

Durch 2 Min. langes Kochen von VII mit verd. Salzsäure (1:2) entsteht 2-Hydroxy-thiazolo[5.4-b]chinolin (I) vom Schmp. 278–279° (aus Äthanol).

b) 0.1 g *Ag-Salz* der Verbindung I wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. mit 2 ccm *Methyljodid* in 5 ccm Methanol gekocht. Die warme Lösung wird filtriert, mit ungefähr 20 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Abscheidung von VII konzentriert. Man läßt erkalten, filtriert und kristallisiert aus wäßr. Methanol um. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 103°. Die Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit nach a) dargestelltem VII zeigt keine Depression.

2-Mercapto-3-amino-chinolin (X): 0.1 g VII wird mit 1 ccm Methanol befeuchtet und dann mit 4 ccm 2 n NaOH bis zur völligen Auflösung gekocht. Nach dem Erkalten fällt man mit verd. Essigsäure. Gelber Niederschlag vom Schmp. 217° (aus Äthanol). Ausb. 75% d. Th.

N-Äthyl-2-oxo-thiazolino[4.5-b]chinolin (XII): Von 0.5 g II und *Diäthylsulfat* oder *Diazoäthan* ausgehend, verfährt man wie im Falle der Verbindung IV (c und d) und erhält XII in weißen Kristallen vom Schmp. 98° (aus Methanol).

$C_{12}H_{10}N_2OS$ (230.3) Ber. N 12.16 Gef. N 12.23

N-Äthyl-2-oxo-thiazolino[5.4-b]chinolin (XI): 0.2 g I werden mit *Diazoäthan* wie im Falle der Verbindung III (c) behandelt. Schmp. 103° (aus Eisessig). Ausb. 0.1 g.

$C_{12}H_{10}N_2OS$ (230.3) Ber. N 12.16 Gef. N 12.28

HANS PAUL KAUFMANN, GERHARD HINTZE und INGRID ROSE

Die Synthese langkettiger Fettsäuren, III¹⁾

Verzweigtkettige Ketosäuren*)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

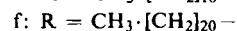
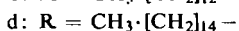
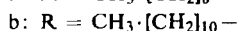
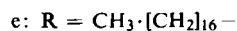
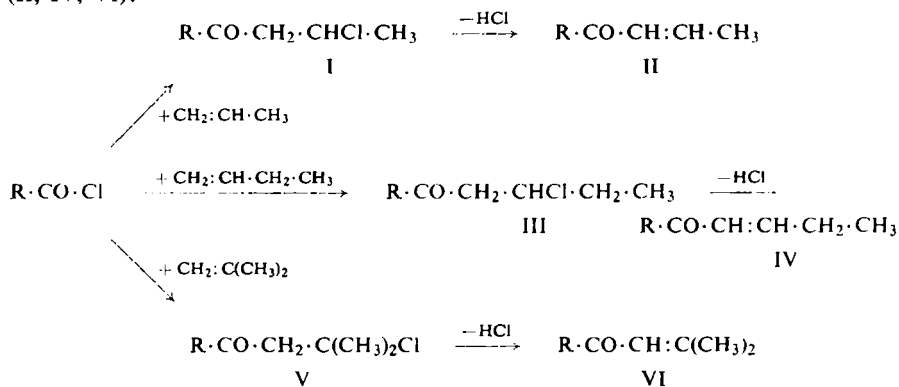
Zur Darstellung verzweigtkettiger Fettsäuren lagert man Säurechloride an höhere Olefine an. Aus den so gebildeten β -Chlor-alkyl-ketonen werden über die β -Cyan-alkyl-ketone die α -verzweigten γ -Ketosäuren gewonnen. Durch Reduktion erhält man die α -alkylsubstituierten Fettsäuren.

Während die Addition von Fettsäurechloriden an Äthylen die Synthese hochmolekularer geradkettiger Fettsäuren ermöglicht¹⁾, erhält man mit den höheren Olefinen, z.B. Propylen, α -Butylen und Isobutylen, in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem gleichen Weg *verzweigtkettige Säuren*. Auch bei diesen Reaktionen können Nebenprodukte entstehen, so aus den zunächst gebildeten β -Chlor-alkyl-

*) Studien auf dem Fettgebiet, 229. Mitteil.; 228. Mitteil.: H. P. KAUFMANN und G. WALTHER, *Fette Seifen einschl. Anstrichmittel*, im Druck.

