

Positionsspezifische ^{13}C -Markierung langkettiger Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren

von

Carina Schink
aus Dernbach

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften
Universität Koblenz-Landau, Campus Koblenz

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Imhof
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Sandra Spielvogel
Drittgutachter: Prof. Dr. Rainer Beckert

Prüfungskommission:
Prof. Dr. Wolfgang Imhof
Prof. Dr. Werner Manz
Prof. Dr. Joachim Scholz

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2020

Kurzfassung

Die Biopolyester Cutin und Suberin stellen hydrophobe Grenzbarrieren dar, die sich im Laufe der Evolution der Landpflanzen entwickelt haben. Cutin bildet den Hauptbestandteil der Cuticula, die den Pflanzen Schutz vor unkontrollierter Transpiration bietet. Die Einlagerung von Suberin in die Zellwände definierter Zellen des Wurzelgewebes ermöglicht eine kontrollierte Aufnahme von Wasser und Nährstoffen. Zu den wichtigsten monomeren Bestandteilen dieser biologischen Polyester gehören langkettige α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Bisher wurde der mikrobielle Abbau der Makromoleküle unzureichend erforscht. Zur Entschlüsselung der Zersetzung ist es notwendig, den Kreislauf der monomeren Bestandteile im Boden zu betrachten. Hierzu eignen sich vor allem Experimente mit positionsspezifisch ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren, die in der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisch zugänglich gemacht wurden. Die Synthesen umfassten Dicarbonsäuren der geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} , deren Carboxygruppen ^{13}C -markiert sind. Ebenfalls wurde die Synthese von ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} mit ^{13}C -Markierung an der Carboxygruppe realisiert. Weitere Zielverbindungen waren ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} , deren terminales hydroxyliertes Kohlenstoffatom mit ^{13}C markiert ist. Im Rahmen der durchgeführten Arbeit gelang es, alle 19 Zielcarbonsäuren erfolgreich in hohen Ausbeuten und Reinheiten darzustellen. Die Synthese der isotopenmarkierten Verbindungen erforderte die Entwicklung spezieller auf die jeweiligen Zielsubstanzen individuell angepasster Syntheserouten, die den Einbau des Kohlenstoffisotops ^{13}C ermöglichten. Für alle Zielverbindungen erfolgte die Einführung des ^{13}C durch die Verwendung von ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid (99 at%). Wegen der hohen Kosten des ^{13}C -markierten Ausgangsstoffes wurden alle Reaktionen zunächst unter der Verwendung analoger unmarkierter Edukte optimiert. Der letzte Teil der Arbeit bestand in der Ausführung eines Inkubationsexperimentes mit den ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren der Kettenlängen C_{12} , C_{18} , C_{22} und C_{30} . Mittels Phospholipidfettsäure-Analyse konnte gezeigt werden, dass die ^{13}C -Dicarbonsäuren zu unterschiedlichen Anteilen von verschiedenen Mikroorganismengruppen zum Aufbau von Phospholipidfettsäuren verwendet wurden. Außerdem konnte durch die Anreicherung des CO_2 mit dem Isotop ^{13}C nachgewiesen werden, dass die ^{13}C -markierten Fettsäuren von den Mikroorganismen zur Energiegewinnung abgebaut wurden. Für zukünftige Arbeiten wäre es interessant, Ausschnitte der Cutin- und Suberinstruktur nachzubilden. Durch die Veresterung der ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren und der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren untereinander oder mit Alkoholen könnten Dimere und Oligomere hergestellt werden.

Abstract

The biopolyesters cutin and suberin represent hydrophobic boundary barriers that have developed during the evolution of terrestrial plants. Cutin is the main component of the cuticle which is a wax-like layer on the outer surface of aerial plant organs providing protection from uncontrolled water loss. Suberin is deposited in cell walls of defined root tissue cells facilitating controlled absorption of water and nutrients. The most important monomeric components of these biological polyesters include long-chain α,ω -dicarboxylic acids and ω -hydroxycarboxylic acids. So far, microbial degradation of macromolecules has not been investigated sufficiently. To understand degradation it is necessary to examine the cycle of monomeric components in the soil. Experiments with position-specific ^{13}C -labeled α,ω -dicarboxylic acids and ω -hydroxycarboxylic acids are particularly suitable for this purpose. In the present thesis, these compounds were made synthetically accessible for the first time. The syntheses included α,ω -dicarboxylic acids of even chain lengths from C_{12} to C_{30} with ^{13}C -labeled carboxy groups. The synthesis of ω -hydroxycarboxylic acids of C_{14} , C_{18} , C_{22} , and C_{30} chain lengths with ^{13}C -labels on the carboxy group was also realized. Further target compounds were ω -hydroxycarboxylic acids of C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} and C_{30} chain lengths with ^{13}C -labeled terminal hydroxylated carbon atom. Within the scope of this work, all 19 target carboxylic acids were successfully obtained in high yields and purities. The synthesis of isotope-labeled compounds required the development of specific synthetic routes individually adapted to the respective target substances, facilitating the incorporation of carbon isotope ^{13}C . For all target compounds, ^{13}C was introduced by using ^{13}C -labeled potassium cyanide (99 at%). Due to high costs, reactions were initially optimized using analogous unmarked starting compounds. The final part of the thesis was an incubation experiment with ^{13}C -marked α,ω -dicarboxylic acids of chain lengths C_{12} , C_{18} , C_{22} and C_{30} . Phospholipid fatty acid analysis demonstrated that ^{13}C -dicarboxylic acids of varying proportions were used by various groups of microorganisms to generate phospholipid fatty acids. Additionally, enrichment of CO_2 with isotope ^{13}C showed that the ^{13}C -labeled fatty acids were degraded by microorganisms for energy production. For future work, it would be interesting to reproduce sections of the cutin and suberin structures by esterification of ^{13}C -marked α , ω -dicarboxylic acids and the ^{13}C -marked ω -hydroxycarboxylic acids with each other or with other suitable alcohols producing dimeric and oligomeric structures.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	
Abstract	
Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	vi
Lateinische Buchstaben	vi
Griechische Buchstaben	vii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	6
2 Theorie und Grundlagen	7
2.1 Die Grenzflächenbildner Cutin und Suberin	7
2.1.1 Cutin als Bestandteil der Cuticula	7
2.1.2 Suberinisierte Gewebe	10
2.1.3 Biosynthese der Polyester Cutin und Suberin	15
2.2 ¹³ C-markierte Verbindungen	21
2.2.1 Geschichte und Anreicherung	21
2.2.2 Synthese und Anwendung	23
2.3 Phospholipidfettsäuren	26
2.3.1 Phospholipidfettsäuren in Böden	26
2.3.2 Inkubationsstudien mit ¹³ C-markierten Verbindungen	30
3 Ergebnisse und Diskussion	33
3.1 Charakterisierung ¹³ C-markierter Verbindungen	33
3.1.1 Infrarotspektroskopie	33
3.1.2 Kernresonanzspektroskopie	35
3.1.2.1 ¹ H-Kernresonanzspektroskopie	36
3.1.2.2 ¹³ C-Kernresonanzspektroskopie	40
3.1.3 Massenspektrometrie	43

3.2 Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbon-und Hydroxycarbonsäuren	49
3.2.1 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)	49
3.2.1.1 Synthese der α,ω -Diole	53
3.2.1.2 Synthese der α,ω -Alkyl-bis-tosylate	55
3.2.1.3 Synthese der ω -Bromalkene.....	58
3.2.1.4 Synthese der α,ω -Dibromalkene	61
3.2.1.5 Synthese der α,ω -Dibromalkane	64
3.2.1.6 Synthese der ^{13}C -markierten Dinitrile	68
3.2.1.7 Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren.....	74
3.2.2 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$).....	81
3.2.2.1 Synthese der α,ω -Diene	85
3.2.2.2 Synthese der α,ω -Diole	88
3.2.2.3 Synthese der ω -Bromalkohole	90
3.2.2.4 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile	94
3.2.2.5 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren.....	98
3.2.3 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren ($^{13}\text{C-OH}$)	105
3.2.3.1 Synthese der α,ω -Dibromalkane	110
3.2.3.2 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylnitrile.....	111
3.2.3.3 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren.....	114
3.2.3.4 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylalkohole	116
3.2.3.5 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylacetate	120
3.2.3.6 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren	124
3.2.3.7 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren.....	128
3.3 Inkubationsexperiment mit ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)	134
3.3.1 Inkubationsexperiment	134
3.3.2 Quantifizierung der Phospholipidfettsäuren (PLFA) und des CO_2	134
3.3.3 Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.....	135
3.3.4 Kalkulation und statistische Analyse.....	136
3.3.5 Mikrobielle Gruppierung	137
3.3.6 Auswertung der Ergebnisse	139

4 Zusammenfassung und Ausblick	154
5 Experimenteller Teil.....	163
5.1 Allgemeines	163
5.2 Analysemethoden.....	165
5.2.1 Kernresonanzspektroskopie	165
5.2.2 Elementaranalyse	165
5.2.3 Gaschromatographie	165
5.2.4 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung	166
5.2.5 Gaschromatographie mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie-Kopplung	166
5.2.6 Elementaranalyse mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie-Kopplung	167
5.2.7 Infrarotspektroskopie	167
5.2.8 Schmelzpunktbestimmung.....	167
5.3 Synthese ¹³ C-markierter Dicarbonsäuren (¹³ COOH).....	168
5.3.1 Synthese der Dinitrile mit den Kettenlängen C ₁₂ & C ₁₄	168
5.3.2 Synthese der α,ω-Diole mit den Kettenlängen C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀ & C ₂₂	171
5.3.3 Synthese der α,ω-Alkyl-bis-tosylate mit den Kettenlängen C ₁₄ , C ₁₆ & C ₁₈	176
5.3.4 Synthese der α,ω-Alkyl-bis-tosylate mit den Kettenlängen C ₂₀ & C ₂₂	178
5.3.5 Synthese der Dinitrile mit den geradzahlig Kettenlängen C ₁₆ - C ₂₄	181
5.3.6 Synthese der Dicarbonsäuren mit den geradzahlig Kettenlängen C ₁₂ - C ₂₄	188
5.3.7 Synthese der ω-Bromalkene mit den Kettenlängen C ₁₃ , C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₈ , C ₂₂ & C ₃₀	198
5.3.8 Synthese der α,ω-Dibromalkene mit den Kettenlängen C ₂₄ , C ₂₆ & C ₂₈	204
5.3.9 Synthese der α,ω-Dibromalkane mit den Kettenlängen C ₂₄ , C ₂₆ & C ₂₈	207
5.3.10 Synthese der Dinitrile mit den Kettenlängen C ₂₆ , C ₂₈ & C ₃₀	209
5.3.11 Synthese der Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C ₂₆ , C ₂₈ & C ₃₀	214
5.4 Synthese ¹³ C-markierter Hydroxycarbonsäuren (¹³ COOH).....	219
5.4.1 Synthese von 13-Bromtridecan-1-ol (41)	219
5.4.2 Synthese der α,ω-Diene mit den Kettenlängen C ₁₇ , C ₂₁ & C ₂₉	220

