

129. Die Synthese von ω -Bromdokosanol

von R. Signer und P. Sprecher.

(29. IV. 47)

Im hiesigen Laboratorium sind seit einiger Zeit Arbeiten über Reaktionen an monomolekularen Schichten im Gang. Es wurde folgendes System untersucht: Auf einer festen oder flüssigen Unterlage befindet sich die geordnete Schicht von organischen Molekülen (Dokosanol $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$). Im Gasraum darüber sind Halogenmoleküle vorhanden. Sie werden durch Belichten zur Reaktion mit den Parafinketten der Monoschicht angeregt. Wir suchten die Frage zu entscheiden, ob nur die Wasserstoffe der CH_3 -Gruppe substituiert werden, weil diese allein an die Gasphase grenzen, oder ob das Halogen auch zwischen die Ketten eindringt und CH_2 -Gruppen angreift. Im ersten Fall würde die Ordnung der Moleküle in der Monoschicht die Reaktion in bestimmter Weise lenken. Im zweiten Fall wäre das Reaktionsprodukt ähnlich, wie wenn man die organische Substanz in einem ungeordneten Zustand umsetzen würde, etwa geschmolzen oder in Lösung.

*E. Schütz*¹⁾ hat nach dem Verfahren von *Blodgett*²⁾ Dokosanol monomolekular auf Glasunterlagen aufgetragen, das Material bromiert und eine Technik entwickelt, um die sehr kleinen Mengen organischer Substanz (ca. 20 μg) von der Glasunterlage abzulösen und auf kleinstem Raum zu sammeln. Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes benötigen wir synthetisch hergestelltes ω -Bromdokosanol. Diese Verbindung ist im Schrifttum noch nicht erwähnt. Wir berichten im folgenden über ihre Herstellung.

Als Ausgangsmaterial diente Undecylensäure (I), welche durch pyrogene Spaltung von Ricinusöl hergestellt wurde³⁾.

Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäure erhielten wir nach *Perkins* und *Cruz*⁴⁾ 11-Bromundecansäure (II). Diese Substanz wurde mit Natriumcyanid zu 11-Cyanundecansäure (III) umgesetzt⁴⁾, dann zur Decan-1,10-dicarbonsäure⁵⁾ verseift und in den Decan-1,10-dicarbonsäure-dimethylester⁶⁾ übergeführt. Der Dimethylester konnte mit methylalkoholischer Barytlauge in guter Ausbeute zum Monomethylester (IV) verseift werden.

¹⁾ Über eine Substitutionsreaktion in geordneten Monoschichten. Diss. Bern, 1942; *R. Signer*, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. **1942**, 99.

²⁾ Am. Soc. **56**, 495 (1934).

³⁾ *Jones* und *Pyman*, Soc. **127**, 2597 (1925).

⁴⁾ *Perkins*, *Cruz*, Soc. **49**, 1070 (1927).

⁵⁾ *Fairweather*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **46**, 71 (1926).

⁶⁾ *Chuit*, Helv. **9**, 268 (1926).

Nach dem Prinzip der *Kolbe*'schen Reaktion wurde nun der Monomethylester in einer Lösung von Methylalkohol, die etwas Kaliumhydroxyd enthielt, elektrolysiert¹⁾. Als Hauptprodukt erhielten wir Eikosan-1,20-dicarbonsäure-dimethylester (V). Als Nebenprodukte konnten durch Hochvakuumdestillation Undecylen-säure-methylester und ein verseifbarer Stoff vom Smp. 83,5—84,5° isoliert werden, welcher wahrscheinlich der Formel (VI) entspricht.

I	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	VI	$\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{30}-\text{COOCH}_3$
II	$\text{BrCH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	VII	$\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2\text{OH}$
III	$\text{CN}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{COOH}$	VIII	$\text{BrCH}_2-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2\text{OH}$
IV	$\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	IX	$\text{BrCH}_2-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2\text{Br}$
V	$\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOCH}_3$		

Der Di-ester C₂₂ wurde nach *Ziegler* und *Hechelhammer*²⁾ mit Natrium und n-Butylalkohol zu Dokosan-1,22-diol (VII) reduziert.