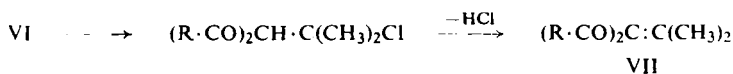
¹⁾ II. Mitteil.: H. P. KAUFMANN und W. STAMM, *Chem. Ber.* **91**, 2121 [1958], dort auch Literaturzusammenstellung.

ketonen (I, III, V) durch Halogenwasserstoff-Abspaltung die Alkyl-alkenyl-ketone (II, IV, VI):

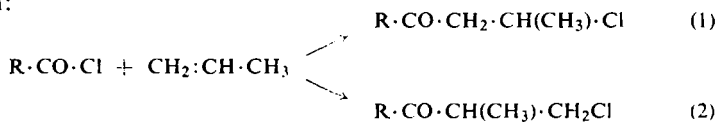


Verwendet man Zinn(IV)-chlorid oder Eisen(III)-chlorid und vermeidet eine Erwärmung des Reaktionsgemisches, so lassen sich Polymerisationen, auch der Olefine, weitgehend vermeiden. Zur präparativen Herstellung von II, IV und VI spaltet man den Halogenwasserstoff zweckmäßig an einer Aluminiumoxyd-Säule ab.

Als Nebenprodukte traten weiterhin *Diketone* auf, entstanden durch nochmalige Säurechlorid-Addition an die ungesättigten Ketone, worauf wiederum leicht Halogenwasserstoff abgespalten wird, wie am Beispiel des Isobutylen-Derivates VI formuliert werden soll. Die Verbindungen VII sind gut kristallisiert.

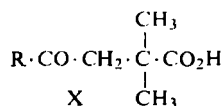
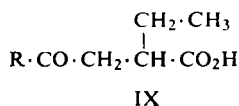
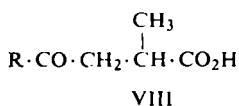


Bei der Addition der Säurechloride an die Olefine können isomere β -Chlorketone entstehen:

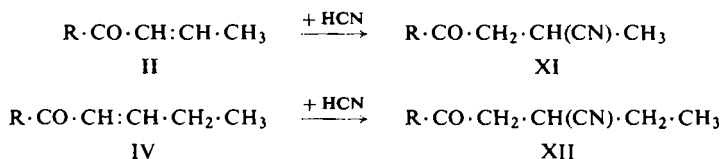


Daß sich gemäß der MARKOWNIKOFFSchen Regel ganz überwiegend Ketone der Struktur (1) bilden, wurde durch das IR-Spektrum am Beispiel der über die Chlorketone gewonnenen α -Methyl- γ -keto-fettsäuren bewiesen.

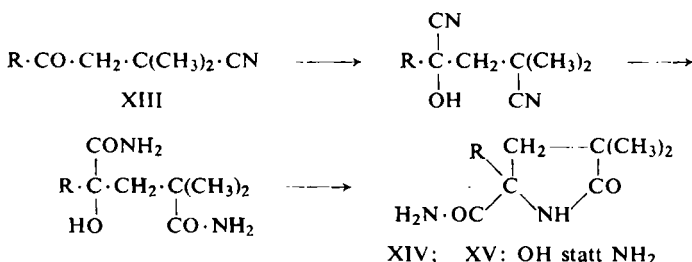
Bei vorsichtiger Arbeitsweise lassen sich die Halogenketone mit Kaliumcyanid in die β -Cyan-alkyl-ketone überführen, die ihrerseits glatt zu den α -substituierten γ -Ketosäuren VIII, IX, X verseift werden können.