5.4.3	Synthese der α,ω -Diole mit den Kettenlängen C_{17} , C_{21} & C_{29}	224
5.4.4	Synthese der ω -Bromalkohole mit den Kettenlängen C_{17} & C_{21}	227
5.4.5	Synthese von 29-Bromnonacosan-1-ol (57)	230
5.4.6	Synthese der ω -Hydroxynitrile mit den Kettenlängen C_{14} , C_{18} & C_{22}	231
5.4.7	Synthese von 30-Hydroxytriacontanitril (59).....	237
5.4.8	Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} & C_{18}	240
5.4.9	Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{22} & C_{30}	243
5.5	Synthese ^{13}C -markierter Hydroxycarbonsäuren (^{13}C -OH).....	247
5.5.1	Synthese der α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{14} & C_{20}	247
5.5.2	Synthese der ω -Alkenylnitrile mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} & C_{31}	249
5.5.3	Synthese der ω -Alkenylsäuren mit den Kettenlängen C_{15} & C_{16}	257
5.5.4	Synthese der ω -Alkenylsäuren mit den Kettenlängen C_{19} , C_{23} & C_{31}	261
5.5.5	Synthese der ω -Alkenylalkohole mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} & C_{23}	266
5.5.6	Synthese von Triacont-30-en-1-ol (85)	274
5.5.7	Synthese der ω -Alkenylacetate mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} & C_{31}	276
5.5.8	Synthese der ω -Acetoxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} & C_{22}	286
5.5.9	Synthese von 30-Acetoxytriacontansäure (95).....	293
5.5.10	Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} & C_{31}	295
5.6	Andere Synthesestrategien.....	301
5.6.1	Synthese von 2-(3-Bromopropoxy)tetrahydropyran (45).....	301
5.6.2	Synthese von 8-Chlor-(4-methylbenzensulfonat)octanol (62)	302
5.6.3	Synthese von 9-Chlornonannitril (63a)	303
5.6.4	Synthese von 9-Chlornonansäure (64a).....	305
5.6.5	Synthese von 9-Chlornonan-1-ol (65a)	306
5.7	Inkubationsexperiment.....	308
5.7.1	Inkubation der Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{12} , C_{18} , C_{22} & C_{30}	308
5.7.2	Phospholipidfettsäure-Analyse (PLFA-Analyse)	312
5.7.3	Angaben zu den Messmethoden	316

Literaturverzeichnis.....	317
Abbildungsverzeichnis.....	I
Tabellenverzeichnis.....	IV
Danksagung.....	V
Selbständigkeitserklärung.....	VII

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

abs.	absolut
appl.	appliziert
<i>A. thaliana</i>	<i>Arabidopsis thaliana</i>
at%	Atomprozent
ABC	Adenosintriphosphate binding cassette
ATR	attenuated total reflection
br.	breites Signal (NMR)
CAS	Chemical Abstracts Service
CoA	Coenzym A
CUE	Kohlenstoffnutzungseffizienz
CYP	Cytochrom Pigment 450
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	doppeltes Dublett (NMR)
DHP	3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	doppeltes Triplett (NMR)
EA	Elementaranalyse
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
ER	Endoplasmatisches Retikulum
eV	Elektronenvolt
FAME	Fettsäuremethylester
FID	Flammenionisationsdetektor
GPAT	Glycerol-3-phosphat-Acyltransferase
GC	Gaschromatographie
IR	Infrarotspektroskopie

IS	Interner Standard
J	Kopplungskonstante (NMR)
KW	Kohlenwasserstoffe
LTP	Lipidtransferprotein
m	Multiplett (NMR)
m	medium (IR)
MAG	Monoacylglycerin
m/z	Massezahl pro Ladung (MS)
MS ⁺	Molekülpeak (MS)
MS	Massenspektrum
NMR	Kernmagnetresonanz
PLFA	Phospholipidfettsäuren
ppm	parts per million (NMR)
quar	Quartett (NMR)
quin	Quintett (NMR)
R _f	Retentionsfaktor
s	Singulett (NMR)
s	strong (IR)
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TsCl	<i>para</i> -Toluensulfonsäurechlorid
VLCFA	Very long chain fatty acids
w	weak (IR)

Griechische Buchstaben

δ	chemische Verschiebung (NMR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die Besiedlung der Landmassen durch Pflanzen stellt eines der wichtigsten und folgenreichsten evolutionären Ereignisse in der Geschichte des Lebens auf der Erde dar.^[2] Vor etwa 475 Millionen Jahren eroberten die Pflanzen einen Lebensraum, der ihnen viele Vorteile für ihre Entwicklung bot.^[3] So lieferte die Atmosphäre Kohlenstoffdioxid und Licht für die Photosynthese in weit größeren Mengen als die aquatischen Habitate.^[4] Zudem war der Boden reich an mineralischen Nährstoffen und anfangs existierten nur wenige Pflanzenfresser und Krankheitserreger.

Der Übergang von der aquatischen zur terrestrischen Lebensweise war jedoch mit umfassenden morphologischen, anatomischen und physiologischen Anpassungen an die neuen Umweltfaktoren auf dem Festland verbunden. Eine der größten Herausforderungen stellten die begrenzten Wasserressourcen im Boden und der geringe Wassergehalt der Atmosphäre dar.^[5]

So sind die Gewebe der Pflanzen fast vollständig mit Wasser gesättigt, während die relative Feuchte der Luft nur selten annähernd 100% beträgt. Aufgrund des daraus resultierenden Wassergradienten ist die Transpiration so hoch, dass ungeschütztes Pflanzengewebe innerhalb kurzer Zeit austrocknet und die Lebensfähigkeit verliert.^[4] Folglich erforderte die Besiedlung terrestrischer Lebensräume die Entwicklung einer effektiven Schutzschicht, um das Austrocknen der Pflanzen zu verhindern. Die Cuticula, die eine wachsartige Schicht auf der Außenseite oberirdischer Pflanzenteile darstellt, ist daher eine der wichtigsten Anpassungen der Terrestrialisierung. Sie bildet eine hydrophobe Grenzschicht zwischen dem Pflanzengewebe und der Umwelt, die überwiegend aus dem Biopolymer Cutin besteht und zur Vermeidung von unkontrollierten Wasserverlusten beiträgt.^[6]

Während bei Wasserpflanzen die Aufnahme von Wasser und Nährstoffen ständig über die gesamte Oberfläche erfolgen kann, benötigen terrestrische Pflanzen hoch spezialisierte Organe für einen geregelten Wasser- und Nährstoffhaushalt. Im Laufe der Evolution der Landpflanzen verlagerte sich die Wasseraufnahme zunehmend in die basalen Bereiche. Rhizoide und Wurzeln entwickelten sich als besondere Pflanzenorgane zur Aufnahme begrenzter Ressourcen.^[7] Durch die Einlagerung der wachsartigen Substanz Suberin in die Zellwände

definiten Zellen des Wurzelgewebes entsteht eine hydrophobe Barriere zwischen der Pflanze und der Bodenumgebung.^[8] Der Diffusionswiderstand für Wasser wird erhöht und der apoplastische Wasser- und Ionentransport gehemmt. Suberinisierte Zellwände ermöglichen eine kontrollierte Aufnahme von Wasser und Mineralien über die Zellmembran.^[9]

Weitere Aufgaben der extrazellulären Diffusionsbarrieren bestehen im Schutz der Pflanzen vor biotischem und abiotischem Stress, welchem sie aufgrund der sessilen Lebensweise nicht durch Standortwechsel entgehen können.^[10]

Chemisch gesehen handelt es sich bei den Grenzflächenbildnern Cutin und Suberin um Biopolyester.^[11] Ihr artübergreifendes Vorkommen in allen höheren Pflanzen unterstreicht ihre Wichtigkeit für die Pflanzenwelt.^[12]

Als Ester bestehen die beiden Polymere Cutin und Suberin aus monomeren Bausteinen, die über eine oder mehrere Carboxyl- und/oder Alkoholfunktionen verfügen. Den größten Bestandteil der Biopolymere bilden langkettige aliphatische Fettsäuren, α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Diese liegen nicht nur in gesättigter, sondern häufig auch in einfach oder zweifach ungesättigter Form vor. Zudem sind oxygenierte Derivate gesättigter Carbonsäuren in den Polyestern vertreten. So können die aliphatischen Fettsäuren, α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren durch den Einbau von einer Epoxygruppe oder von 1 bis 2 Hydroxygruppen mittig der Kohlenstoffkette funktionalisiert sein.^[6] Mit etwas geringeren Mengenanteilen sind langkettige Alkan-1-ole und α,ω -Alkandiole als monomere Bausteine der Biopolymere aufzuführen. Der dreiwertige Alkohol Glycerol, der in Suberin häufig in höheren Mengen enthalten ist als im Cutin, ist ebenfalls ein wichtiger Bestandteil der Polyester.^[9] Währenddessen Cutin lediglich aus aliphatischen Verbindungen aufgebaut ist, enthält Suberin auch signifikante Mengen aromatischer Monomere. Hierbei handelt es sich größtenteils um das Zimtsäure-Derivat Ferulasäure.^[13]

Polymerchemisch betrachtet bestehen die Biopolyester Cutin und Suberin aus mono-, bi- und polyfunktionalisierten Monomeren. Bausteine mit nur einer funktionellen Gruppe wie beispielsweise aliphatische Fettsäuren und primäre Alkohole bilden dabei die Kettenenden. Aus zweifach funktionalisierten Molekülen wie α,ω -Dicarbonsäuren, ω -Hydroxycarbonsäuren und α,ω -Alkandiole entstehen lineare Makromolekülbereiche. Tri- oder höherfunktionalisierte Verbindungen wie Glycerol und mittelkettig oxygenierte Carbonsäuren führen letztlich zu einer dreidimensionalen verzweigten Polymerstruktur.^[14,15]

Zwar sind die Monomere, aus denen die Biopolyester aufgebaut sind, weitestgehend bekannt, jedoch ist die detaillierte makromolekulare Struktur der Polymere oftmals nicht geklärt.^[1]

Analytische Untersuchungen mittels Massenspektrometrie und Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie von Oligomerblöcken aus partiell depolymerisiertem Cutin und Suberin können lediglich ein Verständnis dafür vermitteln, wie spezifische Monomere untereinander verestert sein können. Sie geben keinen vollständigen Überblick über die Polyesterstruktur, erlauben aber das Erstellen von hypothetischen Modellen zur Struktur.^[16] Zudem wurde erkannt, dass die Polymerstruktur nicht nur durch die Monomerzusammensetzung, sondern auch durch die polymerisierenden Enzyme, die Mikroumwelt an der Polymerisationsstelle und durch Wechselwirkungen mit Zellwandpolysacchariden beeinflussbar ist.^[1]

