

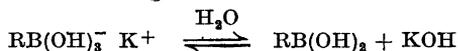
Darstellung langkettiger Alkylborsäuren

KURT TORSELL und ERIK N. V. LARSSON

*Institut für organische Chemie und Biochemie
der Universität, Stockholm, Schweden*

Im Verhältnis zu den Arylborsäuren sind die Alkylborsäuren viel unbeständiger. Sie zersetzen sich langsam an der Luft unter Bildung von Borsäure und Alkohol¹. In feuchtem Zustand sind sie stabiler und beim Aufbewahren unter Stickstoff sind sie unbegrenzt haltbar. Veresterung mit Diäthanolamin hat sich auch gut bewährt um die Säuren in stabile und handliche Derivate zu überführen². Bis jetzt sind nur die niedrigeren Glieder der Alkylborsäuren — Methyl- bis Hexylborsäure — dargestellt worden^{1,3}. Es wäre aber denkbar, dass die langkettigeren Alkylborsäuren eine höhere Stabilität besitzen, da die Umhüllung der B—C-Bindung mit einem größeren Alkylrest eine Schutzwirkung bedingen könnte. Dies scheint auch tatsächlich der Fall zu sein. Die Stabilität erlaubt jedoch kein unbegrenztes Aufbewahren an der Luft. Nach einiger Zeit bemerkt man den Geruch des Alkohols, und die Verbindung, die zuerst in unpolaren Lösungsmitteln, z.B. in Benzol leicht löslich ist, ergibt eine schwache Trübung von freigesetzter Borsäure.

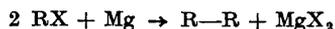
Die langkettigen Alkylborsäuren bilden farblose, niedrig (bei etwa 70—80°) schmelzende und in reinem Zustand geruchlose Substanzen, die in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser aber fast unlöslich sind. Infolge weitgehender Hydrolyse lösen sie sich auch nicht in Lauge:



Es ist zu erwarten, dass langkettige Verbindungen dieser Art oberflächenaktiv sind. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit und geringen Beständigkeit besitzen sie jedoch kein Interesse in diesem Zusammenhang.

Alkylborsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, C₃ bis C₁₈, sind durch Umsetzung der Grignardverbindungen mit Tributylborat dargestellt worden. Bei der Darstellung von den langkettigeren *n*-Alkylmagnesiumverbindungen entstanden beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen (Paraffinen), die

schwierig von den Alkylborsäuren zu trennen waren.



Diese Nebenreaktion konnte durch vorsichtiges Zusammenbringen der Reaktionspartner teilweise unterdrückt werden. Nach dem Zusatz des Alkylhalogenids wurde die Ätherlösung auf dem Wasserbad unter Rückfluss 5 Min. gekocht, wonach die Grignardlösung sofort verwendet wurde. Die höheren Kohlenwasserstoffe, die in Äther ziemlich schwerlöslich waren, fielen bei der Reaktion in Form von blättrigen Kristallen aus.

Die C—H-Analysen zeigten besonders bei den langkettigeren Alkylborsäuren einen etwas zu hohen C-Wert, was auf eine geringe Verunreinigung mit Kohlenwasserstoff hindeutete.

Experimenteller Teil. n-Oktylborsäure. Die Grignardlösung, aus 10 g *n*-Oktylchlorid und 1,9 g Magnesium in 80 ml Äther dargestellt, wurde tropfenweise unter Stickstoff und Umrühren zu einer auf —70° gekühlten Lösung von 18,4 g Tri-*n*-butylborat in 30 ml Äther zugegeben. Die Reaktionstemperatur wurde während der Umsetzung bei —65 bis —70° gehalten. Die Lösung durfte dann langsam Zimmertemperatur erreichen und wurde in einem Scheidetrichter in 100 ml Eiswasser + 5 ml konz. Schwefelsäure hydrolysiert. Die wässrige Schicht wurde von der ätherischen getrennt und zweimal mit je 30 ml Äther extrahiert. Von den vereinigten Ätherlösungen wurde die Hauptmenge des Äthers bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde stark alkalisch gemacht worauf das Butanol-Wasser-Gemisch im Vakuum abgetrieben wurde. Wasser wurde gelegentlich während der Destillation zugesetzt um die Wassermenge einigermassen konstant zu halten (~ 100 ml). Inzwischen hatte sich ein weißer Niederschlag gebildet, der abgenutscht, auf dem Filter mit einem Glasstopfen zusammengepresst, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Das Filtrat enthielt ein Öl, das zum größten Teil aus Hexakosan bestand. Oktylborsäure lässt sich aus Nitromethan oder Toluol umkristallisieren; Rohausbeute 6,3 g oder 59%. Sintert leicht bei 70°. Zersp. 77—78°. Sie zerfällt langsam an der Luft unter Bildung von Borsäure und Oktylalkohol. Wenig löslich in Wasser, löslich in Lauge (C₈H₁₈O₂B (158,1); Ber. C 60,77; H 12,11. Gef. C 60,09; H 12,57).

n-Heptylborsäure und *n-Decylborsäure* wurden in ähnlicher Weise dargestellt. Die beiden Substanzen zersetzen sich langsam an der Luft. *Heptylborsäure* ist schwerlöslich in Wasser.

