

*Acylierung von 1-Morpholino-cyclopenten-(1) mit Glutarsäure-dichlorid:* Wie vorstehend beschrieben, läßt man der Lösung von 15.3 g (0.1 Mol) **I** und 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Chloroform während 3 1/2 Stdn. 16.9 g (0.1 Mol) *Glutarsäure-dichlorid* in 50 ccm Chloroform zutropfen und hydrolysiert mit 100 ccm Wasser. Destillation des Rückstandes der Chloroformlösung liefert folgende Fraktionen: 1. Sdp.<sub>0,1</sub> 133–143°: 4.2 g (23 % d. Th.) Enollacton ( $\lambda_{\max}$  258 m $\mu$ , in Chlf.). 2. Sdp.<sub>0,4</sub> 143–160°: 2 g. 3. Sdp.<sub>0,5</sub> 195–210°: 2.2 g. 4. 5–6 g Rückstand.

Frakt. 2 zeigt das Spektrum eines 2-Acyl-cyclopentanons ( $\lambda_{\max}$  292 m $\mu$ , in Chlf.) und ist wahrscheinlich 2-[ $\omega$ -Carboxy-butyryl]-cyclopentanon-(1).

*Spaltung der Frakt. 1:* 3.98 g (22 mMol) werden in 30 ccm Wasser mit 2.6 g (46 mMol) KOH 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die mit HCl angesäuerte Lösung scheidet im Kühlschrank Kristalle ab, die aus Äthylenchlorid umkristallisiert werden. 2.64 g  $\delta$ -Oxo-sebacinsäure (56 % d. Th.) vom Schmp. 115.5–116.5° (Lit.<sup>13)</sup>: 115–116°).

<sup>13)</sup> J. PLEŠEK, Chem. Listy 49, 1840 [1955]; C. A. 50, 9294 [1956].

## SIEGFRIED HÜNIG und WILHELM LENDLE<sup>1)</sup>

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

### Kettenverlängerung von Mono- und Dicarbonsäuren um 5 bzw. 10 C-Atome

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 21. Dezember 1959)

Die über die acylierten 1-Morpholino-cyclopentene-(1) erhältlichen 2-Acyl-cyclopentanone lassen sich durch Alkali zu  $\delta$ -Acyl-valeriansäuren aufspalten, die glatt durch Hydrazinhydrat reduziert werden. Auf diesem Wege werden Carbonsäurechloride mit 50–60 % d. Th. um 5 C-Atome, Dicarbonsäure-ester-chloride mit etwa 40 % d. Th. um 5 C-Atome und Dicarbonsäure-dichloride mit mindestens 8 C-Atomen mit etwa 40 % d. Th. um 10 C-Atome verlängert.

In der voranstehenden Abhandlung<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, daß sich das aus Cyclopentanon und Morpholin erhältliche Enamin **I** zu **II** acylieren läßt, aus dem durch Hydrolyse die 2-Acyl-cyclopentanone **III** in guter Ausbeute zugänglich sind. Diese Reaktionsfolge läßt sich nun genau wie beim Cyclohexanon<sup>3,4)</sup> zu einer Kettenverlängerung von Mono- und Dicarbonsäuren ausbauen. Der entscheidende Schritt ist hierbei die Säurespaltung der 2-Acyl-cyclopentanone **III**, die gemäß dem Schema

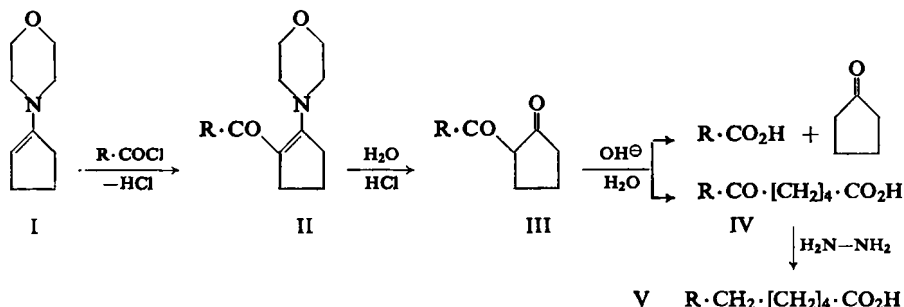
<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. Univ. Marburg 1959.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: S. HÜNIG und W. LENDLE, Chem. Ber. 93, 909 [1960], vorstehend.