Die letzte Stufe der Synthese bestand in dem Ersatz der einen OH-Gruppe gegen Brom. Dies gelang durch kurzes Einleiten von Bromwasserstoff in die Schmelze des Diols. Das Reaktionsprodukt konnte durch Krystallisation und Adsorption an Aluminiumoxyd in unveränderte Substanz, in ω -Bromdokosanol (VIII) (Smp. 72°) und in 1,22-Dibromdokosan (IX) (Smp. 71,5—72°) zerlegt werden.

Von dem Bromdokosanol und dem Dibromdokosan wurden *Röntgen*-Diagramme nach dem Pulververfahren von *Debye-Scherrer* aufgenommen (vgl. experimenteller Teil).

Experimenteller Teil.

Die ersten Reaktionsprodukte von der Undecylenäure bis zum Decandicarbonsäure-dimethylester sind in der Literatur beschrieben.

Decan-1,10-dicarbonsäure-monomethylester.

44,4 g Decan-1,10-dicarbonsäure-dimethylester wurden in 235 cm³ Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge einer 1-n. methylalkoholischen Bariumhydroxyd-lösung versetzt. Die Mischung wurde in einer Weithalsflasche dauernd bewegt. Nach zwei Tagen reagierte die Mischung neutral, was das Ende der Umsetzung anzeigen. 49,6 g ausgeschiedenes Bariumsalz des Halbesters konnten abfiltriert werden. Das Bariumsalz wurde mit 17,5 g Natriumsulfat und 700 cm³ Wasser während 24 Stunden geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis p_H 4 erreicht und sämtlicher Halbester ausgefallen war. Ausbeute = 85%. Smp. = 52°. Direktes Ansäuern des Bariumsalzes führte zu einem unreinen Produkt.

Eikosan-1,20-dicarbonsäure-dimethylester.

14,4 g Decan-1,10-dicarbonsäure-monomethylester und 1 g Kaliumhydroxyd wurden in 52 cm³ Methylalkohol gelöst und während 12 Stunden bei ca. 60° elektrolysiert

¹⁾ *Ziegler, Hechelhammer*, A. **528**, 129 (1937).

²⁾ *Ziegler, Hechelhammer*, A. **528**, 132 (1937).

(Spannung = 30–55 Volt, Stromstärke = ca. 0,3 Amp.). Als Anode diente eine dünne Platinspirale, die von der Kathode (Platinnetz) im Abstand von 0,5 cm umschlossen war. Das Reaktionsprodukt wurde im *Soxhlet* mit Petroläther extrahiert. Aus dem Extrakt krystallisierte der Di-ester C_{22} aus, welcher aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert wurde. Ausbeute = 43%, Smp. = 69–70°.

Dokosan-1,22-diol.

2 g Eikosan-1,20-dicarbonsäure-dimethylester wurden in 42 cm³ absolutem n-Butyl-alkohol gelöst und auf 90° erwärmt. Diese Lösung wurde rasch über 2,8 g Natrium gegossen und unter mechanischem Röhren allmählich auf 150° erwärmt, bis alles Natrium verbraucht war. Zur Verseifung von nicht reduzierten Esterresten wurde während 1 Stunde mit Wasser gekocht. Dann wurde die Butanolphase mit Wasser gewaschen und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde im *Soxhlet* mit Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt krystallisierte das Glykol C_{22} vom Smp. 102–102,5° aus. Ausbeute = 80%.

ω -Bromdokosanol.