Ein weiteres interessantes Forschungsfeld stellt die Biosynthese der Polyester dar. Es konnten bereits viele Gene und Enzyme, die an der Biosynthese beteiligt sind, identifiziert werden. Fettsäuren, die in Plastiden synthetisiert werden, dienen als Ausgangsstoffe. Diese werden enzymatisch verlängert und oxygeniert, sodass auch ω -Hydroxysäuren und α,ω -Dicarbonsäuren als Monomere entstehen, die zu Oligomeren verestert werden können.^[17] Interessant ist dabei ebenfalls die Frage, wie die hydrophoben Moleküle zur Zellwand transportiert und dort abgelagert werden können. In diese Prozesse sind vor allem Lipid-Transportproteine (LTP) und ABC-Transporter involviert.^[18]

In der Bodenkunde werden cutin- und suberinspezifische Monomere häufig als Biomarker zum Ermitteln der Beiträge von oberirdischen und unterirdischen Pflanzenorganen zur organischen Bodensubstanz (OBS) verwendet.^[19,20] So konnte von Spielvogel et al. gezeigt werden, dass die Menge cutinspezifischer Lipide mit der Bodentiefe stark abnimmt. Der Eintrag von Blatt- und Nadelmaterial wirkt sich daher lediglich auf den Oberboden aus. Zum Nachweis wurden Bodenproben aus zunehmender Bodentiefe und zunehmendem Abstand zu den Stämmen verschiedener Baumarten entnommen. Mittels basischer Hydrolyse wurden ester-gebundene Lipide freigesetzt und anschließend analysiert. Die Menge und Verteilung suberinspezifischer Monomere spiegelt deutlich das spezifische Wurzelsystem der verschiedenen Baumarten wieder. Demnach wird die Zusammensetzung und Verteilung von organischem Material in Waldböden überwiegend von den Wurzelsystemen der vorherrschenden Baumarten beeinflusst.^[21]

Des Weiteren können spezifische Cutin- und Suberinmonomere auch als Biomarker für die Rekonstruktion verschiedener Pflanzenarten und Pflanzentaxa in Böden geeignet sein. Mit Experimenten zur Bestimmung der Blatt- und Wurzellipide von 11 unterschiedlichen Baumarten konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung und Häufigkeit der Monomere zwischen den Pflanzenorganen, -arten und -taxa erheblich variieren kann. Besonders her-

vorzuheben sind die Unterschiede in der Blattlipidzusammensetzung von immergrünen Nadelbäumen und laubabwerfenden breitblättrigen Angiospermen. Wichtige Biomarker für Koniferen aus der Familie der Kieferngewächse stellen hierbei die ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{12} und C_{14} dar. So kann ihr Vorkommen in Laubbaumbeständen beispielsweise auf die frühere Existenz von Nadelbaumplantagen zurückzuführen sein.^[22]

Die Biomarker erlauben Rückschlüsse auf die Quellen der organischen Bodensubstanz. Hierbei gilt, je spezifischer die Biomarkerstruktur, desto besser gelingt die Zuordnung zur Ursprungsquelle.^[23] Pflanzliche Lipide stellen eine der aussichtsreichsten Substanzklassen dar, die als Biomarker verwendet werden können. Vorteilhaft sind neben ihrer großen Vielfalt sowie ihrer Spezifität für taxonomische Gruppen, die langfristige Konservierung in paläo-ökologischen und geoarchäologischen Archiven.^[20] Studien zur Verweildauer von Markern zeigten beispielsweise anhand von Lipidanalysen, dass sich in einem Graslandboden, der vor etwa 60 Jahren in einen Wald umgebildet wurde, noch immer molekulare Hinweise auf die frühere Vegetation befinden.^[24]

Der mikrobielle Abbau von Suberin und Cutin hingegen ist relativ unzureichend erforscht. Festkörper-kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die organische Bodensubstanz im Wesentlichen aus hochaliphatischem, geradkettigem Biopolymermaterial besteht.^[25] Allerdings konnte noch nicht abschließend geklärt werden, wie die Prozesse der Zersetzung und Humifizierung im Detail ablaufen.^[26] So wird einerseits angenommen, dass die Makromoleküle Cutin und Suberin vollständig in Monomere depolymerisiert werden, die anschließend polykondensiert werden, um Huminstoffe mit Polymerstruktur und hohem Molekulargewicht zu erzeugen.^[27] Ebenfalls wird diskutiert, ob Cutin und Suberin gegen die chemische Zersetzung weitestgehend resistent sind und nur geringfügige Veränderungen im Boden durchlaufen.^[28] Womöglich werden die pflanzlichen Biopolyester über eine Kombination mehrerer Wege dem Boden zurückgeführt.

Um den Abbau von Cutin und Suberin umfassend entschlüsseln zu können ist es erforderlich, den Kreislauf der monomeren Bestandteile im Boden zu betrachten. Zwar ermöglichen Biomarkerstudien eine detaillierte Zuordnung der Lipide zur Quellvegetation, jedoch ist das Wissen über die Prozesse des Lipidumsatzes durch Mikroorganismen noch begrenzt. Informationen über die quantitativen Anteile der mikrobiellen Neusynthese einzelner Verbindungen sowie der Transformation und dem intaktem Recycling vorhandener Lipide wurden bisher nur selten aus Boden, sondern überwiegend aus Reinkulturuntersuchungen erlangt. Als besonders hilfreich bei der Entflechtung des komplexen Netzwerks des Lipid-

umsatzes erwiesen sich Inkubationsversuche mit isoto­penmarkierten Substanzen. Ein Beispiel bietet die Injektion isoto­penmarkierter Ölsäure in ein aquatisches Sediment. Dabei wurde ein geringer Teil der markierten Ölsäure-Atome in gesättigten Fettsäuren wieder gefunden. Es wird angenommen, dass der größte Mengenanteil der Ölsäure oxidativ verstoffwechselt oder in lipidfreie mikrobielle Zellkomponenten eingebaut wurde.^[29]

Eine andere Studie beabsichtigte die Untersuchung der Mechanismen der Membransynthese durch die Zugabe von ¹³C-markierter Glucose, einem unmittelbar verwertbaren Metaboliten, zu marinen Sedimenten. Dabei wurde der Einbau von ¹³C in die Glycerin-Einheiten von mikrobiellen Zellmembranen nachgewiesen, was auf eine Neusynthese des Glycerins aus der ¹³C-markierter Glucose hinweist. Die Isoprenketten der Archaeen hingegen weisen keine ¹³C-Anreicherungen auf, weshalb angenommen wird, dass sie recycelt werden.^[30]

Weiterhin wichtige Ergebnisse lieferte eines der ersten Feldexperimente zum mikrobiellen Lipidumsatz im Boden basierend auf isoto­penmarkierten Fettsäuren. Durch den Eintrag von ¹³C-markierter Palmitinsäure in ein agrarwirtschaftlich genutztes Feld konnte gezeigt werden, dass ein Teil des zugesetzten Palmitats im Zitronensäurezyklus zu CO₂ oxidiert wurde, währenddessen ein weiterer Teil intakt oder modifiziert in die Phospholipide von mikrobiellen Zellmembranen eingebaut wurde.^[31] Der Einbau der markierten Palmitinsäure in die mikrobiellen Phospholipidfettsäuren (PLFA) konnte fragmentspezifisch mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie erfasst werden.

Positionsspezifische ¹³C-Markierungen von Lipiden ermöglichen neue Einblicke in die komplexen Abläufe von Lipidkreisläufen. Zudem trägt die Kenntnis über mikrobielle Veränderungen von Biomarkern dazu bei, die Umsatzprozesse einer der wichtigsten Substanzklassen der organischen Bodensubstanz nachzuvollziehen.

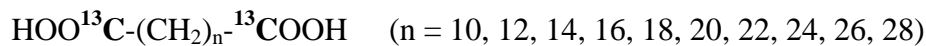
Die Klärung der Frage, wie die Polyester Cutin und Suberin abgebaut und von Mikroorganismen dem Boden zurückgeführt werden, ist somit an die Notwendigkeit von isoto­penmarkierten Biomarkern geknüpft. Durch die Kombination von positionsspezifischer Markierung mit fragmentspezifischem Isotopeneinbau bietet sich die einzigartige Möglichkeit, Transformationen der monomeren Cutin- und Suberinbestandteile zu untersuchen und potentielle Spaltprodukte zu identifizieren.

Problematisch ist jedoch der Mangel an kommerziell erhältlichen ¹³C-markierten Monomeren. Das Ziel der Arbeit bezieht sich daher auf die Synthese und Analyse positionsspezifisch markierter monomere Bausteine der Polyester sowie erste Inkubationsexperimente mit auserwählten isoto­penmarkierten Substanzen.

1.2 Zielsetzung

Die Zielstellungen für die Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- I. Synthese der unverzweigten, gesättigten α,ω -Dicarbonsäuren mit den geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} , die jeweils an den beiden Carboxylgruppen ^{13}C -markiert sind



- II. Synthese der unverzweigten, gesättigten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} , die jeweils an der Carboxylgruppe ^{13}C -markiert sind



- III. Synthese der unverzweigten, gesättigten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} , die jeweils am Kohlenstoffatom der Hydroxygruppe ^{13}C -markiert sind



- IV. Inkubationsexperimente mit den ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren der Kettenlängen C_{12} , C_{18} , C_{22} und C_{30}

2 Theorie und Grundlagen

2.1 Die Grenzflächenbildner Cutin und Suberin

2.1.1 Cutin als Bestandteil der Cuticula

Die Cuticula bildet eine im Laufe der Evolution der Landpflanzen entwickelte Schutzschicht, die alle primären und oberirdischen Organe zur Atmosphäre hin abgrenzt. Als extrazelluläre Grenzfläche bedeckt sie somit artübergreifend die Blätter, Früchte, Blütenorgane und primären Sproßachsen höherer Pflanzen.^[5] Die Rinde, das sekundäre Abschlussgewebe der Gehölzpflanzen enthält stattdessen Einlagerungen des Polymers Suberin.^[12]

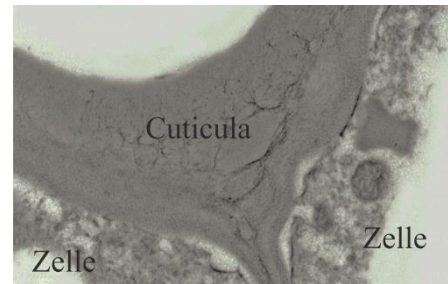


Abbildung 1: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme angrenzender Epidermiszellen einer Tomatenfrucht ^[1]