<sup>3)</sup> S. HÜNIG, E. LÜCKE und E. BENZING, Chem. Ber. 91, 129 [1958].

<sup>4)</sup> S. HÜNIG und E. LÜCKE, Chem. Ber. 92, 652 [1959].

in 2 Richtungen verlaufen kann. Glücklicherweise wird die Ringspaltung noch stärker als bei 2-Acyl-cyclohexanon<sup>5)</sup> bevorzugt. Nach CH. R. HAUSER und Mitarbb.<sup>5)</sup> wird 2-Acetyl-cyclopentanon in siedender verd. Natronlauge mit 85–90-proz. Ausbeute zu  $\delta$ -Acetyl-valeriansäure hydrolysiert. 2-Propionyl-cyclopentanon liefert nach dieser Methode 81 % d. Th. an  $\epsilon$ -Oxo-caprylsäure. Die Spaltung mit konzentriertem Alkali, die bei den 2-Acyl-cyclohexanon zu den höchsten Ausbeuten führt<sup>4)</sup>, erweist sich hier als unterlegen, da Kondensationsprodukte gebildet werden.



#### A. KETTENVERLÄNGERUNG VON MONOCARBONSÄUREN

In der Reaktionsfolge I  $\rightarrow$  V braucht die Stufe des 2-Acyl-cyclopentanons nicht gefaßt zu werden. Das Rohprodukt wird direkt alkalisch gespalten. Da die saure Hydrolyse des Acyl-enamins II teilweise schon bis zur Ketosäure IV führt<sup>2)</sup>, läßt sich durch diese Arbeitsweise mehr Ketosäure IV gewinnen als aus der isolierbaren Menge an Diketon III zu erwarten ist.

Die rohen Ketosäuren sind stets mit der um 5 C-Atome kürzeren Ausgangssäure verunreinigt. Da bei großer Kettenlänge (etwa ab 10 + 5 C-Atome) die Unterschiede der nach der Reduktion vorliegenden Fettsäuren zu gering werden, empfiehlt sich die Reinigung der Ketosäure. Dagegen können Capryl- und Undecansäure ohne Isolierung der Zwischenstufen dargestellt werden. Die Reduktion der Ketosäuren mit Hydrazinhydrat nach HUANG MINLON<sup>6)</sup> verläuft glatt und bietet gegenüber den aus Cyclohexanon gewonnenen Ketosäuren<sup>4)</sup> keine Besonderheiten.

Tab. 1 faßt die erzielten Ergebnisse zusammen.

Tab. 1. Ausbeuten bei der Kettenverlängerung von Carbonsäuren um 5 C-Atome (auf eingesetztes Enamin berechnet)

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausb. in % d. Th. an	
		Ketosäure	Red.-Prod. gesamt
Propionsäurechlorid	Caprylsäure	nicht isol.	49
Capronsäurechlorid	Undecansäure	nicht isol.	50
Laurinsäurechlorid	Margarinsäure	54	80
Stearinsäurechlorid	Tricosansäure	53	77
			41

<sup>5)</sup> PH. J. HAMRICK JR., CH. F. HAUSER und CH. R. HAUSER, J. org. Chemistry **24**, 583 [1959]; dort weitere Literaturhinweise.

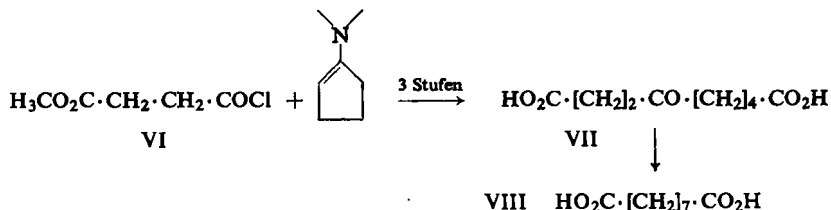
<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 [1946].

Zum Vergleich mit anderen Daten wurde mit 10 Mol-% Überschuß an Säurechlorid gearbeitet und die Ausbeute daher auf eingesetztes Enamin berechnet. Für synthetische Zwecke setzt man besser 10 Mol-% Überschuß an Enamin ein. Die Ausbeuten erhöhen sich dann um etwa 10% (absolut). Ein charakteristisches Beispiel bietet die Kettenverlängerung von Laurinsäurechlorid. In einem molaren Ansatz erhält man 60% d. Th. Margarinsäure<sup>7)</sup>.

Die Bedeutung der Methode liegt auf der Hand, da sich aus den wohlfeilen geradzähligen Carbonsäuren die schwer zugänglichen Säuren mit ungerader C-Atomzahl aufbauen lassen, die zudem noch homologenfrei anfallen.

#### B. KETTENVERLÄNGERUNG VON DICARBONSÄUREN UM 5 C-ATOME

Die bisher beschriebene Methode läßt sich ohne Schwierigkeiten auf Esterchloride der Dicarbonsäuren übertragen. Sind die letzteren leicht zugänglich, wie z. B. das Esterchlorid der Bernsteinsäure (VI), so bietet sich hier ein bequemer Weg zur Synthese ungeradzähliger Dicarbonsäuren. Im vorliegenden Beispiel muß man lediglich



die Carboxylgruppen der 3-Oxo-heptan-dicarbonsäure-(1.7) (VII) bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat durch Salzbildung blockieren, um die normalen Ausbeuten zu erzielen<sup>4)</sup>.

Tab. 2 enthält die beiden untersuchten Beispiele.

Tab. 2. Einseitige Verlängerung von Dicarbonsäuren um 5 C-Atome über ihre Monoesterchloride

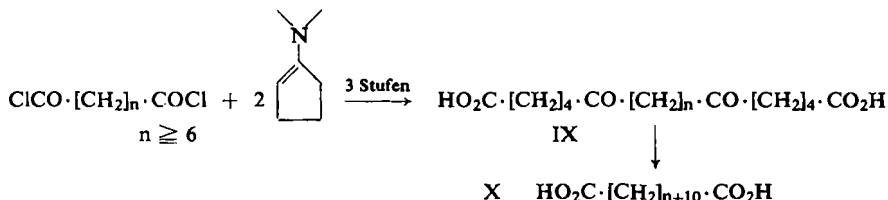
Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausb. in % d. Th. an		
		Ketodicarbon- säure	Red.-Prod.	gesamt
Bernsteinsäure- monomethylester-chlorid	Azelainsäure	45	94	42
Sebacinsäure- monoäthylester-chlorid	Tridecan- dicarbonsäure-(1.13)	40	80	32

Die niederen Dicarbonsäurechloride (bis 6 C-Atome) vermögen 1-Morpholino-cyclohexen-(1) ebenfalls einseitig zu acylieren<sup>4)</sup>. Diese Reaktion ist am Fünfring prinzipiell durchführbar<sup>2)</sup>, aber die Ausbeuten reichen für präparative Zwecke nicht aus.

<sup>7)</sup> Diese starke Erhöhung der Ausbeute muß teilweise dem größeren Ansatz sowie den durch M. SALZWEDEL und W. BRENNINGER etwas verbesserten Versuchsbedingungen zugeschrieben werden.

## C. KETTENVERLÄNGERUNG VON DICARBONSÄUREN UM 10 C-ATOME

Entsprechend den früheren Ergebnissen beim 1-Morpholino-cyclohexen-(1) verbinden sich Dicarbonsäure-dichloride mit mindestens 8 C-Atomen glatt mit 2 Moll. Fünfring-Enamin. Dadurch lassen sich Dioxo-dicarbonsäuren IX in befriedigender Ausbeute aufbauen.



Tab. 3 orientiert über die beiden untersuchten Beispiele.

Tab. 3. Zweiseitige Verlängerung höherer Dicarbonsäure-dichloride

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausb. in % d. Th. an		
		Diketosäure	Red.-Prod.	gesamt
Korksäure-dichlorid	Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)	41	89	36
Sebacinsäure-dichlorid	Octadecan-dicarbonsäure-(1.18)	51	82	42

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Kettenverlängerung von Mono- und Dicarbonsäuren um 5 bzw. 10 C-Atome etwa mit den gleichen Ausbeuten gelingt wie die Verlängerung um 6 bzw. 12 C-Atome<sup>3,4)</sup> nach der gleichen Methode.

## VERGLEICH MIT ANDEREN METHODEN

Von den zahlreichen Wegen, die zu langkettigen Carbonsäuren führen und die in den letzten Jahren mehrfach zusammenfassend beschrieben wurden<sup>8-11)</sup>, seien hier nur diejenigen angeführt, die eine direkte Kettenverlängerung um 5 bzw. 10 C-Atome gestatten.

Nach L. F. FIESER und J. SZMUSZKOWICZ<sup>12)</sup> lassen sich die Fünf-, Sechs- und Achtring-Cyclanone in 70–80-proz. Ausb. mit Grignard-Reagenzien alkylieren und die tertiären Alkohole mit Chromsäure in etwa 80-proz. Ausbeute zu den entspr. Oxosäuren aufspalten. Die Kettenverlängerung gelingt danach mit etwa der gleichen Ausbeute wie nach unserer Methode. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß dort Alkylhalogenide als Ausgangsmaterial dienen.

<sup>8)</sup> K. S. MARKLEY, Fatty Acids, Interscience Publishers Inc., New York 1947.

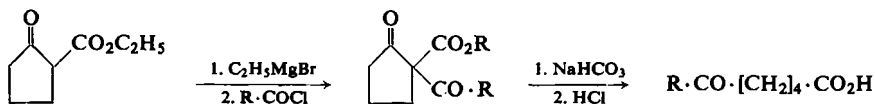
<sup>9)</sup> F. L. BREUSCH, Fortschr. chem. Forsch. Vol. 1, S. 567, Springer Verlag, Berlin 1949 bis 1950.

<sup>10)</sup> F. D. GUNSTONE, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 7, 175 [1953].

<sup>11)</sup> W. J. GENSLER, Chem. Reviews 57, 191 [1957].

<sup>12)</sup> J. Amer. chem. Soc. 70, 3352 [1948]; vgl. auch E. D. BERGMANN und M. ISH-SHALOM, Bl. Res. Council Israel 5A, 65 [1956].

Dagegen setzt J. PLEŠEK<sup>13)</sup> ebenfalls Mono- und Dicarbonsäurechloride ein und kann mit der eleganten Reaktionsfolge



die erwarteten 2-Oxo-carbonsäuren in Ausbeuten bis zu 79% erhalten. Mit Dicarbonsäure-dichloriden tritt einfache und zweiseitige Verlängerung nebeneinander auf. Die Reaktion ist auf Sechsringe anscheinend nicht übertragbar<sup>14)</sup>. Die Ausbeuten liegen also teilweise höher als nach unserem Verfahren. Die Wahl zwischen den genannten Methoden dürfte durch die jeweilige Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien bestimmt werden.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir herzlich dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen. W. Lendle verdankt der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT ein Stipendium.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte sind nach KOFLER bestimmt und korrigiert.

**Analysenmethoden:**  $\text{>C=O}$ -Bestimmung: Die Titration der Carbonylgruppen mit Hydroxylaminhydrochlorid<sup>15)</sup>, die bei den 2-Acyl-cyclohexanonon gute Resultate liefert<sup>3)</sup>, ergibt hier zu kleine Äquiv.-Gewichte und schleppende Endpunkte<sup>16)</sup>. Dagegen lassen sich die  $\text{>C=O}$ -Gruppen in den Ketosäuren nach D. M. SMITH und J. MITCHELL JR.<sup>17)</sup> gut erfassen (Korrekturfaktor 1.04).

—  $\text{CO}_2\text{H}$ -Bestimmung: In Methanol mit 0.5 *n* NaOH aus einer Mikrobürette gegen Phenolphthalein.

*ε-Oxo-caprylsäure:* 7.0 g (0.05 Mol) 2-Propionyl-cyclopentan-2-on<sup>2)</sup> werden in einer Lösung von 2.2 g (0.055 Mol) NaOH in 40 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Der eingedampfte Extrakt hinterläßt 7.2 g rohe Ketosäure. Aus Äther/Petroläther 6.37 g (81% d. Th.) vom Schmp. 51–52° (Lit.<sup>13)</sup>: 52°).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  (158.2) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 157 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 159

*Caprylsäure bzw. Undecansäure* (vgl. Tab. 1): 23 g (0.15 Mol) 1-Morpholino-cyclopenten-(1)<sup>2)</sup> löst man mit 17.2 g (0.17 Mol) Triäthylamin in 190 ccm Chloroform und läßt im Eisbad unter Rühren 15.6 g (0.17 Mol) Propionylchlorid (bzw. 22.9 g (0.17 Mol) Capronsäurechlorid) in 75 ccm Chloroform in 1½ Stdn. zutropfen. Am andern Morgen wird nach Zusatz von 50 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Die abgetrennte Chloroformschicht wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinten wäßr. Phasen stumpft man auf  $p_{\text{H}} \sim 6$  ab und schüttelt sie mehrfach mit Chloroform aus. Die Chloroformlösungen hinterlassen nach dem Eindampfen das rohe Diketon, das mit 65 g

<sup>13)</sup> Chem. Listy 49, 1840 [1955]; Collect. czechoslov. chem. Commun. 21, 1312 [1956]; C. A. 50, 9294 [1956].

<sup>14)</sup> J. PLEŠEK, Privatmitteilung. <sup>15)</sup> H. SCHULTES, Angew. Chem. 47, 258 [1934].

<sup>16)</sup> Über die Ursachen vgl. I. c.<sup>1)</sup>

<sup>17)</sup> Analyt. Chem. 22, 750 [1950]; vgl. auch Analyt. Chem. 23, 66 [1951].

NaOH in 120 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht wird. Die angesäuerte Lösung wird mit Chloroform ausgeschüttelt und der Verdampfungsrückstand der Chloroformphase mit 45 ccm 82-proz. *Hydrazinhydrat* und 8 g KOH in 20 ccm Diäthylenglykol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz einer Lösung von 40 g KOH in 300 ccm Diäthylenglykol erhitzt man vorsichtig bis auf 195° Innentemperatur und hält nach Aufsetzen eines Steigrohres 14 Stdn. bei dieser Temperatur. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser verdünnt, stark angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der Chloroformphase wird i. Vak. destilliert.

*Caprylsäure*: Sdp.<sub>10</sub> 123–126°; 10.6 g (49% d. Th.).

$C_8H_{16}O_2$  (144.2) Äquiv.-Gew. Gef. 146

*Undecansäure*: Sdp.<sub>10</sub> 156–159°; 14.02 g (50% d. Th.).

$C_{11}H_{22}O_2$  (186.3) Äquiv.-Gew. Gef. 186

(Ausbeuten auf eingesetztes Enamin bezogen)

*5-Oxo-docosan-carbonsäure-(1)*: 7.7 g *Enamin I*, 5.75 g Triäthylamin in 65 ccm Chloroform und 17.2 g *Stearinsäurechlorid* in 30 ccm Chloroform liefern nach dem obigen Prozeß eine kristalline Ketosäure, die nach dem Trocknen zweimal mit 200 ccm Petroläther ausgekocht und dann aus 150 ccm Essigester unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Ausb. 9.71 g (53% d. Th.) vom Schmp. 94.5–95.5°.

$C_{23}H_{44}O_3$  (368.6) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 370 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 372

*Tricosansäure*: 7.37 g (0.02 Mol) *5-Oxo-docosan-carbonsäure-(1)* werden wie oben mit 1.12 g (0.02 Mol) KOH, 7.5 ccm 82-proz. *Hydrazinhydrat* in 20 ccm Diäthylenglykol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz einer Lösung von 5.6 g (0.1 Mol) KOH in 20 ccm Diäthylenglykol zersetzt man das Hydrazon wie üblich durch Erhitzen bis 195° und 15 stdg. Halten bei dieser Temperatur. Sodann löst man in 1.3 l heißem Wasser und fällt die Säure noch in der Hitze mit konz. Salzsäure. Die rohe, getrocknete Säure wird aus Essigester mit Aktivkohle umkristallisiert: 5.46 g (77% d. Th.), Schmp. 76–77° (Lit.<sup>18)</sup>: 79.1°).

$C_{23}H_{46}O_2$  (354.6) Äquiv.-Gew. Gef. 356

*5-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1)* (vgl. Anm.<sup>7)</sup>): In einem 2-l-Vierhalskolben (2 Tropftrichter, Rührer, Rückflußkühler) läßt man bei 0° zu 153 g (1 Mol) *Enamin I* in 500 ccm Chloroform die Hälfte einer Lösung von 219 g (1 Mol) *Laurinsäurechlorid* in 150 ccm Chloroform (Lösg. A) während 3 Stdn. zutropfen, anschließend die Hälfte einer Lösung von 101 g (1 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Chloroform (Lösg. B) in 1/2 Stde., gefolgt von der Hälfte der verbliebenen Lösung A in 1 1/2 Stdn., sodann die Hälfte der verbliebenen Lösung B in 1/4 Stde. usw. Nach 1/2 stdg. Nachrühren wird über Nacht stehengelassen, wie üblich (vgl. *ε*-Oxocaprylsäure) hydrolysiert (5 stdg. Kochen unter Rühren und Rückfluß mit 400 ccm 10-proz. Salzsäure) und aufgearbeitet.

Das rohe 2-Lauroyl-cyclopentanon wird durch 2 stdg. Kochen mit 44 g (1.1 Mol) NaOH in 880 ccm Wasser gespalten. Nach Kühlen der Lösung wird das ausgeschiedene Natriumsalz der Ketosäure abgesaugt, 2 mal mit je 80 ccm Eiswasser gewaschen, in 400 ccm Eisessig heiß gelöst und nach Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure heiß filtriert. Die nach dem Erkalten ausfallenden farblosen Kristalle werden 3 mal mit je 80 ccm Petroläther gewaschen. Ausb. 172–176 g (61–63% d. Th.) *5-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1)* vom Schmp. 84–85°.

$C_{17}H_{32}O_3$  (284.4) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 279 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 283

*Margarinsäure*: In einer Lösung von 33.6 g (0.6 Mol) KOH in 600 ccm Triäthanolamin werden 170.5 g (0.6 Mol) *5-Oxo-hexadecan-carbonsäure-(1)* und 210 ccm ~83-proz. *Hydrazin-*

<sup>18)</sup> F. FRANCIS und S. H. PIPER, J. Amer. chem. Soc. 61, 577 [1939].

*hydrat* 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe einer Lösung von 168 g (3 Mol) KOH in 600 ccm Triäthanolamin wird der offene Kolben bis auf 195° erhitzt und 8 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das Reaktionsgemisch wird in 3 l heißem Wasser gelöst und bei 40–50° mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach dem Erkalten wird die farblose Kristallmasse abgesaugt, in 1 l Wasser aufgenommen und kräftig durchgerührt. Nach dem Absaugen wird diese Reinigung wiederholt. Ausb. 156–159 g (96–98% d. Th.) *Margarinsäure*; Schmp. 60–61° (Lit.<sup>19)</sup>: 60–61°).

$C_{17}H_{34}O_2$  (270.4) Äquiv.-Gew. Gef. 270

*γ-Oxo-azelainsäure*: 23 g (0.15 Mol) *Enamin I* in 190 ccm Chloroform, 24 g (0.16 Mol) *Bernsteinsäure-methylester-chlorid* in 100 ccm Chloroform und 16.2 g (0.16 Mol) Triäthylamin in 50 ccm Chloroform werden entsprechend dem vorstehenden Beispiel bis zum rohen Diketon verarbeitet. Dieses wird mit 6.3 g (0.16 Mol) NaOH in 125 ccm Wasser 3½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die ausgeätherte alkalische Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der zurückbleibende Kristallbrei wird mit Chloroform zur Trockne destilliert. Man füllt mit Chloroform auf 500 ccm auf und filtriert heiß vom Natriumchlorid ab. Nach Aufkochen mit Aktivkohle fallen 13.58 g (45% d. Th.) reine *γ-Oxo-azelainsäure* aus. Schmp. 109.5–110.5° (Lit.<sup>13)</sup>: 111°).

$C_9H_{14}O_5$  (202.2) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 205 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 100

*Azelainsäure*: Arbeitsweise siehe Tricosansäure. Die mit konz. Salzsäure angesäuerte Reaktionsmischung wird 4mal mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Aktivkohle geklärte und über  $CaCl_2$  getrocknete Ätherschicht wird eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. 4.04 g (0.02 Mol) *γ-Oxo-azelainsäure* liefern 3.53 g (94% d. Th.) *Azelainsäure*. Schmp. 106–107° (Lit.<sup>20</sup>: 106°).

$C_9H_{16}O_4$  (188.2) Äquiv.-Gew. Gef. 95

*5-Oxo-tridecan-dicarbonsäure-(1.13)*: Arbeitsweise bis zur Säurespaltung siehe Caprylsäure. Der Lösung von 5.5 g (0.036 Mol) *Enamin I* und 3.03 g (0.03 Mol) Triäthylamin in 40 ccm Chloroform läßt man 7.5 g (0.03 Mol) *Sebacinsäure-monoäthylester-chlorid*, gelöst in 20 ccm Chloroform, zutropfen. Nach der Hydrolyse und Aufarbeitung spaltet man das rohe Acylierungsprodukt durch ¾ stdg. Kochen mit 3.52 g (0.063 Mol) KOH in 37 ccm Wasser. Die ausgefällte rohe Ketosäure wird getrocknet und 4mal aus Äthylenchlorid umkristallisiert: 3.45 g (40% d. Th.) vom Schmp. 100–105°.

$C_{15}H_{26}O_5$  (286.3) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 286 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 144

*Tridecan-dicarbonsäure-(1.13)*: Arbeitsweise siehe Azelainsäure. Die ausgefällte Säure wird in Äther aufgenommen, der nach Klären mit Aktivkohle und Trocknen mit  $CaCl_2$  verdampft wird. Aus Essigester Schmp. 111–113° (Lit.<sup>21</sup>: 114.0–114.8°). 2.6 g (9.1 mMol) *5-Oxo-tridecan-dicarbonsäure-(1.13)* liefern 1.98 g (80% d. Th.) *Tridecan-dicarbonsäure-(1.13)*.