Um Anhaltspunkte über die Reaktionsgeschwindigkeit beim Umsatz des Glykols C_{22} mit Bromwasserstoff zu erhalten, wurden 0,3 g der organischen Substanz auf 130° erhitzt, ein rascher Strom HBr eingeleitet und von Zeit zu Zeit kleine Proben entnommen und auf Schmelzpunkt untersucht. Es ergaben sich die Werte, die in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Man sieht aus der Kurve, dass die Umsetzung sehr rasch erfolgt. Nach 12 Minuten dürfte der grösste Teil des Glykols verschwunden sein, nach ca. 30 Minuten ist fast alles Material in Dibromid verwandelt.

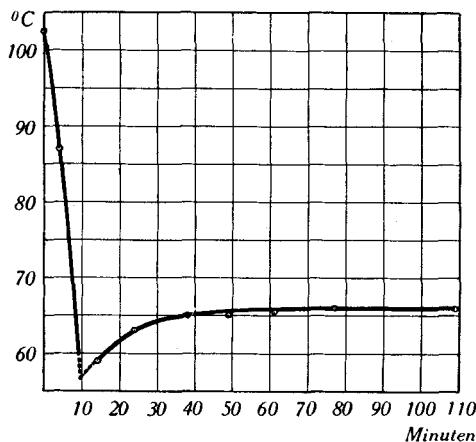


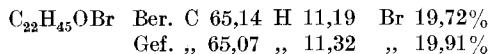
Fig. 1.

Gang des Schmelzpunkts beim Behandeln von $\text{HO}(\text{CH}_2)_{22}\text{OH}$ mit HBr.

Für die Gewinnung des Bromhydrins ist eine Mischung geeignet, die viel unverändertes Glykol enthält. Sie wurde folgendermassen hergestellt: In die Schmelze von 2 g Glykol C_{22} wurde bei 110° während 1 Minute ein kräftiger Bromwasserstoffstrom eingeleitet. Mit einem Strom von trockener Luft wurde anschliessend die Schmelze von Bromwasserstoff befreit. Das Reaktionsprodukt wurde in 100 cm³ Toluol heiss gelöst; beim Abkühlen auf 0° krystallisierte das nicht umgewandelte Glykol fast quantitativ aus (1,4 g). Das Filtrat wurde zur Trockne gedampft, in Benzol gelöst und in einer Aluminiumoxydsäule chromatographiert.

1,22-Dibromdokosan (Smp. 71,5—72°) konnte mit Benzol sehr leicht aus der Säule ausgewaschen werden, während ω -Bromdokosanol (Smp. 72°) von Aluminiumoxyd stark adsorbiert wurde.

Die Analyse von ω -Bromdokosanol ergab:



Debye-Scherrer-Diagramme von ω -Bromdokosanol und Dibromdokosan.

Durchmesser der Kamera 114,6 mm. Durch Nickel gefilterte Cu-K- α -Strahlung (12 mA, 45 kV). Belichtungsdauer 6 Stunden. Die Präparate befanden sich in Markröhren von 0,5 mm Durchmesser, die während der Aufnahme gedreht wurden. Die $\sin \vartheta$ -Werte und die abgeschätzten Intensitäten der Linien sind folgende:

HOCH ₂ —(CH ₂) ₂₀ —CH ₂ Br		BrCH ₂ —(CH ₂) ₂₀ —CH ₂ Br	
sin ϑ	Intensität	sin ϑ	Intensität
0,1844	sehr stark	0,1392	schwach
2057	sehr stark	1543	sehr schwach
2482	stark	1671	stark
2714	stark	1779	stark
2986	schwach	1993	sehr stark
3070	schwach	2313	stark
3235	stark	2482	schwach
3441	stark	2651	mittel
3604	stark	2840	schwach
3847	schwach	2986	schwach
4127	sehr schwach	3152	stark
4265	sehr schwach	3338	schwach
4384	stark	3502	sehr schwach
4520	sehr schwach	3887	sehr schwach
4714	sehr schwach	4027	sehr schwach
5086	mittel	4147	mittel
5299	sehr schwach	4520	sehr schwach
5482	sehr schwach	4637	sehr schwach

Bern, Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie.