykolen nicht feststellen.

Für die oxydative Spaltung der Glykole (IX) zu den gesuchten Dioxy-dicarbonensäuren hat sich schliesslich die Ozonisierung in Gegenwart von Wasser in der Wärme nach *Rieche*<sup>5)</sup> am besten bewährt. Die Ausarbeitung dieser Verfahrensstufe bis zur Erreichung präparativ befriedigender Ergebnisse erforderte viel Mühe. *Rieche* arbeitet im wesentlichen mit wässriger Essigsäure als Lösungsmittel. Für die vorliegenden Ozonisierungen war es vorteilhafter, die Glykol-diacetate in Tetrachlorkohlenstoff zu lösen und unter Zugabe von Eisessig und Wasser bei Wasserbad-Temperatur zu ozonisieren. Auch wurde eine kurze Nachoxydation mit Kaliumpermanganat vorgenommen.

Die bei der Ozonisation entstandenen Diacetoxy-dicarbonensäuren wurden mit Diazomethan verestert und darauf im Molekularkolben destilliert. Durch Verseifung des Destillats erhielt man die rohen Dioxy-dicarbonensäuren, die jedoch in dieser Form durch Umkristallisieren noch nicht gereinigt werden konnten. Erst nach

<sup>1)</sup> *Wiemann*, C. r. **197**, 1654 (1933); *Wilson* und *Lucas*, Am. Soc. **58**, 2396 (1936); *Young*, *Jasaitis* und *Levanas*, Am. Soc. **59**, 403 (1937).

<sup>2)</sup> Es werden auch alle weiteren Stufen, die ausgehend von der  $\alpha$ -Form erhalten wurden, mit  $\alpha$ , und entsprechend die aus dem  $\beta$ -Glykol erhaltenen als  $\beta$ -Formen bezeichnet.

<sup>3)</sup> *Bouveault* und *Locquin*, Bl. [3], **35**, 643 (1906).

<sup>4)</sup> C. **1937**, I. 4631. <sup>5)</sup> Frdl. **19**, 445 (1932); D.R.P. 565158.

erneuter Veresterung und Destillation liessen sich durch Umkrystallisieren analysenreine Präparate der Dioxy-dimethylester erhalten. Durch Verseifung derselben gelangte man zu den reinen Dioxydicarbonsäuren. Die Ausbeuten an den Dioxy-säuren (X) betrugen bei beiden Stereoisomeren 20—25 %. Im folgenden sind die Schmelzpunkte dieser Verbindungen zusammengestellt.

$\alpha$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure (1,20): Smp. 119—123°

Dimethylester Smp. 69—71,5°

$\beta$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure (1,20): Smp. 142,5—144°

Dimethylester Smp. 94—95°

Der Ersatz der Hydroxylgruppen durch Brom gelang am besten durch Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig bei 100° auf die Säuren. Auch hier konnten die Dibromsäuren nicht gut gereinigt werden und die Aufarbeitung geschah erneut durch Überführung in die Methylester. Aus der hochschmelzenden Dioxydicarbonsäure entstand dabei ein tiefer schmelzender Dibromdimethylester und umgekehrt. Diese Erscheinung, die in analogen Fällen<sup>1)</sup> schon öfter beobachtet wurde, wird von den meisten Bearbeitern dahin gedeutet, dass beim Austausch des ersten Hydroxyls gegen Brom *Walden'sche* Umkehrung stattfindet, während beim Ersatz der zweiten Oxygruppe durch Halogen die sterische Konfiguration erhalten bleiben soll.

Die Entbromierung der beiden Dibrom-ester führte zu zwei verschiedenen ungesättigten Säuren. Das hochschmelzende  $\alpha$ -Dibromid, dem vielleicht die Meso-Konfiguration zukommt, lieferte dabei die höher schmelzende Säure. In bezug auf die Methodik der Entbromierung ist hervorzuheben, dass bei Behandlung des Dibrom-esters mit Zink-Kupfer in Alkohol nach *Wilkinson*<sup>2)</sup> ein grosser Prozentsatz der gesättigten Dicarbonsäure entstand. Ähnliche Beobachtungen liegen auch von anderer Seite vor<sup>3)</sup>. Andererseits gab die Behandlung mit Natriumjodid in absolutem Aceton nach *Finkelstein*<sup>4)</sup><sup>5)</sup> nur eine unvollständige Umsetzung. Verwendung von Natriumjodid und Aceton unter gleichzeitigem Zusatz von Zink führte dagegen zu günstigen Resultaten.

Die Schmelzpunkte der beiden ungesättigten Dicarbonsäuren (XI) und ihrer Methylester wurden wie folgt gefunden:

$\alpha$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20) (trans ?) Smp. 112,5—113,5°

Methylester „ 42,5—44,5°

$\beta$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20) (cis ?) „ 80—81°

Methylester „ 30,5—31,5°

<sup>1)</sup> *Wilson und Lucas*, Am. Soc. **58**, 2396 (1936); *Winstein und Lucas*, Am. Soc. **61**, 1576 (1939); **61**, 1581 (1939); **61**, 2845 (1939); *Young, Jasaitis und Levanas*, Am. Soc. **59**, 403 (1937); *Young, Pressmann und Coryell*, Am. Soc. **61**, 1640 (1939).

<sup>2)</sup> Soc. **1931**, 3061.

<sup>3)</sup> *Bouveault und Locquin*, Bl. [3], **35**, 646 (1906); *Nagel und Mertens*, B. **74**, 976 (1941).

<sup>4)</sup> B. **43**, 1528 (1910).

<sup>5)</sup> Vgl. *Young, Jasaitis und Levanas*, Am. Soc. **59**, 406 (1937).

Von Interesse ist noch, dass das Acyloin, die Glykole und die ungesättigten Dicarbonsäuren mit Tetranitromethan, auch unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel, keine Gelbfärbung gaben, während deren Derivate (Acetale, Acetate, Ester) stark positiv reagierten. Mit Brom in Eisessig konnte aber in allen Fällen der ungesättigte Charakter nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Die Cyclisierung der beschriebenen cis-trans-isomeren Dicarbonsäuren sollte zu den beiden stereoisomeren Cyclo-nonadecenonen (IV, n = 8) führen. Da es noch unbekannt ist, ob beim Zibeton die cis- oder die trans-Konfiguration vorliegt, so haben wir bei der Ausarbeitung unserer Synthese Wert auf die Reindarstellung beider isomeren Dicarbonsäuren gelegt.

Auf Grund der im obigen Synthesengang gewonnenen Erfahrungen, konnten anschliessend auch die beiden Octadecen-(9)-disäuren-(1,18) hergestellt werden<sup>2)</sup>, die zur Synthese des cis- und des trans-Zibetons verwendet werden können. Wir gingen dabei von der bekannten Undecin-(9)-säure-(1) aus, worüber demnächst berichtet werden wird.

Wir danken der Firma *Firmenich & Co.* in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

Acyloinkondensation von Undecylensäure-methylester.

Der verwendete Undecylensäure-methylester destillierte bei 122—123,5<sup>0</sup> (12 mm).

$$d_4^{20} = 0,8826, \quad n_D^{20} = 1,4397, \quad M_D \text{ Ber. für } C_{12}H_{22}O_2 \quad [\bar{\eta}] = 58,80, \quad \text{Gef.} = 59,18$$

Die Kondensation wurde im wesentlichen nach den Angaben von *Hansley*<sup>4)</sup> durchgeführt, die sich gut bewährten. Sehr wichtig ist intensives Rühren, das durch Verwendung eines hoctourigen Rührwerkes (ca. 1500 Umdr./Min) erreicht wurde.

Nach der Entfernung der alkalilöslichen Reaktionsprodukte und dem Abblasen des Xylols mit Wasserdampf<sup>5)</sup> wurde das rohe Acyloin in Äther aufgenommen und getrocknet.

Aus 50 g Undecylensäure-methylester wurden 39 g eines schwach gelben Roh-Acyloins erhalten, das im Hochvakuum destilliert neben einem flüssigen Vor- und Nachlauf 29,3 g einer krystallisierten Fraktion vom Sdp. 170—190<sup>0</sup> (0,15 mm) ergab.

<sup>1)</sup> Über ähnliche Beobachtungen in der Triterpen-Reihe vgl. *Ruzicka, Giacomello und Grob*, *Helv.* **21**, 84 (1938).

<sup>2)</sup> *W. Widmer*, Diss. ETH. Zürich, 1942.

<sup>3)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>4)</sup> *Am. Soc.* **57**, 2303 (1935).

<sup>5)</sup> Bis zu diesem Punkte wurden die Angaben von *Hansley* ziemlich genau befolgt. Über Einzelheiten vgl. die Diss. von *W. Widmer*, Zürich, ETH. 1942.

Diese Fraktion erwies sich im wesentlichen als ein Gemisch von Acyloin und Diketon und konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol in ihre Komponenten zerlegt werden. Das Diketón, als schwerer löslicher Anteil, reicherte sich in den ersten Fraktionen an.

Dokosadien-(1,21)-on-(11)-ol-(12). Durch fraktionierte Krystallisation wurden aus den leichter löslichen Anteilen 22,9 g dieser Verbindung als schwach gelbe Substanz vom Smp. 45—47° (sint. 41,5°) erhalten. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Methanol umkrystallisiert, wobei ein rein weisses Pulver mit gleichem Schmelzpunkt anfiel, das überraschenderweise mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigte.

3,554 mg Subst. gaben 10,218 mg CO<sub>2</sub> und 3,774 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{40}O_2$  Ber. C 78,51 H 11,98%  
 Gef. „ 78,46 „ 11,88%

Dokosadien-(1,21)-dion-(11,12). Als schwerer löslicher Anteil wurden 1,16 g erhalten. Dieser krystallisierte aus Methanol in grossen gelben Blättchen vom Smp. 52—53°.