Das pflanzliche Gewebe vor Austrocknung zu schützen stellt die wichtigste Aufgabe der Cuticula dar. Durch die stomatäre Transpiration wird den Pflanzen ein geregelter Gasaustausch mit der Atmosphäre ermöglicht, der die Aufnahme von Kohlenstoffdioxid sowie die Abgabe von Wasserdampf und Sauerstoff umfasst. Hinzukommend schirmt die cuticuläre Schicht das pflanzliche Gewebe vor Niederschlägen ab, sodass eine Auswaschung lebensnotwendiger Mineralstoffe verhindert wird.^[4] Schutz vor UV-Strahlung, mechanischer

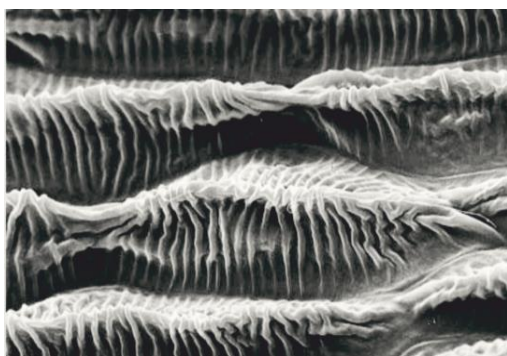


Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Blütenblattoberfläche von *Mutisia decurrens*^[33]

Beschädigung sowie vor Pflanzenpathogenen und pflanzenfressenden Insekten gehören ebenfalls zu den Funktionen der Cuticula.^[32] Nicht selten weist die Cuticula eine raue Oberflächenstruktur auf, die durch aufgelagerte Wachskristalle oder Cuticularfaltung hervorgerufen wird. Aus dieser hydrophoben Oberflächenarchitektur resultiert die selbstreinigende Fähigkeit von Blattflächen, die als Lotus-effekt bekannt ist.^[33]

Die Dicke der Polymerschicht kann zwischen verschiedenen Pflanzenarten, als auch zwischen unterschiedlichen Organen derselben Pflanze variieren.^[12] So ist die Cuticula der Blätter des Kreuzblütlers *Arabidopsis thaliana* circa 25 nm dick, währenddessen sie beim Spross von

Ariocarpus fissuratus aus der Familie der Kakteengewächse eine Dicke von 225 μm aufweist.^[34,35] Die meisten Spezies verfügen jedoch über Schichtdicken im Bereich von 0,1 bis 10 μm .^[5] Synthetisiert wird die stark wasserundurchlässige Cuticula von den Zellen der Epidermis, auf deren Außenwände sie auch aufgelagert wird.^[36] Sie besteht aus den folgenden lipophilen Hauptbestandteilen: dem Biopolymer Cutin, dem Biopolymer Cutan und den cuticulären Wachsen.

Beim Cutin handelt es sich um einen Polyester, der überwiegend aus Fettsäurederivaten besteht und die mechanisch stabile Matrix der Cuticula bildet. Zwar ist das Cutin in organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch lässt es sich durch esterspaltende Reagenzien depolymerisieren und ermöglicht somit die Analyse der monomeren Bestandteile. Die Spaltung der Esterbindungen kann nicht nur chemisch durch alkalische Hydrolyse oder Umesterungen erfolgen, sondern auch enzymatisch durch Pankreaslipasen und Cutinasen.^[6] Währenddessen bei der chemischen Depolymerisation Monomere erhalten werden, entstehen bei der enzymatischen Spaltung häufig Oligomere.^[37] Durch den Einsatz von deuterierten Spaltungsreagenzien können Rückschlüsse auf funktionelle Gruppen, die durch die Depolymerisation zerstört wurden, geschlossen werden. So wird beispielsweise durch die Verwendung von deuteriertem Lithiumaluminiumhydrid Deuterium am Kohlenstoff der funktionellen Gruppe eingeführt, welches dann im Massenspektrum auf deren Präsenz im Originalmolekül hinweist.^[38]

Fast alle Monomere des Cutins sind aliphatische, langkettige oxygenierte Fettsäuren. Hauptsächlich sind Carbonsäuren der Kettenlängen C_{16} und C_{18} vertreten. Zwar existieren auch kürzer- oder längerkettige Monomere im Cutin, jedoch liegen diese in deutlich geringeren Konzentrationen vor. Die Fettsäuren besitzen häufig eine terminale Hydroxygruppe. Viele dieser ω -Hydroxysäuren verfügen innerhalb der Kette über weitere sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen. Dabei kann es sich um 1 bis 2 weitere Hydroxygruppen oder um Epoxy- und Ketogruppen handeln. Die monomeren Bestandteile existieren nicht nur in gesättigter, sondern häufig auch in einfach oder zweifach ungesättigter Form. Dabei ist anzumerken, dass die Monomere der Kettenlänge C_{18} wesentlich öfter ungesättigt vorliegen als die der Kettenlänge C_{16} . Ebenfalls in Cutin enthalten sind geringere Mengen unsubstituierter α,ω -Dicarbonsäuren, Fettaldehyde, primäre Alkohole und α,ω -Alkandiole.^[6] Auch wenn lange Zeit angenommen wurde, dass Glycerin lediglich in Suberin enthalten ist, wurde mittlerweile nachgewiesen, dass Glycerin ebenfalls einen Bestandteil von Cutin darstellt.^[39] Zu sehr geringen Anteilen, die weniger als 1% umfassen, finden sich in manchen Cuticeln aromatische

Komponenten. Hierbei handelt es sich um Ferulasäure, Kaffesäure und *p*-Cumarsäure.^[40] Variationen der Zusammensetzung der Lipide sind sowohl bei verschiedenen Organen derselben Pflanze, als auch zwischen identischen Organen unterschiedlicher Pflanzenarten zu beobachten.^[6]

Währenddessen die primären Hydroxygruppen im Cutin nahezu vollständig mit Carboxylgruppen verestert sind, können die sekundären Hydroxygruppen auch frei vorliegen. Es wird angenommen, dass ungefähr die Hälfte aller sekundären Hydroxygruppen nicht verestert sind.^[41] Die kovalenten Esterbindungen verknüpfen die monomeren Bausteine zum Biopolymer Cutin.^[42] Dabei ermöglicht die Veresterung von aliphatischen Monomeren mit Glycerin die Entstehung einer dreidimensionalen verzweigten Polymerstruktur.^[39]

Eine weitere Komponente der Cuticularmembran bildet das nicht depolymerisierbare Cutan. Dessen Struktur und chemische Komposition sind bisher nur unzureichend erforscht. Möglicherweise ist das Cutan strukturell mit dem Cutin vernetzt. In der monomeren Zusammensetzung scheint das Cutan dem Cutin jedenfalls weitestgehend zu ähneln.^[6] Gegensätzlich zum Cutin sind die Monomere im Cutan jedoch nicht über Esterbindungen, sondern über Etherbrücken und direkte C-C-Bindungen verknüpft. Es wird angenommen, dass die Verknüpfung über Lipoxy- und Peroxygenasen als Schlüsselenzyme verläuft.^[43]

Die letzte Hauptkomponente der Cuticula stellt die Gruppe der cuticulären Wachse dar, die entweder als intracuticuläre Wachse in das Cutinpolymer eingelagert oder als epicuticuläre Wachse auf die Oberfläche der Cuticula aufgelagert sein können. Bei den cuticulären Wachsen handelt es sich um geradkettige gesättigte Aliphaten der Kettenlängen C₂₀ bis C₆₀. Die Stoffklassen umfassen Alkane, Aldehyde, primäre und sekundäre Alkohole, Ketone, Fettsäuren und Ester. Weiterhin können sekundäre Metabolite wie Triterpenoide, Phenylpropanoide und Flavonoide als cuticuläre Wachse vorkommen.^[44] Insgesamt weisen die monomeren Wachse einen Anteil an der cuticulären Masse von 20 - 60% auf.^[45] Sie stellen einen wichtigen abdichtenden Bestandteil der Cuticula dar. Dementsprechend wurde nach der Extraktion von Cuticularmembranen mit organischen Lösungsmitteln zur Entfernung der cuticulären Wachse ein Anstieg der Wasserpermeabilität um das 100 bis 1000fache registriert.^[10]

Zuletzt soll die Ultrastruktur der Cuticula, die aus verschiedenen Schichten besteht, betrachtet werden.

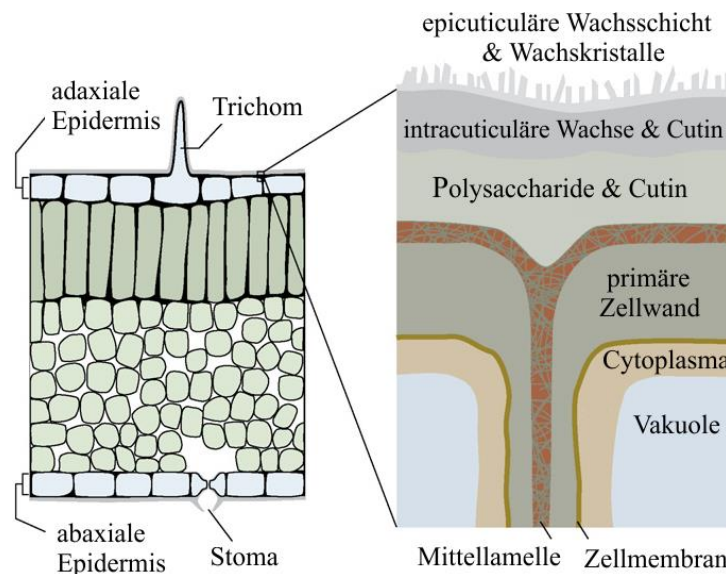


Abbildung 3: Schematischer Querschnitt durch ein Blatt mit aufliegender Cuticula (verändert nach ^[9])

Auf die äußerste Zellwand der Epidermis aufgelagert befindet sich die erste Schicht, die aus Polysacchariden der Zellwand und dem Cutinpolyester besteht. Darauf folgt eine Schicht aus dem Cutinpolymer und intracuticulären Wachsen. Die äußerste Schicht der Cuticula bildet ein epicuticulärer Wachsfilm, auf den epicuticuläre Wachskristalle aufgelagert sein können.^[9]

2.1.2 Suberinisierte Gewebe

Währenddessen sich das Vorkommen von Cutin auf oberirdische Pflanzenorgane begrenzt, konnte Suberin auch in unterirdischen Organen nachgewiesen werden.^[46] Beim Suberin handelt es sich um ein Biopolymer, das in den Zellwänden unterschiedlichster Pflanzengewebe vorkommt.^[47] Dabei kann das Suberin sowohl als Barriere zur Umwelt hin fungieren, als auch innerhalb der Pflanze funktionale Gewebe voneinander trennen.^[6] Das wohl bekannteste Beispiel für das Vorkommen von suberinisiertem Gewebe bilden die Korkzellen des Sprossperiderms der Korkeiche (*Quercus suber*), die die Korksicht undurchlässig für Flüssigkeiten und Gase machen.^[16,48] Mit einem Suberinanteil von über 50% der Trockenmasse gehört die Korkeiche zu den Pflanzen mit den höchsten bisher bekanntesten Suberingehalten.^[49] Suberinisierte Zellwände finden sich außerdem in gereiften Samen, den Pigmentsträngen von Körnern, den Bündelscheidenzellen von Gräsern, den Zellwänden von Idioblasten und verschiedenen Baumwollfasern.^[8]