Sie lässt sich aus Nitromethan oder Toluol umkristallisieren. Zersp. 81—83°. Sintert bei etwa 70°. Rohausbeute 43 %. *Decylborsäure* ist fast unlöslich in Wasser und Lauge. Sie wurde aus Nitromethan-Äthylacetat (1:1) umkristallisiert. Zersp. 76—78°. Ausbeute 44 %. ($C_{10}H_{22}O_2B$ (186,1): Ber. C 64,54; H 12,46. Gef. C 64,82; H 13,07).

Bei der Darstellung der *Lauryl-*, *Myristyl-*, *Cetyl-* und *Stearyl-*borsäuren wurden den Vorschriften für *Oktylborsäure* bis auf die Aufarbeitung des Reaktionsguts gefolgt. Wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte in Wasser ist es nicht notwendig die wässrige Schicht mit Äther zu extrahieren.

Laurylborsäure. Die bei der Aufarbeitung erhaltene ätherische Schicht wurde einige Stunden in den Kühlschrank gestellt, um den gebildeten Kohlenwasserstoff möglichst zum Ausfällen zu bringen, wonach dieser abfiltriert wurde. Diese Fraktion bestand aus fast reinem Tetrakosan. Schmp. 56,0—56,5°. ($C_{24}H_{50}$ (338,6) Ber. C 85,12; H 14,88. Gef. C 84,70; H 15,23). Die Ätherlösung wurde dann wie oben eingedampft. Der Niederschlag wurde wiederholt aus Toluol umkristallisiert, wobei die Lösung nur auf Zimmertemperatur gekühlt wurde, um Mitfällung von Kohlenwasserstoff zu vermeiden. Zersp. 70—75°. ($C_{12}H_{27}O_2B$ (214,2): Ber. C 67,30; H 12,71. Gef. C 68,03; H 12,54). Die Ausbeute war gering.

Myristylborsäure wurde ähnlich wie Laurylborsäure dargestellt. Ausbeute 24 %. Zersp. 74—76°. ($C_{14}H_{31}O_2B$ (242,2): Ber. C 69,41; H 12,90. Gef. C 70,38; H 12,89).

Cetylborsäure. Es wurde von 20 g Cetyl-bromid + 1,9 g Magnesium in 90 ml Äther und 18 g Tributylborat in 40 ml Äther ausgegangen. Die bei der Hydrolyse gewonnene Ätherlösung wurde über Nacht sich selbst überlassen. Nach Abfiltrieren des Niederschlags (Dotriakontan) wurde die Lösung einige Stunden auf -10° abgekühlt. Die gebildeten Kristalle, 3 g, die etwas mit Kohlenwasserstoff verunreinigt waren, wurden wiederholt aus Toluol umkristallisiert. Beim Eindampfen der Ätherlösung konnte noch etwas von der Substanz erhalten werden. Zersp. 78—79°. ($C_{16}H_{35}O_2B$ (270,3): Ber. C 71,08; H 13,06. Gef. C 72,52; H 13,38).

Stearylbor-säure wurde aus Stearylmagnesiumbromid und Tributylborat nach den Vorschriften für Oktyl- und Cetylborsäure dargestellt. Ausbeute 33 %. Zersp. 82—84°. ($C_{18}H_{39}O_2B$ (298,3): Ber. C 72,51; H 13,18. Gef. C 73,45; H 13,41).

Für die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit danken wir *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd*.

Acta Chem. Scand. 11 (1957) No. 2

1. Snyder, H. R., Kuck, J. A. und Johnson, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 105.
2. Lawesson, S.-O. *Arkiv Kemi* **10** (1956) 171.
3. Krause, E. und von Grosse, A. *Die Chemie der metallorganischen Verbindungen*. Berlin 1937, S. 200.

Eingegangen am 4. Februar 1957.

Synthesis of the *cis*- and *trans*-Isomers of Methyl 2,4*L*,21,21-tetramethyl- $\Delta^{2,3}$ -docosenoate

INGRID HEDLUND-STOLTZ and
EINAR STENHAGEN

Department of Medical Biochemistry, Institute of Medical Chemistry, University of Uppsala, Uppsala, Sweden

In the course of work on the synthesis of compounds structurally related to C_{27} -phthienoic acid from virulent tubercle bacilli¹, Ställberg-Stenhagen² prepared the *trans*-isomer of 2,4*D*-dimethyl- $\Delta^{2,3}$ -heneicosenoic acid. This acid and its ethyl ester were strongly laevorotatory. The corresponding *cis*-compound and the isomer with α -methylene structure were not isolated in pure form, but both appeared to be dextrorotatory.

The *cis*- and *trans*-isomers of methyl 2,4*L*,21,21-tetramethyl- $\Delta^{2,3}$ -docosenoate have now been prepared in order to study the biological properties of fatty acids related to the phthienoic acid type but possessing a neopentyl group in ω -position, the presence of which renders biological ω -oxidation difficult. The *trans*-ester is strongly dextrorotatory, whereas the *cis*-ester is laevorotatory, the molecular rotations being $+69^\circ$ and -40° , respectively. The geometrical arrangement of the substituent groups attached to the carbon atoms forming the α,β -double bond has thus a very marked effect on the optical rotation of the asymmetric carbon atom in γ -position.

The synthesis follows that of racemic methyl phthienoate described by Asselineau *et al.*³

Experimental. Methyl 17,17-dimethyloctadecanoate was prepared from *tert*-butylacetic acid and methyl hydrogen tetradecane-1,14-dioate *via* the Kolbe reaction. Hydrolysis gave