$C_{15}H_{28}O_4$  (272.4) Äquiv.-Gew. Gef. 138

*5.12-Dioxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*: Arbeitsweise bis zur Säurespaltung siehe Caprylsäure. Der Lösung von 9.2 g (0.06 Mol) *Enamin I* und 5.1 g (0.05 Mol) Triäthylamin in 50 ccm Chloroform läßt man 5.26 g (0.025 Mol) *Korksäure-dichlorid*, in 25 ccm Chloroform gelöst, zutropfen. Nach der Hydrolyse und Aufarbeitung spaltet man das rohe Tetraketon durch 1 stdg. Kochen mit 3.08 g (0.055 Mol) KOH in 44 ccm Wasser, zentrifugiert die ausgefällte Diketo-dicarbonsäure und suspendiert sie noch feucht in Äthylenchlorid. Man ent-

<sup>19)</sup> H. R. LE SUEUR, J. chem. Soc. [London] 85, 836 [1904].

<sup>20)</sup> F. GAUTIER und C. HELL, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1547 [1881].

<sup>21)</sup> P. CHUIT, Helv. chim. Acta 9, 273 [1926].

fernt das Wasser durch azeotrope Destillation und kristallisiert 2 mal aus Äthylenchlorid um. Ausb. 3.48 g (41 % d. Th.); Schmp. 132–134° (Lit.<sup>22)</sup>: 134–135°, 135–136°).

$C_{18}H_{30}O_6$  (342.5) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 173 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 174

*Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*: 1.98 g (0.0058 Mol) *5.12-Dioxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)* werden 7½ Stdn. in einer Lösung von 0.98 g (0.0175 Mol) KOH in 12 ccm Diäthylenglykol und 6.7 ccm ~ 82-proz. *Hydrazinhydrat* unter Rückfluß erhitzt. Man gibt noch 3.9 g (0.07 Mol) KOH in 15.5 ccm Diäthylenglykol zu, erhitzt den offenen Kolben bis 195° und hält 15 Stdn. bei dieser Temperatur. Nach Lösen in 350 ccm Wasser wird die Dicarbonsäure mit konz. Salzsäure ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird nach Klären mit Aktivkohle über  $Na_2SO_4$  getrocknet und der Äther abgedampft. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus konz. Salpetersäure 1.62 g (89 % d. Th.) *Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)* vom Schmp. 124–125° (Lit.<sup>21</sup>): 124.6–124.8°).

$C_{18}H_{34}O_4$  (314.6) Äquiv.-Gew. Gef. 157

*5.14-Dioxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18)*: Arbeitsweise siehe *5.12-Dioxo-hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*. Der Lösung von 15.32 g (0.1 Mol) *Enamin I* und 10.2 g (0.1 Mol) Triäthylamin in 100 ccm Chloroform läßt man 12.0 g (0.05 Mol) *Sebacinsäure-dichlorid*, in 40 ccm Chloroform gelöst, zutropfen. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung wird das rohe Tetraketon wie üblich gespalten (1½ stdg. Kochen mit 6.15 g (0.11 Mol) KOH in 88 ccm Wasser). Die ausgefällte rohe Diketo-dicarbonsäure wird abzentrifugiert und nach dem Trocknen aus Aceton umkristallisiert. 9.4 g (51 % d. Th.) vom Schmp. 131–133°.

$C_{20}H_{34}O_6$  (370.5) CO-Äquiv.-Gew. Gef. 184 COOH-Äquiv.-Gew. Gef. 184

*Octadecan-dicarbonsäure-(1.18)*: Arbeitsweise siehe *Hexadecan-dicarbonsäure-(1.16)*. 3.7 g *5.14-Dioxo-octadecan-dicarbonsäure-(1.18)* liefern nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton 2.8 g (82 % d. Th.) *Octadecan-dicarbonsäure-(1.18)* vom Schmp. 125.5–126.5° (Lit.<sup>23</sup>): 124–125°).

$C_{20}H_{38}O_4$  (342.5) Äquiv.-Gew. Gef. 173

<sup>22)</sup> A. KREUCHUNAS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4278 [1953].

<sup>23)</sup> L. RUZICKA, M. STOLL und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **11**, 674 [1928].