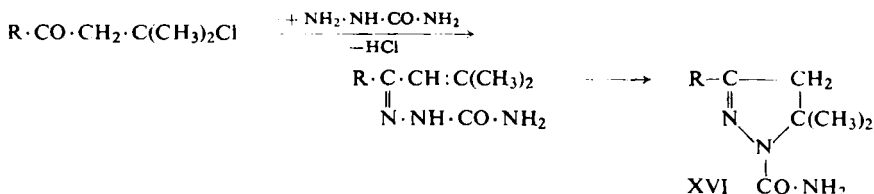
Die Cyanketone entstehen auch bei Addition von Cyanwasserstoff an die ungesättigten Ketone, z. B.



Sie kondensieren beim Kochen in stark alkalischer Lösung zu stickstoffhaltigen Verbindungen verschiedener Konstitution. Über das instabile Cyanhydrin von XIII bildet sich unter Verseifung das Lactam-amid (XIV), das ein Pyrrolidon ist²⁾. Aus XIV lassen sich die entsprechenden Pyrrolidoncarbonsäuren erhalten (XV).



Beim Versuch, aus den β -Chlorketonen die entsprechenden Semicarbazone darzustellen, wurden chlorfreie, durch Säuren nicht hydrolysierbare Verbindungen erhalten. Durch Ringschluß bildeten sich Pyrazolin-Derivate (XVI)³⁾.



Die beschriebenen Ketosäuren werden nach WOLFF-KISHNER zu den verzweigten Fettsäuren reduziert, so z. B. VIII d zu der α -Methyl- und IX d zu der α -Äthyl-nonadecansäure.

²⁾ A. PINNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 577 [1882]; O. KUHLING, ebenda **22**, 2364 [1889].

³⁾ E. FISCHER und O. KNOEVENAGEL, Liebigs Ann. Chem. **239**, 194 [1887]; M. SCHOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 610 [1896]; C. HARRIES, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1338 [1899]; C. HARRIES, Liebigs Ann. Chem. **330**, 209 [1904]; J. COLONGE und K. MOSTAFAVI, Bull. Soc. chim. France [5] **6**, 335 [1939].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Heptadecyl-[\beta-chlor-propyl]-keton (Ie): In eine Lösung von 0.3 Mol *Stearinsäurechlorid* in 300 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff wird bei -10° über 3 Stdn. trockenes *Propylen* eingeleitet und innerhalb einer Stde. 0.3 Mol gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid anteilweise zugegeben. Dann gießt man unter ständigem Rühren auf feingestoßenes, mit Salzsäure durchtränktes Eis, nimmt in Äther auf, wäscht mit dest. Wasser neutral und trocknet die Äther-Lösung über geglühtem Natriumsulfat. Nach Abdunsten des Äthers i. Vak. blieb ein blaßgelbes kristallines Produkt zurück, dessen Chlorgehalt von 7.4% Cl 72% Chlorketon entspricht. Für weitere Umsetzungen ist eine Reinigung nicht erforderlich.

Reines Chlorketon erhielt man in der Weise, daß in die absol. ätherische Lösung eines säurefreien Reaktionsproduktes bei 0° bis zur Sättigung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach Abdestillieren der äther. Salzsäure bei Raumtemperatur i. Vak. fiel *Ie* in glänzenden Blättchen an: Schmp. 40° . Ausb. 98% d. Th.

$C_{21}H_{41}ClO$ (345.0) Ber. Cl 10.28 Gef. Cl 10.27

Heptadecyl-[\beta-chlor-butyl]-keton (IIIe): Zu 72 g *Stearinsäurechlorid* in 200 ccm absol. Tetrachlorkohlenstoff fügt man bei 0° unter gleichzeitigem Durchleiten von trockenem *n-Butylen* und kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stdn. nach und nach 36 g fein pulverisiertes, wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu. Anschließend wird hydrolysiert und aufgearbeitet wie bei *Ie*. Der Chlorgehalt des Rohproduktes betrug 9.2% Cl, entspr. 90.5% Chlorketon. Ein Teil wurde aus Äthanol und tiefsiedendem Petroläther umkristallisiert: Schmp. 39° .

$C_{22}H_{43}ClO$ (359.0) Ber. C 73.64 H 12.07 Cl 9.91 Gef. C 73.62 H 12.26 Cl 9.83

Als Nebenprodukte der Anlagerung der entsprechenden Säurechloride an Isobutylen ließen sich aus der Reaktionsmasse durch Umkristallisieren aus Hexan isolieren:

13-Isopropyliden-pentacosandion-(12.14) (VIIb): Schmp. 66° , Ausb. 8% d. Th.

$C_{28}H_{52}O_2$ (420.6) Ber. C 79.93 H 12.55

Gef. C 79.61 H 12.54 Mol.-Gew. 428 (BECKMANN)

15-Isopropyliden-nonacosandion-(14.16) (VIIc): Schmp. 73° , Ausb. 8% d. Th.

$C_{32}H_{60}O_2$ (476.8) Ber. C 80.75 H 12.68 Gef. C 80.52 H 12.68

17-Isopropyliden-tritriacontandion-(16.18) (VIId): Schmp. 81° , Ausb. 15% d. Th.

$C_{36}H_{68}O_2$ (532.0) Ber. C 81.20 H 12.85

Gef. C 80.92 H 12.71 Mol.-Gew. 509 (RAST)

19-Isopropyliden-heptatriacontandion-(18.20) (VIIe): Schmp. 86° , Ausb. 10% d. Th.

$C_{40}H_{76}O_2$ (588.9) Ber. C 81.69 H 13.25

Gef. C 81.17 H 12.87 Mol.-Gew. 595 (RAST)

Undecyl-[\beta-chlor-isobutyl]-keton (Vb): 5 g Zinn(IV)-chlorid läßt man langsam unter Kühlung zu 64 g *Laurinsäurechlorid* in 50 ccm absol. Hexan tropfen und leitet gleichzeitig über 4 Stdn. *Isobutylen* hindurch, läßt noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln stehen und hydrolysiert durch Eingießen in ein Eis/Salzsäure-Gemisch. Nach Aufarbeitung wie bei *IIIe* gewinnt man aus dem Rohprodukt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung durch Destillation *Vb* als stechend riechende, farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} $134-139^\circ$, Ausb. 38% d. Th.

$C_{16}H_{31}ClO$ (274.9) Ber. C 69.79 H 11.37 Cl 12.91 Gef. C 69.52 H 11.45 Cl 12.63

*) Schmp. unkorrigiert.

Tridecyl-butenyl-keton (IVc): Eine Lösung von 5 g rohem *Tridecyl-[β-chlor-butyl]-keton* (IIIc) in 50 ccm Benzol läßt man durch eine 30 cm lange Säule, gefüllt mit 150 g Aluminiumoxyd (standardisiert nach BROCKMANN) laufen. Nach Eluieren mit Benzol und Vak.-Destillation erhält man neben einem erheblichen Rückstand ein bei 175–180°/4 Torr übergehendes Öl, welches bald erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus tiefsiedendem Petroläther schuppige Kristalle vom Schmp. 57° liefert; Ausb. 12% d. Th.

$C_{18}H_{34}O$ (266.4) Ber. C 81.12 H 12.85 JZ 95 Gef. C 80.87 H 12.69 JZ 94

In ähnlicher Weise ließen sich darstellen: Aus Heptadecyl-[β-chlor-butyl]-keton (IIIf) das *Heptadecyl-butenyl-keton (IVe)*: Schmp. 67°, Ausb. 18% d. Th.

$C_{22}H_{42}O$ (323.4) Ber. C 81.71 H 13.01 JZ 78 Gef. C 81.53 H 13.17 JZ 77

Aus Nonyl-[β-chlor-isobutyl]-keton (Va), Sdp.₃ 135–138°, das *Nonyl-[β,β-dimethyl-vinyl]-keton (VIa)*: Sdp.₃ 127–130°. Ausb. 25% d. Th.

$C_{14}H_{26}O$ (210.3) Ber. C 80.20 H 12.46 JZ 119 Gef. C 80.01 H 12.29 JZ 117

Aus Vb das *Undecyl-[β,β-dimethyl-vinyl]-keton (VIb)*: Sdp._{0.2} 124–127°. Ausb. 29% d. Th.

$C_{16}H_{30}O$ (238.4) Ber. C 80.69 H 12.68 JZ 106 Gef. C 80.48 H 12.55 JZ 105

α-Äthyl-γ-oxo-nonadecansäure (IXd): 25 g rohes *Pentadecyl-[β-chlor-butyl]-keton* (IIId) erhitzt man mit 500 ccm Aceton und 25 g Natriumjodid 4 Stdn. unter Rückfluß, nimmt nach Verjagen des Lösungsmittels mit Äther auf, wäscht mit dest. Wasser und dampft die Ätherschicht i. Vak. ein. Das rohe Jodketon löst man alsbald in 400 ccm Methanol und erhitzt mit 16 g *Kaliumcyanid* 22 Stdn. am Rückflußkühler. Der Alkohol wird weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Äther und Wasser durchgeschüttelt und die Ätherlösung zur Trockne eingengt. Man nimmt das rohe Cyanketon (XIId) in 160 ccm 96-proz. Äthanol auf, verseift nach Zugabe von 5 g Kaliumhydroxyd 7 Stdn. unter Rückfluß, dampft das Äthanol ab und löst die Seife in warmem Wasser. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure scheidet sich die Ketosäure ab. Sie wird in Äther aufgenommen und mit dest. Wasser gewaschen. Durch Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man nach Umkristallisation aus Hexan *IXd* in farblosen, schuppigen Kristallen vom Schmp. 78°, Ausb. 24% d. Th., bezogen auf III d.

$C_{21}H_{40}O_3$ (340.5) Ber. C 74.25 H 11.84 SZ 165 Gef. C 74.19 H 11.95 SZ 165

In ähnlicher Weise wurde über IIIe und XIIf die *α-Äthyl-γ-oxo-heneicosansäure (IXe)* vom Schmp. 84° gewonnen, Ausb. 28% d. Th., bezogen auf IIIe.

$C_{23}H_{44}O_3$ (368.5) Ber. C 74.92 H 11.98 SZ 152 Gef. C 74.85 H 11.89 SZ 151

α-Methyl-γ-oxo-nonadecansäure-nitril (XIId): 0.1 Mol *Pentadecyl-propenyl-keton* (IIId), in Äthanol gelöst, erwärmt man nach Zugabe von 0.1 Mol Eisessig auf etwa 50° und läßt unter Rühren innerhalb von 30 Min. die Lösung von 0.2 Mol *Kaliumcyanid* in wenig Wasser zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterem Rühren noch 2 Stdn. auf 50° gehalten. Beim Abkühlen scheidet sich eine weiße kristalline Masse ab, die abgesaugt und sorgfältig salzfrei gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man große weiße Blättchen, Ausb. 82% d. Th., Schmp. 48°.

$C_{20}H_{37}NO$ (307.5) Ber. C 78.11 H 12.12 N 4.55 Gef. C 78.76 H 12.40 N 4.77

Nach der gleichen Methode erhält man aus Heptadecyl-propenyl-keton (IIe) das *α-Methyl-γ-oxo-heneicosansäure-nitril (XIe)* vom Schmp. 54°, Ausb. 79% d. Th.

$C_{22}H_{41}NO$ (335.5) Ber. C 78.84 H 12.31 N 4.17 Gef. C 78.74 H 12.50 N 4.33

Die Ketosäuren werden in üblicher Weise aus den Nitrilen durch Verseifung gewonnen:

α-Methyl-γ-oxo-nonadecansäure (VIII d), Schmp. 86°, Ausb. 73% d. Th.

$C_{20}H_{38}O_3$ (326.5) Ber. C 73.57 H 11.73 Gef. C 73.66 H 11.83

α-Methyl-γ-oxo-heneicosansäure (VIII e), Schmp. 91°, Ausb. 68% d. Th.

$C_{22}H_{42}O_3$ (354.5) Ber. C 74.52 H 11.97 Gef. C 74.62 H 11.89

α-Methyl-γ-oxo-heneicosansäure-2.4-dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 113° (aus Äthanol), Ausb. 87% d. Th.

$C_{28}H_{46}N_4O_6$ (534.7) Ber. C 62.89 H 8.67 Gef. C 62.56 H 8.43

Undecyl-[β-cyan-isobutyl]-keton (XIII b): Zu 0.1 Mol *Undecyl-[β-chlor-isobutyl]-keton* (Vb) in Äthanol gibt man eine Lösung von 0.2 Mol *Kaliumcyanid* in wenig Wasser, erhitzt kurz zum Sieden und hält unter Rühren noch 4 Stdn. bei 35°. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen, dampft den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit Äther und Wasser. Nach der üblichen Aufarbeitung fällt XIII b in breiten Spießen vom Schmp. 36° an. Ausb. 94% d. Th.

$C_{17}H_{31}NO$ (265.4) Ber. C 76.92 H 11.77 N 5.28 Gef. C 77.20 H 11.97 N 5.54

Auf gleichem Wege wurden dargestellt:

Aus Ve das *Heptadecyl-[β-cyan-isobutyl]-keton* (XIII e): Schmp. 58°, Ausb. 60% d. Th.

$C_{23}H_{43}NO$ (349.6) Ber. C 79.20 H 12.41 N 4.02 Gef. C 79.43 H 12.30 N 4.25

Aus Vf das *Heneicosyl-[β-cyan-isobutyl]-keton* (XIII f): Schmp. 70°, Ausb. 46% d. Th.

$C_{27}H_{51}NO$ (405.7) Ber. C 80.12 H 12.68 N 3.45 Gef. C 79.88 H 12.59 N 3.71

Durch Verseifung der Cyanketone entstanden:

α,α-Dimethyl-γ-oxo-tridecansäure (Xa) vom Schmp. 66°, Ausb. 67% d. Th.

$C_{15}H_{28}O_3$ (256.4) Ber. C 70.27 H 11.02 SZ 219 Gef. C 70.08 H 11.08 SZ 218

α,α-Dimethyl-γ-oxo-pentadecansäure (Xb) vom Schmp. 74°, Ausb. 98% d. Th.

$C_{17}H_{32}O_3$ (284.4) Ber. C 71.79 H 11.87 SZ 197 Gef. C 71.93 H 11.61 SZ 197

α,α-Dimethyl-γ-oxo-heptadecansäure (Xc), Schmp. 79°, Ausb. 58% d. Th.

$C_{19}H_{36}O_3$ (312.5) Ber. C 73.03 H 11.62 SZ 179 Gef. C 72.95 H 11.48 SZ 177

α,α-Dimethyl-γ-oxo-heneicosansäure (Xe), Schmp. 87°, Ausb. 52% d. Th.

$C_{23}H_{44}O_3$ (368.6) Ber. C 75.08 H 12.02 SZ 152 Gef. C 74.92 H 11.89 SZ 151

Löst man 0.1 Mol *Undecyl-[β-chlor-isobutyl]-keton* (Vb) in Äthanol, gibt 0.3 Mol *Kaliumcyanid* in wenig Wasser gelöst hinzu und kocht 10 Stdn. unter Rückfluß, so bildet sich nicht das Cyanketon XIII b, sondern 4.4-Dimethyl-2-undecyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (XIV b), Schmp. 124–126°. Dieses wird durch 85-proz. H_3PO_4 in essigsaurer Lösung zu 4.4-Dimethyl-2-undecyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (XV b), Schmp. 93°, verseift. Ausb. 60% d. Th.

$C_{18}H_{33}NO_3$ (311.4) Ber. C 69.41 H 10.68 N 4.50 SZ 180.8

Gef. C 69.53 H 10.41 N 4.52 SZ 181.5

4.4-Dimethyl-2-tridecyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2)-amid (XIV c), Schmp. 117°, Ausb. 32% d. Th.

$C_{20}H_{38}N_2O_2$ (338.5) Ber. C 71.00 H 11.31 N 8.28

Gef. C 71.24 H 11.46 N 8.17 Mol.-Gew. 309 (RAST)

4.4-Dimethyl-2-tridecyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) (XV c), Schmp. 92°, Ausb. 81% d. Th.

$C_{20}H_{37}NO_3$ (339.6) Ber. C 70.72 H 11.01 N 4.12 SZ 165

Gef. C 70.44 H 11.02 N 3.88 SZ 163

1-Aminoformyl-3-undecyl-5,5-dimethyl-pyrazolin (XVIb): Bei Einwirkung von *Semicarbazid-hydrochlorid* in acetatgepufferter, äthanolischer Lösung auf *Vb* entsteht die chlorfreie krist. Verbindung *XVIb* vom Schmp. 80°, Ausb. 35% d. Th.

$C_{17}H_{33}NO_3$ (295.4) Ber. C 69.24 H 11.27 N 14.23 Gef. C 69.01 H 11.02 N 14.51

Reduktion nach Wolff-Kishner

α -Äthyl-nonadecansäure: 3.7 g IXd werden mit einer Lösung von 1.25 g KOH und 4 ccm Hydrazinhydrat in 10 ccm Diäthylenglykol 8 Stdn. im Ölbad auf 145° erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 1.3 g KOH in 12 ccm Diäthylenglykol läßt man bei offenem Reaktionsgefäß die Badtemperatur bis 210° steigen und erhitzt sodann noch 15 Stdn. unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung wird in 300 ccm dest. Wasser verrührt, mit Salzsäure angesäuert und die rohe Säure zweimal unter Zusatz von Aktivkohle aus Aceton auskristallisiert: Schmp. 52°, Ausb. 26% d. Th.

$C_{21}H_{42}O_2$ (326.5) Ber. C 77.24 H 12.96 SZ 171.6 Gef. C 77.25 H 12.88 SZ 170.5

In entsprechender Weise wurde aus VIII d die *α -Methyl-nonadecansäure* gewonnen: Schmp. 53°, Ausb. 23% d. Th.

$C_{20}H_{40}O_2$ (312.5) Ber. C 76.86 H 12.90 SZ 179.5 Gef. C 76.73 H 12.78 SZ 178.7

HANS PAUL KAUFMANN und HELMUT JANSEN

Über C_{18} -Polyhydroxy-Fettsäuren und -Fettaldehyde*)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster
und dem Deutschen Institut für Fettforschung

(Eingegangen am 27. Mai 1959)

Konjugiert-ungesättigte C_{18} -Fettsäuren werden unter Verwendung von Osmiumtetroxyd zu den entsprechenden Polyhydroxy-Fettsäuren hydroxyliert. Diese liefern mit Aldehyden und Ketonen 2,4,5-substituierte 1,3-Dioxolan-Fettsäuren. Einfach hydroxylierte Fettaldehyde lassen sich über die Diazo-ketone nach der GRUNDMANNschen Synthese herstellen. Kondensiert man die Hydrazide der Polyhydroxy-Fettsäuren mit Acetylaceton zu den 1-acylierten 3,5-Dimethyl-pyrazolen und unterwirft diese einer Hydrogenolyse, so erhält man die entsprechenden Polyhydroxy-Fettaldehyde.

Die in der Fettanalyse unter dem Namen HAZURA-Oxydation bekannte Hydroxylierung von Ölsäure, 9.12-Linol- und 9.12.15-Linolensäure mit Hilfe von Kaliumpermanganat ist in neuerer Zeit im Hinblick auf die *cis*- und *trans*-Addition sowie die Wirkung anderer Hydroxylierungsmittel, z.B. Osmiumtetroxyd und Persäuren, viel bearbeitet worden¹⁾. Dagegen stießen die gleichen Methoden bei hochmolekularen Konjunsäuren auf Schwierigkeiten. So entstanden aus 9.11-Linolsäure²⁾ und Eläo-

*) Studien auf dem Fettgebiet, 230. Mittel.; 229. Mittel.: H. P. KAUFMANN, G. HINTZE und I. ROSE, Chem. Ber. **92**, 2783 [1959], vorstehend.

1) Literatur-Zusammenstellung in H. P. KAUFMANN, Analyse der Fette und Fettprodukte, Springer-Verlag, Berlin 1958, Bd. I, S. 194 ff.

2) W. C. SMIT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 675 [1930]; J. BÖESEKEN und W. C. SMIT, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **32**, 377 [1928], zit. nach C. **1929** II, 716; H. BÖHME und G. STEINKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1709 [1937].