Im Wurzelgewebe konnten Suberinablagerungen in der Endodermis identifiziert werden.^[50] Dort bilden Casparische Streifen und Suberinlamellen eine hydrophobe Diffusionsbarriere zwischen dem Wurzelgewebe und der Bodenumgebung. Über die Transpiration verlieren die Pflanzen stetig Wasser. Aufgrund des resultierenden negativen Wasserpotentials werden Wasser und darin gelöste Nährstoffe über langgestreckte Rhizodermiszellen, die als Wurzelhaare bezeichnet werden, aufgenommen. Zwischen den Wurzelhaaren und der Epidermis kann der Wassertransport apoplastisch zwischen den Zellwänden, symplastsich durch das Cytoplasma der Zelle oder transzellulär über beide Wege erfolgen. In der Endodermis hemmen die zellwandmodifizierte Strukturen den apoplastischen Wassertransport.^[51] Die

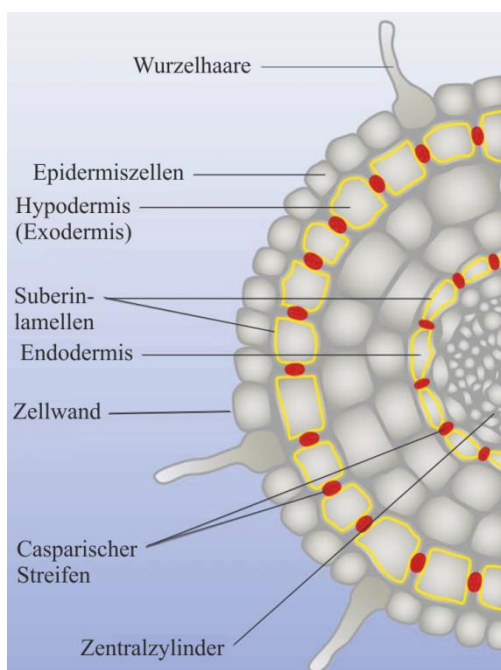


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Wurzelquerschnitts^[10]

Casparischen Streifen bilden hydrophobe Barrieren zwischen den radialen Zellwänden der Endodermiszellen, die überwiegend aus Lignin und Suberin bestehen.^[52,53] An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die postulierte Ansicht, Suberin sei immer Bestandteil der Casparischen Streifen derzeit kontrovers diskutiert wird.^[53,54] Suberinlamellen entstehen durch Suberineinlagerungen zwischen der kompletten Zellwand und der Zellmembran der Endodermiszellen.^[55] Die hydrophoben Grenzbarrieren schützen die Pflanzen nicht nur vor unkontrolliertem Wasserverlust, sondern ermöglichen die regulierte Aufnahme von Wasser und Nährstoffen über die Plasmamembran und verhindern somit die Aufnahme schädlicher Solute.^[56] Auch die Hypodermis kann Suberineinlagerungen enthalten und den apoplastischen Transport hemmen. Sind außer Suberinlamellen auch Casparystreifen ausgeprägt, wird sie als Exodermis bezeichnet.^[7]

Eine weitere wichtige Funktion von Suberin besteht in der Unterstützung der Wundheilung. Beispielsweise reagiert die Balsam-Tanne (*Abies balsamea*) auf die Verwundung von Wurzelgewebe mit der Ausbildung von stark suberinisierten Zellwänden. Wundinduzierte Suberinisierungsprozesse wurden nicht nur bei Knollen und anderen Organen, die sowieso von Suberin geschützt werden, nachgewiesen, sondern auch bei Früchten und Blättern, die eigentlich Cutin enthalten.^[6] Suberinisierung scheint daher eine universelle Methode zur Wundheilung in allen pflanzlichen Organen darzustellen.^[57]

Weiterhin kann die Synthese und Auflagerung von Suberin durch den Befall von Pflanzen mit Parasiten und Insekten induziert werden. Auch abiotischer Stress wie Sauerstoffmangel, veränderte Bodensäure, Mineralienmangel, Schadstoffe im Boden und extreme Temperaturen können eine lokale Suberinsierung von Zellwänden auslösen.^[53] So schützt sich beispielsweise die Weinrebe (*vitis vinifera*) bei Kältestress durch Suberineinlagerungen in der Rinde vor Frostschäden.^[58]

Generell befinden sich die Suberinauflagerungen auf der inneren Oberfläche der primären Zellwände. Sie bilden die sekundäre Zellwand aus, die für die Dicke der suberinierten Zellwände am meisten verantwortlich ist. In der Regel sind diese relativ dünn und umfassen weniger als 1 μm Durchmesser.^[59] Zwischen der Zellmembran und den Suberinlamellen agieren lignin- und cellulosereiche Ablagerungen als tertiäre Zellwand.^[60]

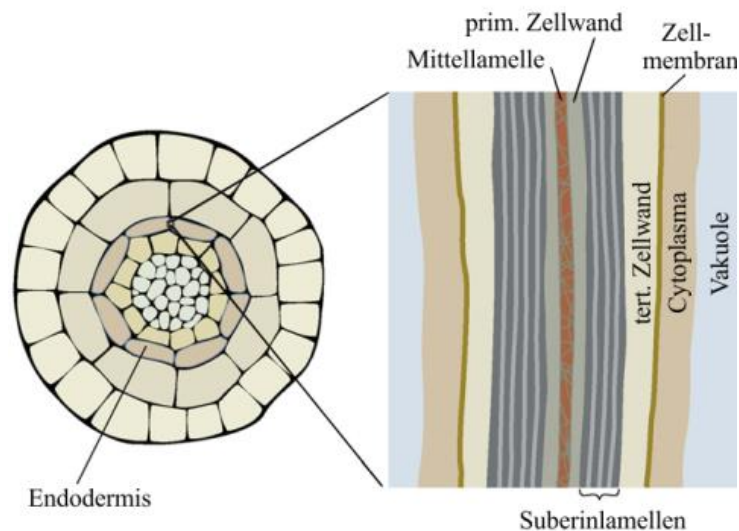


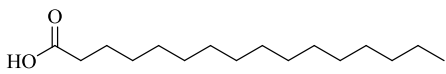
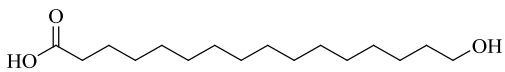
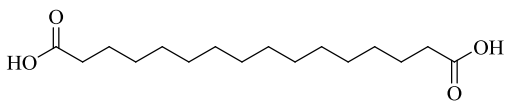
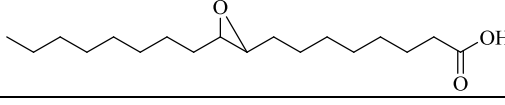
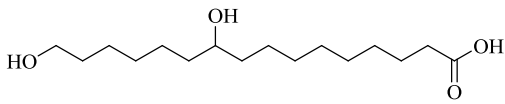
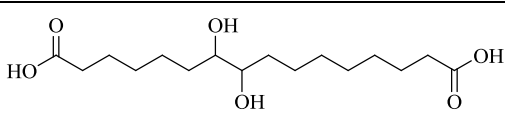
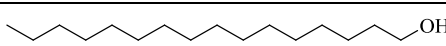
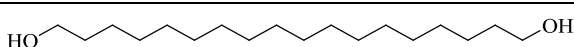
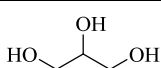
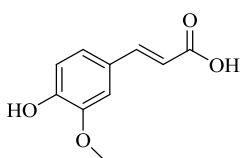
Abbildung 5: Schematischer Querschnitt durch 2 angrenzende Endodermiszellen einer Wurzel mit Suberinauflagerungen^[9]

Chemisch betrachtet handelt es sich beim Suberin um ein komplexes Heteropolymer. Währenddessen Cutin nahezu nur aus aliphatischen Komponenten besteht, ist der Polyester Suberin aus aliphatischen und aromatischen Domänen zusammengesetzt.^[9] Die aliphatischen Komponenten des Suberins bestehen hauptsächlich aus α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Weiterhin im Polymer enthalten sind zu geringeren Anteilen unsubstituierte Fettsäuren, mittelkettig oxygenierte Fettsäuren und primäre Alkohole. Bei den Oxygenierungen kann es sich um 1 bis 2 Hydroxy- oder eine Epoxygruppe in der Kettenmitte handeln.^[6,9] Als weiterer wichtiger Bestandteil wurde Glycerin identifiziert.^[61] Die Kettenlängen der aliphatischen Suberinbausteine liegen überwiegend im Bereich von 16 bis 32 Kohlenstoffatomen.^[62] Zwar sind die Monomere den Monomeren im Cutin ähnlich, jedoch

unterscheiden sie sich durch die deutlich höheren Kettenlängen und die größeren Mengen an α,ω -Dicarbonsäuren vom Cutin.^[11] Da langkettige α,ω -Dicarbonsäuren im Suberin der meisten Pflanzen dominieren, gelten sie als typische Suberin-Biomarkerverbindungen. Die polyaromatische Komponente besteht hauptsächlich aus Hydroxyzimtsäure-Derivaten wie Ferula- und Coumarsäure.^[16]

Tabelle 1: Monomere Zusammensetzung von Cutin- und Suberinpolyestern im Vergleich (verändert nach^[9])

Die Tabelle bildet allgemeine Strukturformeln und relative Häufigkeiten charakteristischer Monomere der Biopolyester ab. Weiterhin stammen die angegebenen Abundanzdaten aus zahlreichen Literaturquellen und sind Prozentsätze, die sich auf die gesamte Monomermasse nach Depolymerisationsexperimenten beziehen.

Monomertyp	Strukturbeispiel	Cutin	Suberin
Carbonsäuren		1 - 25% 16:0, 18:0 18:1, 18:2	1 - 10 % 16:0 bis 24:0
ω Hydroxysäuren		1 - 32% 16:0 18:1, 18:2	11 - 43 % 18:1 16:0 bis 26:0
Disäuren		< 5% 16:0, 18:0 18:1, 18:2	24 - 25 % 18:1, 18:2 16:0 bis 26:0
Epoxy-säuren		0 - 34 % 18:0, 18:1	0 - 30 % 18:0, 18:1
Polyhydroxysäuren		16 - 92% 16:0, 18:0	0 - 2 % 18:0
Polydihydroxy-säuren		Spuren	0 - 8 % 18:0
Alkohole		0 - 8% 16:0, 18:1	1 - 6 % 18:0 bis 22:0
Diole		0 - 5% 18:1	0 - 3 % 22:0
Glycerin		1 - 14%	14 - 26 %
Phenole		0 - 1 % Ferulasäure, <i>p</i> -Cumarsäure, Kaffeensäure	1 - 10 % Ferulasäure, <i>p</i> -Cumarsäure, Sinapinsäure, Kaffeensäure

Informationen zur makromolekularen Struktur des Suberinpolymers konnten durch massenspektrometrische Analysen von Oligomerblöcken aus partieller Depolymerisation sowie durch Festkörper-kernspinresonanzspektroskopischen Untersuchungen von intaktem Suberin erhalten werden.^[63,64] Auf diesem Weg wurden Monoacylglycerole aus langkettigen α,ω -Dicarbonsäuren, ω -Hydroxycarbonsäuren und Alkansäuren identifiziert.^[65] Die kernspinresonanzspektroskopischen Messungen zeigten auch, dass die aliphatischen Säuremonomere mit Glycerin verestert in Form von Diacyl- und Triacylglycerolen im Oligomergemisch vorliegen.^[64] Zudem wurde nachgewiesen, dass die α,ω -Dicarbonsäuren häufig an beiden Carboxylgruppen mit Glycerin-Molekülen verknüpft sind.^[63] Diese Glycerin- α,ω -Disäure-Glycerin-Einheiten stellen das Basisgerüst des Polymers dar. Sie ermöglichen durch die Veresterung mit weiteren Monomeren den Aufbau eines dreidimensionalen polymeren Netzwerkes.^[66]

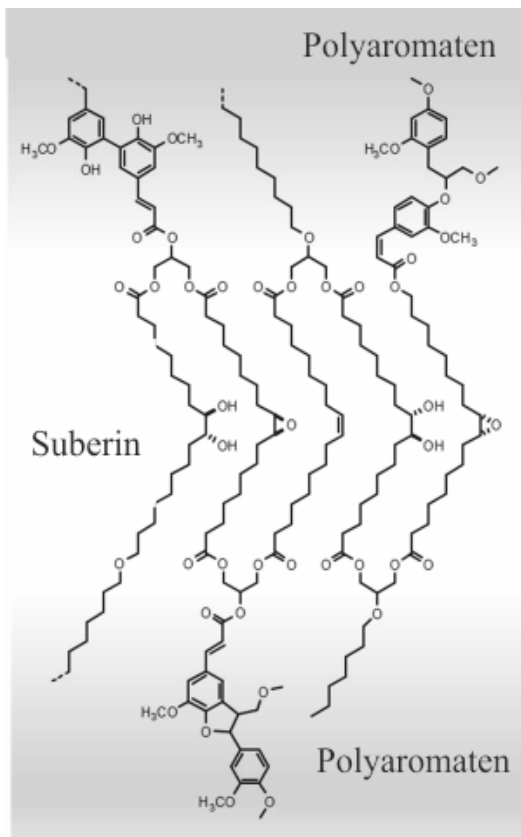


Abbildung 6: Modellvorstellung zum Aufbau des Suberinpolymers^[66]

Weiterhin wurden lineare Ester identifiziert, die aus verknüpften α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren bestehen.^[63] Diese können zusätzlich mit Glycerin-Einheiten verestert sein. Die aufeinanderfolgende Addition von ω -Hydroxycarbonsäuren ans jeweilige Kettenende lässt das Makromolekül linear wachsen.^[64] Als weitere Oligomerstruktur wurden trimere Ester aus ω -Hydroxycarbonsäuren erkannt, die an der Carboxygruppe mit Glycerin und an der Hydroxygruppe mit Ferulasäure verestert sind.^[67] Dies führt zur Annahme, dass die Hauptfunktion der ω -Hydroxycarbonsäuren darin besteht, die aliphatische Matrix des Suberins mit den aromatischen Domänen zu verknüpfen. Ferulasäure-Monomere an den ligninähnlichen polyaromatischen Bereichen können darüber hinaus auch direkt mit Glycerol verknüpft vorliegen.^[66] Hinzu-

kommend verbinden die aromatischen Polyesterdomänen die aliphatischen Bereiche kovalent mit der Zellwand.^[68] Außerdem zu erwähnen sind die in das Polymer eingelagerten suberin-assoziierten Wachse. Gegensätzlich zum Suberin-Polymer sind diese in organischen Lösungsmitteln löslich. Es handelt sich bei den Wachsen um ungebundene langkettige Aliphaten (Säuren, Alkohole, Alkane, Aldehyde) und aromatische Ester, die den Suberinmonomeren sehr ähnlich sind.^[62]

Unterschiedliche Pflanzenarten weisen häufig Variationen in der Zusammensetzung der Monomere des Suberinpolymers auf. So enthält das Suberin im Periderm von Douglasien überwiegend gesättigte Monomere, währenddessen das Suberin im Periderm von Kartoffeln über hohe Anteile an ungesättigten Monomeren verfügt. In den Suberinisierungen von Korkzellen hingegen dominieren mittkettig oxygenierte Monomere.^[69] Folglich unterscheiden sich auch die makromolekularen Strukturen der Biopolyester. Beispielsweise können Suberine, die reich an Epoxid- und Diolgruppen an der Mittelkette sind, relativ starke Wasserstoffbrücken oder sogar kovalente Bindungen untereinander aufbauen, wodurch die Monomere noch stärker vernetzen werden.^[66]

Anhand transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchungen endodermaler Wurzelquerschnitte wurde herausgefunden, dass die Suberineinlagerungen suberinisierter Zellwände über eine charakteristische lamellenartige Struktur verfügen.^[68] Diese kann zudem mit dem stark

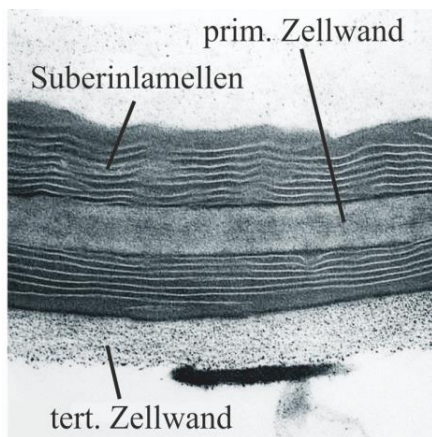


Abbildung 7: Ultrastruktur suberinisierter Zellwände einer Kartoffelknolle^[253]

lipophilen Farbstoff Sudan III, der sich in den aliphatischen Suberinkomponenten löst, spezifisch angefärbt und nachgewiesen werden.^[35] Es wird angenommen, dass die elektronenreichen polyaromatischen Domänen die dunklen Lamellen und die aliphatischen Bereiche die hellen Lamellen hervorrufen, deren Dicke durch die Länge der aliphatischen Monomere bestimmt wird. Alternierend aromatische und aliphatische Domänen sind demnach für die lamellenartige Struktur des Biopolyesters verantwortlich.^[16,70]

2.1.3 Biosynthese der Polyester Cutin und Suberin

Die Erforschung der Cutin- und Suberinbiosynthese wurde in den letzten Jahren hauptsächlich durch Studien an *Arabidopsis thaliana* vorangebracht. Aufgrund des relativ kleinen und mittlerweile vollständig sequenzierten Genoms sowie einem kurzen Generationszyklus eignet sich die Acker-Schmalwand ideal als Modellpflanze für molekulargenetische Forschungen. Die Verfügbarkeit einer Vielzahl von Mutanten ermöglicht etablierten Analysemethoden die Identifikation von Genen, die Enzyme für die Biopolymersynthese codieren. Durch vor allem reverse genetische Untersuchungen konnten mutierte Gene kartiert und Enzyme der Fettsäureoxidation und Glycerinveresterung ermittelt werden.

Die Ausgangsstoffe der aliphatischen Cutin und Suberinmonomere bilden C₁₆-, C₁₈- und C_{18:1}-Fettsäuren, die de-novo in Plastiden synthetisiert werden.^[71] So findet die Cutinbiogenese in differenzierten Epidermiszellen statt, während Suberin in spezialisierten Zelltypen wie beispielsweise den Wurzelendodermiszellen gebildet wird.^[72] Zwar unterscheiden sich die Polyester in ihren Funktionen sowie in der Gewebs- und Zellpositionierung, jedoch ähneln sich ihre Biosynthesen bezüglich der involvierten Enzymfamilien.^[71]

Im Anschluss an die Synthese der monomeren Grundbausteine in den Plastiden, erfolgt die enzymatische Modifizierung der Fettsäuren am Endoplasmatischen Retikulum (ER). Vor allem für den Biopolyester Suberin sind Monomere mit sehr langen Kohlenstoffketten charakteristisch. Die erforderliche Kettenverlängerung erfolgt durch Elongasen des Fettsäureelongationskomplexes an der ER-Membran, wodurch die Fettsäuren sukzessiv um jeweils 2 Kohlenstoffatome erweitert werden. Somit wird die Entstehung von Fettsäuren ermöglicht, deren Kohlenstoffketten aus bis zu 36 Kohlenstoffatomen bestehen.^[73] Eine Beteiligung an der Fettsäureelongation konnte hauptsächlich für Elongasen der β -Ketoacyl-CoA-Synthasen-Familie, wie KCS1, KCS2, KCS17 und KCS20, nachgewiesen werden.^[74] So zeigten *kcs2/kcs20*-Doppelmutanten in *Arabidopsis thaliana* beispielsweise eine signifikante Reduktion der gesamten Wachsmenge in Stielen und Blättern im Vergleich zu den entsprechenden Einzelmutanten, woraus sich auf eine Beteiligung der beiden Enzyme an der cuticulären Wachsbiosynthese schließen ließ. Weiterhin wurde an den Doppelmutanten eine deutliche Veränderung der aliphatischen Suberinzusammensetzung sowie eine Verringerung der Gesamtmenge des Suberins im Wurzelgewebe beobachtet. Dies weist auch darauf hin, dass die beiden Enzyme sich funktionell sehr ähnlich und sowohl für die Biosynthese von Cutin als auch von Suberin bedeutend sind.^[75]

Nach der Kettenverlängerung durch den Fettsäureelongationskomplex oder schon direkt nach der plastidären Synthese können die Fettsäuren durch Hydroxylasen, Epoxygenasen, Epoxidhydrolasen und weitere Enzyme funktionalisiert werden. Hierzu müssen die Fettsäuren jedoch durch die Bildung von Thioesterderivaten aktiviert werden. Dies geschieht indem Enzyme, die zur Familie der langkettigen Acyl-CoA-Synthetasen (LACS) gehören, Veresterungen zwischen der Säuregruppe und dem Coenzym A durchführen.^[9,11,71] Für die 2 Mitglieder LACS1 und LACS2 konnte eine Beteiligung an der Bildung der Cuticula nachgewiesen werden.^[76,77] Die Mutation des *lacs2*-Gens in *Arabidopsis thaliana* bewirkt beispielsweise eine verringerte Dicke der Cuticula mit veränderter Monomierzusammensetzung.^[76] Durch in vitro-Studien konnten sowohl für LACS1 als auch für LACS2 Enzymaktivitäten für

Fettsäuren nachgewiesen werden, die über Kettenlängen von 16 bis 30 Kohlenstoffatomen verfügten.^[77] Weiterhin können beide Acyl-CoA-Synthetasen nicht nur unsubstituierte, sondern auch oxygenierte Fettsäuren aktivieren.^[76] Es konnte daher noch nicht abschließend geklärt werden, an welcher Stelle der Polymerbiogenese, die Aktivierung durch LACS-Enzyme stattfindet.^[9]

Die ω -Hydroxylierungen der aliphatischen Säuren werden durch Enzyme der Familie der Cytochrom-P450-Monooxygenasen (P450) katalysiert.^[78] Bei den meisten bisher identifizierten Enzymen dieser Superfamilie handelt es sich um Mitglieder der Unterfamilien CYP86 und CYP94. Als weitere bekannte Unterfamilien sind noch CYP74, CYP77, CYP703, CYP704 und CYP709 zu nennen.^[79] Für die Synthese von Suberin in der Wurzel von *Arabidopsis thaliana* wurde eine Beteiligung der beiden ω -Hydroxylasen CYP86A1 und CYP86B1 nachgewiesen. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Spezifität für die Kettenlängen ihrer Substrate. Währenddessen CYP86A1 kurzkettige ω -Hydroxysäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen generiert, synthetisiert CYP86B1 ω -Hydroxysäuren mit 22 und 24 Kohlenstoffatomen. Analysen der entsprechenden Knockout-Mutanten zeigten verringerte Vorkommen von ω -Hydroxysäuren in den Biopolymeren.^[80] Weitere Studien zur Synthese von Cutin in *Arabidopsis thaliana* zeigten, dass die terminale Methylgruppe von Palmitinsäure durch die Monooxygenase CYP86A4 hydroxyliert wird. Als Enzym für die anschließende Hydroxylierung in der Kettenmitte, die zur Entstehung von Dihydroxypalmitinsäure führt, wurde die Hydroxylase CYP77A6 identifiziert.^[81,82]

Die Bildung der α,ω -Dicarbonsäuren verläuft über ω -Hydroxycarbonsäuren als Vorstufen. Es wird angenommen, dass die ω -Hydroxysäuren zuerst anhand von ω -Alkohol-Dehydrogenasen in ω -Oxosäuren überführt werden, welche in einem weiteren Schritt durch ω -Aldehyd-Dehydrogenasen zu α,ω Dicarbonsäuren oxidiert werden. Für das Enzym HOTHEAD konnte in vitro eine ω -Alkohol-Dehydrogenase-Aktivität nachgewiesen werden. Ebenso zeigten HOTHEAD-Mangelmutanten in *Arabidopsis thaliana* ein Defizit an Disäuren im Cutin der Blätter sowie eine Anreicherung von ω -Hydroxycarbonsäuren.^[83]

Ungesättigte Fettsäuren können bereits nach der ω -Hydroxylierung durch Epoxygenasen an der internen Doppelbindung epoxidiert werden.^[84] In einem Folgeschritt können Epoxidhydrolasen die Hydratisierung der Epoxidfettsäuren katalysieren und somit die Bildung von vicinalen Diolen bewirken.^[85] Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Enzymen ebenfalls um Mitglieder der Familie der Cytochrom-P450-Monooxygenasen handelt.^[86] Allerdings wurden die Epoxygenasen und Epoxidhydrolasen bisher nur unzureichend erforscht. Eine der

wenigen identifizierten und charakterisierten Enzyme stellt die Epoxygenase CYP77A4 dar, die in in-vitro Experimenten Linolsäure und Ölsäure epoxidierte.^[87]

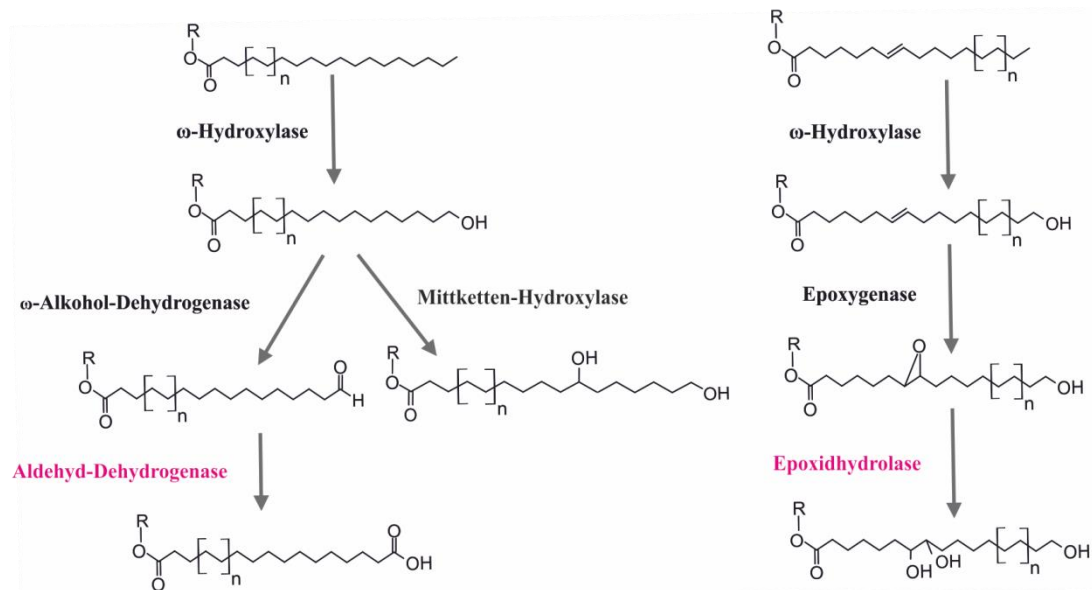


Abbildung 8: Schema zur Biosynthese der Cutin- und Suberinmonomere.

Bereits charakterisierte Enzym-Familien sind schwarz dargestellt. Noch nicht identifizierte Enzyme sind pink abgebildet. Bei den Substanzen handelt es sich vermutlich um Acyl-CoA-Verbindungen ($R = \text{CoA}$). Es konnte bisher nicht ausgeschlossen werden, dass die Substanzen als Fettsäuren vorliegen ($R = \text{H}$) (verändert nach ^[79, 88]).

Ebenfalls konnte nachgewiesen werden, dass die Veresterungsreaktionen von Glycerin mit α,ω -Dicarbon- und ω -Hydroxycarbonsäuren durch Enzyme der Familie der Glycerin-3-Phosphat-Acyltransferasen (GPAT) katalysiert werden.^[89] Acyltransferasen übertragen Coenzym-A-aktivierte Fettsäuren auf die sn-1- oder sn-2-Position von Glycerol-3-Phosphaten.^[90] Die Positionierung der Acylgruppe auf das Glycerin entscheidet über die Funktion des Monoacylglycerols. So sind die Enzyme der GPAT-Familie, die über eine sn-1-Regiospezifität verfügen, auf die Bildung von Speicher- und Membranlipiden spezialisiert. Acyltransferasen, die Lipide an die sn-2-Position vermitteln, sind in die Polyesterbildung involviert.^[90,91] Wichtige Mitglieder der GPAT-Familie stellen Enzyme GPAT4, GPAT6 und GPAT8 dar. Hierbei handelt es sich um Acyltransferasen, die für die Synthese von Cutin in Blättern und Blüten essentiell sind. In entsprechenden *Arabidopsis thaliana*-Mangelmutanten konnten Defizite an Polyesterbestandteilen im Cutin nachgewiesen werden, wodurch eine Beteiligung der Enzyme an der Polymerbildung bestätigt wird.^[81] Die Acyltransferase GPAT5 ist auf Fettsäuren, die aus 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bestehen, spezialisiert. Dies konnte anhand von Mangelmutanten des *gpat5*-Gens in *Arabidopsis thaliana* gezeigt werden. Die Mutanten wiesen verringerte Mengen an ω -Hydroxysäuren und α,ω -Dicarbonsäuren der

entsprechenden Kettenlängen in Samenschalen und Wurzeln auf. Außerdem wurde eine deutlich reduzierte Gesamtmenge an Suberin gefunden.^[15,89]

Als weitere Familie der Acyltransferasen sind die BAHD-Enzyme zu nennen. Mitglieder dieser Familie führen Veresterungen von aromatischen und aliphatischen Substraten durch, indem sie Coenzym-A-aktivierte Feruloyl-Gruppen auf Alkohole oder ω -Hydroxysäuren übertragen.^[92] Die Funktion einer Ferulasäure-CoA-Acyltransferase konnte für das Enzym ASFT nachgewiesen werden. ASFT-Mutanten zeigten das vollständige Ausbleiben von Ferulat sowie ein reduziertes Vorkommen von, ω -Hydroxysäuren und α,ω -Dicarbonsäuren im Suberin der Wurzeln.^[93] Diese bestätigt die Beteiligung der Acyltransferase an der Suberinbiosynthese.

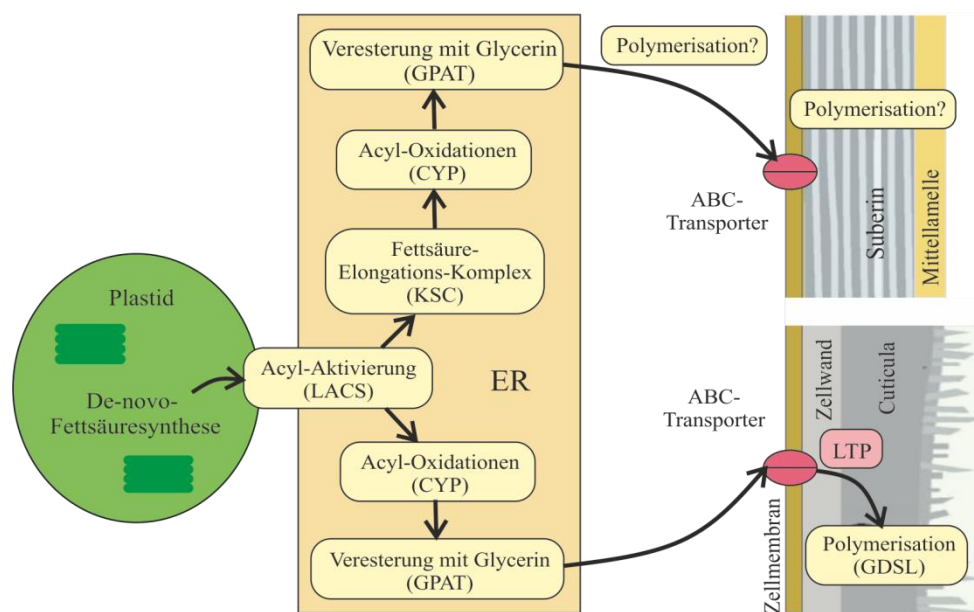


Abbildung 9: Schema zur Synthese der Polyester Cutin und Suberin (verändert nach^[17])