3,249 mg Subst. gaben 9,408 mg CO<sub>2</sub> und 3,296 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{22}H_{38}O_2$  Ber. C 78,98 H 11,45%  
 Gef. „ 79,02 „ 11,35%

Ein in Hexan aufgenommenes Absorptionsspektrum zeigte eine ähnliche Absorptionskurve wie Diacetyl. Die Absorption begann bei etwa 4800 Å (log ε = 0) und zeigte ein breites Maximum bei 4400 Å (log ε = 1,32), welches nach einem Minimum bei 3350 Å (log ε = 0,29) in ein zweites, breites Maximum bei 2750 Å (log ε = 1,50) überging, worauf nach einem weiteren Minimum bei 2380 Å (log ε = 1,04) die Absorption stark anstieg.

Weitere, analog ausgeführte Acyloinkondensationen führten zu den gleichen Ergebnissen, d. h. im Durchschnitt wurden ca. 50% an reinem Acyloin erhalten.

Osazon. 200 mg Diketon wurden in alkoholischer Lösung mit 140 mg Phenylhydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Die gebildeten Krystalle filtrierte man ab und krystallisierte aus Alkohol um, wobei gelbe Nadeln vom Smp. 69—70° (sint. 65°) erhalten wurden.

3,508 mg Subst. gaben 10,190 mg CO<sub>2</sub> und 3,038 mg H<sub>2</sub>O  
 2,470 mg Subst. gaben 0,243 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 721 mm)  
 $C_{34}H_{50}N_4$  Ber. C 79,32 H 9,79 N 10,88%  
 Gef. „ 79,27 „ 9,69 „ 10,91%

Das gleiche Osazon wurde auch bei der Behandlung des Acyloins mit Phenylhydrazin erhalten.

Di-semicarbazon. Nadeln aus Eisessig, Smp. 236—238° (unter Zersetzung).

2,312 mg Subst. gaben 0,402 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 725 mm)  
 $C_{24}H_{44}O_2N_6$  Ber. N 18,73 Gef. N 19,32%

Verschiedene Versuche zur Darstellung eines Chinoxalins führten nur zu flüssigen Produkten.

Spaltung des Diketons mit Wasserstoffperoxyd und Alkali. 200 mg Diketon, gelöst in 10 cm<sup>3</sup> Alkohol, wurden mit 0,14 cm<sup>3</sup> 30-proz. Perhydrol versetzt und 0,1-n. methanolische Kalilauge bis zur bleibenden Rötung von Phenolphthalein zugegeben.

200 mg Diketon verbrauchten 11,38 cm<sup>3</sup> 0,1-n. methanol. KOH  
 $C_{22}H_{38}O_2$  Ber. Äqu.-Gew. 167 Gef. Äqu.-Gew. 176

Nach der Titration wurde der Alkohol unter Zugabe von Wasser auf dem Wasserbad verjagt und die nach dem Ansäuern ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen. Durch übliche Aufarbeitung gelangte man zu 212 mg fester, krystallisierter Undecylensäure, die vor der Titration noch bei 12 mm destilliert wurde.

4,053 mg Subst. wurden mit 0,01-n. KOH konduktometrisch titriert  
Verbrauch 2,158 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> Ber. Äqu.-Gew. 184,3 Gef. Äqu.-Gew. 187,8

### Katalytische Hydrierung des Acyloins zu den gesättigten Glykolen.

300 mg Acyloin wurden in 30 cm<sup>3</sup> Feinsprit mit 80 mg *Raney*-Nickel hydriert. 2 Mol Wasserstoff wurden sehr rasch verbraucht (Hydrierung der beiden Doppelbindungen), während die Aufnahme des dritten Mols 14 Stunden dauerte. Gegen das Ende der Reduktion fiel ein Teil der gebildeten Glykole aus. Zur Aufarbeitung wurde in der Wärme vom Katalysator abfiltriert und die beiden zu erwartenden stereoisomeren Glykole — Racemat und Mesoform — durch fraktionierte Krystallisation, zuerst aus Chloroform und dann aus Alkohol, voneinander getrennt.

$\beta$ -Dokosandiol-(11, 12) ist in Chloroform schwerer löslich und wurde als weisses Pulver vom Smp. 128—129<sup>o</sup> erhalten.

3,442 mg Subst. gaben 9,736 mg CO<sub>2</sub> und 4,132 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,12 H 13,54%  
Gef. „ 77,19 „ 13,43%

$\alpha$ -Dokosandiol-(11, 12) bildet ein weisses Pulver vom Smp. 82,5—83,5<sup>o</sup>.

3,540 mg Subst. gaben 10,00 mg CO<sub>2</sub> und 4,28 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 77,12 H 13,54%  
Gef. „ 77,09 „ 13,53%

Auf gleiche Weise wurden auch 150 mg Diketon hydriert, wobei zuerst ebenfalls rascher Wasserstoffverbrauch beobachtet wurde, der gegen das Ende hin stark abnahm und nach der Aufnahme von ca. 4 Mol zum Stillstand kam. In diesem Fall wurde nur auf die hochschmelzende Form des Glykols aufgearbeitet, die denselben Schmelzpunkt wie das  $\beta$ -Glykol aus dem Acyloin hatte und mit diesem keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

### Reduktion des Acyloins mit Natrium und Alkohol.

14 g Acyloin wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung rasch zu 8,25 g Natrium zugetropft. Dann wurde kurz auf dem Wasserbad aufgeköcht und nach dem Erkalten vorsichtig 1200 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben und mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels verblieben 14 g einer festen Masse, aus der

beim fraktionierten Umkrystallisieren 7,5 g unverändertes Acyloin zurückgewonnen werden konnten. Dieses wurde nochmals auf die gleiche Weise mit 100 cm<sup>3</sup> Alkohol und 5 g Natrium reduziert. Zur Aufarbeitung wurden beide Reduktionsprodukte zusammengegeben und mit Petroläther (Sdp. 40—70°) aufgeköcht, wonach ein unlöslicher Anteil abfiltriert werden konnten.

$\beta$ -Dokosadien-(1, 21)-diol-(11, 12). Aus dem in Petroläther unlöslichen Anteil erhielt man durch Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther 2,2 g des  $\beta$ -Diols als weisses Pulver vom Smp. 114,5—115,5°.

3,341 mg Subst. gaben 9,576 mg CO<sub>2</sub> und 3,773 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 78,04	H 12,51%
Gef. „	78,22	„ 12,63%

$\alpha$ -Dokosadien-(1, 21)-diol-(11, 12). Aus den in Petroläther löslichen Anteilen der Reduktion wurde durch Einengen ein unscharf von 50—68° schmelzendes Krystallinat erhalten. Dieses wurde an Aluminiumoxyd chromatographisch aufgeteilt. Dabei wurden zwei Hauptfraktionen erhalten, von denen die erste besonders mit Hexan-Benzol (1:1), die zweite mit Benzol-Äther eluiert wurde.

Das Benzol-Äther-Eluat wurde aus tiefsiedendem Petroläther umkrystallisiert und ergab ein konstant von 62—63° (sint. 60°) schmelzendes Präparat, in welchem das  $\alpha$ -Diol vorliegt.

3,520 mg Subst. gaben 10,081 mg CO<sub>2</sub> und 3,921 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 78,04	H 12,51%
Gef. „	78,16	„ 12,46%

Dokosadien-(1, 21)-ol-(11). Die erste Fraktion des obigen Chromatogramms, die sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen liess, wurde aus Hexan erneut chromatographiert, worauf der einwertige Alkohol aus Petroläther in feinen, verfilzten Nadeln vom Smp. 54—56° erhalten wurde.

3,670 mg Subst. gaben 11,029 mg CO<sub>2</sub> und 4,276 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O	Ber. C 81,91	H 13,13%
Gef. „	82,01	„ 13,04%

Eine zweite Reduktion mit Natrium und Alkohol ergab im wesentlichen das gleiche Resultat, nur wurde etwas mehr tiefer-schmelzendes Glykol isoliert.

### Reduktion des Acyloins und des Diketons nach *Meerwein-Ponndorff*.

15 g Acyloin wurden mit 10 g frisch destilliertem Aluminiumisopropylat und 150 cm<sup>3</sup> absolutem Isopropylalkohol am Rückfluss gekocht. Von Zeit zu Zeit wurde das gebildete Aceton abdestilliert und der dabei übergegangene Isopropylalkohol durch frischen ersetzt. Um einen Anhaltspunkt über den Verlauf der Reduktion zu erhalten,

titrierte man das Aceton nach den Angaben von *Marasco*<sup>1)</sup> und *Krajcinovic*<sup>2)</sup>. Nach 5 Stunden war die Umsetzung zu ca. 60% vor-  
sichgegangen, und die Menge des sich bildenden Acetons nahm dann  
rasch ab. Auf Grund des titrierten Acetons waren nach 50 Stunden  
90% Acyloin reduziert. Nun wurde der Isopropylalkohol weitgehend  
abdestilliert. Zum Rückstand wurden 30 cm<sup>3</sup> 4-n. Schwefelsäure  
gegeben und das Glykol in der Wärme (45—50°) in Chloroform auf-  
genommen. Die Chloroformlösung wurde sodann mit warmem  
Wasser neutral gewaschen und über Nacht bei —10° stehen gelassen.  
Hierbei schied sich die Hauptmenge der hochschmelzenden Form des  
Glykols aus. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und  
der Rückstand mit siedendem Äther digeriert. So konnte als Un-  
lösliches ein weiterer Anteil des hochschmelzenden Glykols abgetrennt  
werden, das zusammen mit dem oben erhaltenen einmal aus Aceton-  
Petroläther (Sdp. 40—70°) umkrystallisiert wurde. Man erhielt auf  
diese Weise 9 g (60%)  $\beta$ -Dokosadien-(1,21)-diol-(11,12) mit einem  
Schmelzpunkt von 114—115°.

Die Mutterlauge wurde mit dem Ätherextrakt vereinigt und  
zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit Petroläther  
(Sdp. 40—70°) aufgekocht und das Unlösliche abfiltriert. Dieses be-  
stand aus einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glykol, mit einem Schmelz-  
punkt von ca. 80—90°. Aus der Petrolätherlösung krystallisierte bei  
—10° 3,25 g (21,5%)  $\alpha$ -Dokosadien-(1,21)-diol-(11,12) aus, das einen  
Schmelzpunkt von 60—62° aufwies.

Die Mischschmelzpunkte mit den beiden Glykolen, die bei der  
Reduktion mit Natrium und Alkohol erhalten worden waren, zeigten  
keine Schmelzpunktserniedrigung.

Auf gleiche Weise wurden auch 2 g Diketon reduziert, wobei nach  
der beschriebenen Aufarbeitungsmethode 1,0 g (50%)  $\beta$ - und 0,42 g  
(27%)  $\alpha$ -Glykol anfielen.

Für die weiteren Reduktionen nach *Meerwein-Ponndorf* war es  
demzufolge nicht mehr nötig, Diketon und Acyloin voneinander zu  
trennen. Die Hauptfraktion der Hochvakuumdestillation des Kon-  
densationsproduktes wurde nach einmaligem Umkrystallisieren aus  
Methanol direkt zur Reduktion verwendet.

Aceton-acetal des  $\beta$ -Glykols. In 70 cm<sup>3</sup> absolutem Aceton  
wurden 5 g hochschmelzendes Glykol suspendiert und bis zu dessen  
vollständiger Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach  
zweistündigem Stehen gab man rasch 100 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge zu

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. **18**, 701 (1926).

<sup>2)</sup> Ch. Z. **55**, 894 (1931). Das in der Vorlage aufgefangene Gemisch von Aceton  
und Isopropanol wurde mit einem Überschuss einer 0,5-n. wässrigen Hydroxylamin-  
hydrochlorid-Lösung versetzt und nach ca. 5 Minuten die freigewordene Salzsäure mit  
0,5-n. NaOH titriert. Als Indikator diente Bromphenolblau.

und nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche und Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man den Rückstand im Hochvakuum. Nach dem Abtrennen eines Vorlaufs ging die Hauptmenge bei 151—153° unter 0,03 mm Druck über. Sie erwies sich als das Aceton-acetal des  $\beta$ -Dokosadien-(1,21)-diols-(11,12), das in einer Ausbeute von 4,7 g (84 %) erhalten wurde. Mit Tetranitromethan gab das Acetal eine sehr schwache Gelbfärbung.

3,400 mg Subst. gaben 9,872 mg CO<sub>2</sub> und 3,745 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 79,30 H 12,25%  
Gef. „ 79,24 „ 12,33%

$d_4^{16} = 0,8806$ ,  $n_D^{16} = 1,4608$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{v} = 117,80$ , Gef. = 117,88

Aceton-acetal des  $\alpha$ -Glykols. Die Darstellung geschah analog wie beim  $\beta$ -Glykol. Die Ausbeute an reinem Aceton-acetal des  $\alpha$ -Dokosadien-(1,21)-diols-(11,12) betrug 81 %. Sein Siedepunkt lag bei 156—157° unter 0,07 mm Druck.

$d_4^{17} = 0,8804$ ,  $n_D^{17} = 1,4591$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>25</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{v} = 117,80$ , Gef. = 117,52

Aus den beiden Aceton-acetalen konnten durch Erhitzen mit 0,1-n. Salzsäure und Dioxan (ca. 1:1) auf dem Wasserbad die beiden Glykole quantitativ zurückgewonnen werden.

Diacetat des  $\beta$ -Glykols. Zu dessen Darstellung wurden 10 g hochschmelzendes Glykol mit 50 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid über Nacht am Rückfluss gekocht und nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anhydrids der ölige Rückstand im *Hickman*-Kolben<sup>1)</sup> bei 0,02 mm und einer Heizbadtemperatur von 210° destilliert. Man erhielt 10,6 g (85 %)  $\beta$ -Diacetoxy-(11,12)-dokosadien-(1,21).

3,712 mg Subst. gaben 10,052 mg CO<sub>2</sub> und 3,628 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 73,88 H 10,97%  
Gef. „ 73,90 „ 10,94%

$d_4^{17} = 0,9219$ ,  $n_D^{17} = 1,4578$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>  $\bar{v} = 124,64$ , Gef. = 124,98

Bei weiteren Ansätzen, die in Mengen von 2—80 g gemacht wurden, erhielt man das reine Diacetat in Ausbeuten von 84—92 %.

Diacetat des  $\alpha$ -Glykols. 30 g des Glykols wurden nach der eben beschriebenen Art acetyliert und aufgearbeitet, wobei das  $\alpha$ -Diacetoxy-(11,12)-dokosadien-(1,21) in einer Ausbeute von 30,2 g (81 %) anfiel.

3,583 mg Subst. gaben 9,708 mg CO<sub>2</sub> und 3,555 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 73,88 H 10,97%  
Gef. „ 73,94 „ 11,10%

$d_4^{15} = 0,9241$ ,  $n_D^{15} = 1,4584$ ,  $M_D$  Ber. für C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>  $\bar{v} = 124,64$ , Gef. = 124,85

<sup>1)</sup> Die Destillationen wurden in einem modifizierten, der Fig. 4 (Am. Soc. 52, 4714 (1930)) nachgebildeten Kolben (ohne seitlichen Manometeransatz) vorgenommen.

Ozonisation des  $\beta$ -Dokosadien-diol-diacetats.

Die Ozonisation wurde im wesentlichen nach den Angaben von *Rieche*<sup>1)</sup> vorgenommen.

10 g  $\beta$ -Diacetoxy-(11,12)-dokosadien-(1,21) wurden in 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Zugabe von 15 cm<sup>3</sup> Eisessig und 25 cm<sup>3</sup> Wasser auf dem kochenden Wasserbad mit einem 2,5-proz. Ozonstrom behandelt. Das Ende der Ozonisation wurde durch Prüfen einer Probe mit Brom-Eisessiglösung bestimmt. Nach einer Ozonisationsdauer von 4½ Stunden wurde kein Brom mehr aufgenommen. Von diesem Zeitpunkt an wurde noch eine halbe Stunde lang Ozon durchgeleitet und dann der Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad verjagt. Zum essigsäuren Rückstand gab man 200 cm<sup>3</sup> Wasser und nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf. Nach dem Waschen des Ätherauszuges mit Wasser und dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 150 cm<sup>3</sup> Eisessig aufgenommen und bei 60° mit einer wässrigen 4,5-proz. Kaliumpermanganatlösung nachoxydiert; bis zur bleibenden Rotfärbung wurden davon 60 cm<sup>3</sup> = 1,1 Atom Sauerstoff verbraucht. Nach dem Stehen über Nacht gab man 1,3 Liter Wasser zu, entfärbte durch Einleiten von Schwefeldioxyd und extrahierte mit Äther. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand kurz mit 2-n. Pottaschelösung erwärmt. Die in Alkali unlöslichen Anteile (820 mg) wurden nicht untersucht.

Die Säure wurde aus der Pottaschelösung mit Eisessig freigesetzt und in Äther gelöst; sie wurde dann bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Diazomethan versetzt. Verdampfen des Lösungsmittels ergab 10,3 g rohen, flüssigen  $\beta$ -Diacetoxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester, der im Molekulardestillations-Apparat<sup>2)</sup> bei 0,01 mm destilliert wurde. Es wurden so 6,7 g einer bei 180—200° (0,01 mm) siedenden Fraktion erhalten, die aber noch nicht einheitlich war.

Das Destillat wurde mit 0,5-n. methanolischer Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbad verseift. Nach dem Einengen der Lösung trennte man 18 mg Unverseifbares ab. Aus der Alkalilösung wurde die  $\beta$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20) bei ca. 80° mit Eisessig ausgefällt und nach dem Erkalten abfiltriert. Auf diese Weise erhielt man ein gut filtrierbares Produkt. Die Säure liess sich aus Methanol umkrystallisieren, zeigte aber immer einen unscharfen Schmelzpunkt von 129—135°.

Da auf diesem Weg keine weitere Reinigung zu erzielen war, wurde die einmal aus Methanol umkrystallisierte Rohsäure in Methanol gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung in den Dimethylester übergeführt. Der rohe, feste Dioxy-dimethylester wurde in der Sublimierpistole bei 0,01 mm Druck und einer Badtemperatur von

<sup>1)</sup> *Frdl.* **19**, 445 (1932); D.R.P. 565158.

<sup>2)</sup> *Fawcett*, *Koll. Z.* **86**, 34 (1939), Fig. 6.

ca. 220° destilliert. Aus 2,24 g Rohester erhielt man 1,73 g gelblichen Dioxy-dimethylester vom Smp. 81—86°.

$\beta$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Petroläther (Sdp. 40—70°) ergaben sich 1,38 g eines analysenreinen Präparates vom Smp. 94—95°.

3,700 mg Subst. gaben 8,886 mg CO<sub>2</sub> und 3,468 mg H<sub>2</sub>O

3,380 mg Subst. verbrauchten 4,929 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 65,63 H 10,52 2 OCH<sub>3</sub> 15,42%

Gef. „ 65,54 „ 10,49 2 „ 15,08%

$\beta$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20). Aus dem Dioxy-dimethylester konnte durch zweistündiges Verseifen mit 0,5-n. methanolischer Kalilauge die freie Säure gewonnen werden. Unverseifbares wurde nicht isoliert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol schmolz die Säure scharf bei 142,5—144°.

3,716 mg Subst. gaben 8,731 mg CO<sub>2</sub> und 3,396 mg H<sub>2</sub>O

3,363 mg Subst. wurden mit 0,01-n. KOH titriert; Verbrauch 4,427 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 64,14 H 10,23% Äqu.-Gew. 187,2

Gef. „ 64,12 „ 10,23% „ „ 188,9

#### Ozonisation des $\alpha$ -Dokosadien-diol-diacetats.

Unter Anwendung obiger Vorschrift wurden 10 g  $\alpha$ -Glykol-diacetat ozonisiert. Die Nachoxydation verbrauchte 55 cm<sup>3</sup> 4,5-proz. Permanganatlösung (= 1,1 Atom Sauerstoff). Nach der Hochvakuumdestillation wurden 8,3 g roher Diacetoxy-dimethylester erhalten. Diese wurden verseift und die Dioxy-dicarbonensäure nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol mit Diazomethan verestert, wobei 5,03 g roher  $\alpha$ -Dioxy-dimethylester erhalten wurde.

$\alpha$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester. Nach der Hochvakuumdestillation krystallisierte man dreimal aus Aceton-Petroläther (Sdp. 40—70°) um und erhielt 2,44 g (25,4%) Dimethylester vom Smp. 69—71,5°.

3,750 mg Subst. gaben 9,002 mg CO<sub>2</sub> und 3,546 mg H<sub>2</sub>O

4,848 mg Subst. verbrauchten 7,211 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 65,63 H 10,52 2 OCH<sub>3</sub> 15,42%

Gef. „ 65,51 „ 10,58 2 „ 15,38%

$\alpha$ -Dioxy-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20). Durch Verseifung des Dimethylesters wurde nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Aceton die freie Säure vom Smp. 119—123° (sint. 110°) erhalten.

3,620 mg Subst. gaben 8,518 mg CO<sub>2</sub> und 3,310 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 64,14 H 10,23%

Gef. „ 64,21 „ 10,25%

Für die Ausarbeitung der obigen Ozonisierungsvorschrift war eine grosse Anzahl von Versuchen nötig<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für Einzelheiten sei auf die Diss. von W. Widmer, ETH. Zürich 1942, verwiesen.

Die stereoisomeren Dibrom-(10,11)-eikosan-disäuren-(1,20).

4 g  $\beta$ -Dioxy-dicarbon-säure wurden in 50 cm<sup>3</sup> 33-proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig gelöst und im Bombenrohr 4 Stunden auf 100° gehalten. Nach Stehenlassen über Nacht bei -10° schied sich das feste Dibromid ab, das abfiltriert und mit wenig Eisessig und Wasser nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über festem Kaliumhydroxyd wurden 3,5 g braune Dibrom-dicarbon-säure vom Smp. 78—82° erhalten. Versuche, dieselbe durch Umkrystallisieren zu reinigen, zeigten äusserst ungünstige Resultate.

Die rohe Dibromsäure wurde deshalb in Äther mit Diazomethan verestert. Der Methylester wurde in 50 cm<sup>3</sup> Petroläther (Sdp. 40—70°) gelöst und über Aluminiumoxyd (*Brockmann*) chromatographiert. Nach dem Abtrennen eines Vorlaufs von 300 mg wurde der Dibromester als farblose Flüssigkeit erhalten. Er bildete stark unterkühlte Schmelzen, die erst nach längerem Stehen zu rosettenförmigen Gebilden erstarrten.

$\beta$ -Dibrom-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurden 2,61 g analysenreine Substanz vom Smp. 35—36° erhalten, die in schönen Prismen anfiel.

9,277 mg Subst. gaben 6,514 mg AgBr  
 $C_{22}H_{40}O_4Br_2$  Ber. Br 30,25 Gef. Br 29,88%

$\alpha$ -Dibrom-(10,11)-eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester. 2 g  $\alpha$ -Dioxy-dicarbon-säure wurden in der eben beschriebenen Weise mit Bromwasserstoff in Eisessig bei 100° bromiert. Die analoge Aufarbeitung führte zu total 2,07 g roher, brauner Dibrom-dicarbon-säure vom Smp. 98—100° (sint. 81°). Die Chromatographie des Dimethylesters ergab nach dem Umkrystallisieren der Hauptfraktion aus Petroläther (Sdp. 40—70°) 1,12 g Dimethylester vom Smp. 57,5 bis 58,5° (sint. 55°). Prismen aus Petroläther oder Methanol.

9,120 mg Subst. gaben 6,490 mg AgBr  
 $C_{22}H_{40}O_4Br$  Ber. Br 30,25 Gef. Br 30,28%

Die stereoisomeren Eikosen-(10)-disäuren-(1,20).

$\beta$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20)-dimethylester. 2 g  $\beta$ -Dibrom-dicarbon-säure-dimethylester wurden mit 4 g Natriumjodid und 2 g gereinigtem Zinkstaub in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Aceton 4 Stunden gekocht. Nach dem Verjagen des Acetons versetzte man mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser, das 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure enthielt und nahm in Äther auf. Die auf übliche Weise aufgearbeitete Ätherlösung wurde mit Diazomethan nachmethyliert. Der rohe Diester wurde im Molekular Kolben destilliert (Sdp. 200°, 0,05 mm).

Die Umkrystallisation des Destillats aus Methanol führte zu 1,02 g glänzenden Blättchen vom Smp. 30,5—31,5°. Probe mit Tetranitromethan positiv.

3,675 mg Subst. gaben 9,658 mg CO<sub>2</sub> und 3,561 mg H<sub>2</sub>O

4,014 mg Subst. verbrauchten 6,550 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,69 H 10,94 2 OCH<sub>3</sub> 16,84%

Gef. „ 71,72 „ 10,85 2 „ 16,87%

$\beta$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20). Durch zweistündiges Kochen des Esters mit 0,5-n. methanolischer Kalilauge gelangte man zur freien Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther (Sdp. 40—70°), sowie Essigester-Petroläther einen Smp. von 80—81° aufwies. Die Säure gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung, entfärbte aber eine Brom-Eisessiglösung.

3,746 mg Subst. gaben 9,712 mg CO<sub>2</sub> und 3,671 mg H<sub>2</sub>O

7,197 mg Subst. wurden mit 0,01-n. alkohol. Kalilauge titriert; Verbrauch 4,304 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,55 H 10,66% Äqu.-Gew. 170,2

Gef. „ 70,75 „ 10,97% „ „ 167,2

$\alpha$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20)-dimethylester. 800 mg  $\alpha$ -Dibrom-dicarbonsäure-dimethylester wurden auf die oben beschriebene Art in den ungesättigten Dicarbonsäure-ester übergeführt. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurden 390 mg des Esters vom Smp. 42,5—44,5° in Form glänzender Blättchen erhalten. Probe mit Tetranitromethan positiv.

3,732 mg Subst. gaben 9,768 mg CO<sub>2</sub> und 3,678 mg H<sub>2</sub>O

4,418 mg Subst. verbrauchten 7,267 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,69 H 10,94 2 OCH<sub>3</sub> 16,84%

Gef. „ 71,43 „ 11,03 2 „ 17,01%

$\alpha$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Essigester bildete die Säure feine Nadeln vom Smp. 112,5—113,5°.

3,742 mg Subst. gaben 9,650 mg CO<sub>2</sub> und 3,590 mg H<sub>2</sub>O

7,727 mg Subst. wurden mit 0,01-n. alkohol. Kalilauge titriert. Verbrauch 4,596 cm<sup>3</sup> 0,01-n. KOH

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,55 H 10,66% Äqu.-Gew. 170,2

Gef. „ 70,38 „ 10,74% „ „ 168,1

Hydrierung des  $\beta$ -Eikosen-disäure-dimethylesters. 171,3 mg Ester wurden in 30 cm<sup>3</sup> Feinsprit gelöst und mit 80 mg *Raney*-Nickel als Katalysator hydriert. Nach einer Stunde war zirka 1 Mol Wasserstoff verbraucht, und die Hydrierung kam zum Stillstand. Hierauf filtrierte man vom Katalysator ab und verseifte den nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand. Die nach üblicher Aufarbeitung angefallene Rohsäure ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol die Eikosan-disäure-(1,20) mit

dem Smp. 125—126,5°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch hergestellter Eikosan-disäure<sup>1)</sup> vom Smp. 124—125° gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,612 mg Subst. gaben 9,296 mg CO<sub>2</sub> und 3,581 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,13 H 11,18%  
 Gef. „ 70,23 „ 11,09%

Die Veresterung mit Diazomethan führte zum Eikosan-disäure-(1,20)-dimethylester vom Smp. 65—66,5°. *Shiina*<sup>2)</sup> gibt für diesen Ester einen Schmelzpunkt von 65,2—65,4° an.

3,756 mg Subst. gaben 9,814 mg CO<sub>2</sub> und 3,839 mg H<sub>2</sub>O  
 4,120 mg Subst. verbrauchten 6,693 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 71,30 H 11,42 2 OCH<sub>3</sub> 16,74%  
 Gef. „ 71,31 „ 11,44 2 „ 16,80%

Ozonisation der  $\beta$ -Eikosen-(10)-disäure-(1,20). 380 mg er ungesättigten Dicarbonsäure wurden nach dem Verfahren von *Rieche*<sup>3)</sup> in 10 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff mit 1 cm<sup>3</sup> Eisessig und 2 cm<sup>3</sup> Wasser während 1 Stunde heiss ozonisiert (8,5 L/Std.; 2,1-proz.). Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs gab man 20 cm<sup>3</sup> Wasser zu und nahm die Substanz in Äther auf. Durch Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Ansäuern dieser Lösung konnte nach üblicher Aufarbeitung 370 mg Rohsäure vom Smp. 129 bis 130° (sint. 125°) isoliert werden, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 130—132° (sint. 127°) schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Sebacinsäure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung *Hs. Gubser*) ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
 Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> *Ruzicka, Stoll und Schinz*, Helv. 11, 1179 (1928).

<sup>2)</sup> C. 1938, I, 575.

<sup>3)</sup> Frdl. 19, 445 (1932); D.R.P. 565 158.