Wie die hydrophoben Polymerbausteine vom Syntheseort aus durch die hydrophile Zelle transportiert und anschließend durch die Zellmembran in den extrazellulären Bereich exportiert werden, konnte bisher nur unzureichend aufgeklärt werden.^[71] Es wird angenommen, dass die Bausteine durch freie Diffusion unter Beteiligung von cytoplasmatischen Transportproteinen, Lipidtröpfchen oder Golgi-Vesikeln zur Membran gelangen.^[9] Der Transport der Polymerbausteine durch die Plasmamembran in die Zellwand involviert ABC-Transporter und möglicherweise auch Lipidtransferproteine (LTP).^[11] ABC-Transporter bestehen aus 2 Untereinheiten, die ein Dimer bilden. Je nachdem, ob es sich um 2 identische oder unterschiedliche Untereinheiten handelt, spricht man von Homo- beziehungsweise Heterodimeren. Die ATP-bindende Kassettenfamilie ABCG12 stellt einen der ersten identifizierten Transporter

in *Arabidopsis thaliana* dar, der am Export von cuticulären Lipiden beteiligt ist. Mutationen des *abcg12*-Gens bewirkten eine veränderte Cuticularzusammensetzung, die sich in einem Mangel an epidermalen Sprossachsenwachsen äußerte. Als weitere Mitglieder der ABCG-Unterfamilie wurden ABCG11, ABCG13 und ABCG32 identifiziert, die ebenfalls in die Cutin-synthese involviert sind.^[94] Für die ABC-Transporter ABCG1, ABCG2 und ABCG20 wurde eine Beteiligung an der Suberinsynthese in Wurzeln und Samenschalen nachgewiesen.^[95]

Beim glycosylphosphatidylinositol-verankertem Lipidtransferprotein (LTPG) handelt es sich um ein mambangebundenes Protein, welches hauptsächlich im Apoplasten der Epidermiszellen von Blättern und Sprossachsen ausgeschieden wird.^[96,97] Durch reverse Genetik wurde das LTPG identifiziert, welches während der Cuticulabiogenese in hohen Mengen exprimiert wird.^[97] Die Mutation des entsprechenden Gens in *Arabidopsis thaliana* bewirkt ein reduziertes Wachsvorkommen auf der Sprosoberfläche. Dies zeigt, dass das Lipidtransferprotein direkt oder indirekt in die Cuticulabildung involviert sein muss. Anhand von in vitro-Experimenten konnte die Lipidbindefähigkeit des Proteins nachgewiesen werden. Es wird daher vermutet, dass das Transferprotein am Export von lipophilen Polymerbausteinen durch die hydrophobe Zellmembran beteiligt ist.^[75,97]

Für die Polymerisierung und Quervernetzung der aliphatischen Polyester wurde in Tomaten die Cutinsynthese GDSL1 identifiziert.^[98,99] Diese Polyestersynthese gehört zur Familie der GDSL-Lipasen, welche eine Untergruppe der Superfamilie der α,β -Hydrolasen bildet. In vitro-Studien zeigten, dass das Enzym Transacylierungsreaktionen von sn-2-(10,16-Dihydroxyhexadecanoyl)-monoacylglycerol-Einheiten katalysieren kann, bei denen die 10,16-Dihydroxyhexadecanoyl-Gruppe unter Ausbildung einer primären Esterbindung auf ein weiteres Monoacylglycerol transferiert wird.^[100] Weiterhin wurde herausgefunden, dass auch sekundären Hydroxygruppen verestert werden können.^[101] Tomatenfrüchte von GDSL1-Mangelmutanten wiesen eine im Vergleich zum Wildtyp deutlich dünnere Cuticula auf. Hinzukommend wurde eine veränderte Cutinstruktur beobachtet, wodurch GDSL1 als Cutinsynthese identifiziert werden konnte.^[98,99] Eine weitere Polyestersynthese, die in die Cutinbildung involviert ist, stellt das Protein BODYGUARD (BDG) dar. Hierbei handelt es sich um eine in der Epidermiszellwand lokalisierte α,β -Hydrolase.^[83,102] Zwar wurden noch keine Polyestersynthesen der Suberinsynthese gefunden, jedoch wird davon ausgegangen, dass GDSL-Lipasen und BGD ähnliche Enzyme involviert sind.^[11]

2.2 ^{13}C -markierte Verbindungen

2.2.1 Geschichte und Anreicherung

Ein chemisches Element kann aus einer Mischung verschiedener Atome bestehen, die über die gleiche Zahl von Protonen verfügen, sich aber in der Anzahl ihrer Neutronen und somit in der Massenzahl unterscheiden. 1912 gelang dem Physiker Joseph John Thomson durch die Ablenkung von Neonkanalstrahlen (Ne^+ -Strahlen) im magnetischen Feld erstmals der Nachweis, dass das Element Neon ein Gemisch aus unterschiedlich schweren Atomen mit den relativen Massen 20 und 22 ist.^[103] Frederick Soddy zeigte anhand radioaktiver Elemente, dass die entsprechenden Atome zwar unterschiedliche Massen aufwiesen, sich aber chemisch identisch verhielten. Für solche Atome führte der Chemiker 1913 den Begriff Isotope ein.^[104] 1919 erkannte der Physiker Francis William Aston aufbauend auf die Arbeiten von Thomson, dass die Isotopie keine Ausnahmerecheinung darstellt, sondern dass neben den radioaktiven auch die meisten stabilen Elemente, aus mehreren Isotopen bestehen.^[105] Heute bezeichnet man alle Atome eines Elementes als Isotop, die sich nur in der Neutronenzahl im Atomkern unterscheiden.^[106]

Mittlerweile wurden über 3000 Isotope identifiziert. Für das Element Kohlenstoff sind 15 natürlich vorkommende und künstlich erzeugbare Isotope bekannt. Diese umfassen die Massenzahlen 8 bis 22.^[107] Natürlicher Kohlenstoff besteht aus den stabilen Isotopen ^{12}C und ^{13}C sowie dem instabilen Isotop ^{14}C . In der Atmosphäre liegt die relative Häufigkeit für das Isotop ^{12}C bei 98,89 at% und für das Isotop ^{13}C bei 1,11 at%.^[108,109] Das Radionuklid ^{14}C ist nur in sehr geringen Mengen dort vorhanden und weist eine Isotopenhäufigkeit von 10^{-10} at% auf. Es entsteht in den oberen Schichten der Erdatmosphäre durch Kernreaktionen aufgrund der Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit Stickstoffatomen. ^{14}C unterliegt dem radioaktiven Zerfall und weist eine Halbwertszeit von 5730 Jahren auf. Es kann daher mit der Radiocarbon-Methode zur archäologischen Altersbestimmung organischer Materialien verwendet werden.^[110]

Das Verhältnis der stabilen Isotope kann aufgrund von Isotopeneffekten in unterschiedlichen Proben variieren.^[111] Ein bekanntes Beispiel für Variationen im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis bildet die Kohlenstoffdioxid-Assimilation während der Photosynthese. So bindet das Enzym Rubisco in C_3 -Pflanzen bevorzugt das leichtere $^{12}\text{CO}_2$. In diesen Pflanzen ist das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis daher niedriger als in der Atmosphäre.^[108] Man kann so beispielsweise überprüfen, ob Saccharose von Zuckerrüben (C_3) oder Zuckerrohr (C_4) gebildet wurde.^[108] Erdöl, Kohle und

Erdgas verfügen ebenfalls über eher niedrige $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse, währenddessen carbonathaltige Mineralien an der oberen Grenze einzuordnen sind.^[111]

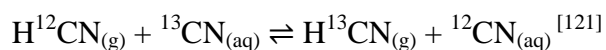
Bereits kurz nach der Entdeckung der Isotope um 1913 nutzte der Physikochemiker Georg von Hevesy als erster Forscher die Isotopenmarkierung zur Untersuchung von biochemischen und physiologischen Fragestellungen.^[112] Seitdem werden isotopenmarkierte Verbindungen zunehmend in der Wissenschaft eingesetzt um chemische, physikalische oder biologische Prozesse anhand atomarer Marker zu verfolgen. Ein bekanntes Beispiel bildet die Erforschung der Photosynthese von grünen Pflanzen mithilfe von radioaktivem $^{14}\text{CO}_2$. Dem Biochemiker Melvin Calvin gelang darüber die Aufklärung der Reaktionsschritte der Dunkelreaktion (Calvin-Zyklus), bei der CO_2 zu Glucose assimiliert wird.^[113]

Im Laufe der Zeit zeigte sich jedoch, dass radioaktive Strahlung für Lebewesen gesundheitsschädlich sein kann, sodass Experimente mit radioaktiven Isotopen heute aufwendige Sicherheitsvorkehrungen und Kontrollen erfordern. Eine gefahrlose Alternative bietet die Nutzung stabiler Isotope wie beispielsweise ^2H (D), ^{13}C , ^{15}N und ^{18}O . Deuterierte Verbindungen sind aufgrund des kinetischen Isotopeneffekts nur begrenzt nutzbar. Da dieser Effekt umso ausgeprägter vorliegt, je höher die Differenz der Massen der Isotope ist, ist er zwischen Wasserstoff und dem fast doppelt so schweren Deuterium besonders groß.^[114] Kohlenstoff geht mit Deuterium eine deutlich stärkere Bindung ein als mit Wasserstoff. Reaktionen, bei denen Deuteriumbindungen gespalten werden, laufen daher bei identischen Temperaturen langsamer ab als Reaktionen mit Protium (^1H).^[115,116] Demnach können die Ergebnisse von Markierungsexperimenten mit deuterierten Verbindungen durch das veränderte chemische Verhalten des Deuteriums beeinflusst oder verfälscht werden.^[117]

Der Nachweis der Isotope erfolgt häufig anhand massenspektrometrischer Untersuchungen. Ebenfalls kann eine Identifikation mittels Infrarotspektroskopie stattfinden. Die beiden Isotope ^{15}N und ^{13}C sind zudem magnetisch aktiv.^[118] Kernresonanzspektroskopische Messungen (NMR) bieten den Vorteil, auch umfangreiche strukturelle Informationen zu liefern und die Lokalisation des Isotops innerhalb eines Moleküls zu ermöglichen. Somit stellt besonders das Kohlenstoffatom ^{13}C ein stabiles und gefahrloses Isotop dar, das für biologische und chemische Markierungsexperimente vielfältig verwendet werden kann, da Kohlenstoff Bestandteil aller organischen Verbindungen ist.

Ein häufiges Verfahren zur Anreicherung von ^{13}C stellt die Tieftemperaturdestillation dar, bei der ^{13}CO aus der natürlichen Isotopenverteilung aufkonzentriert wird. Das Verfahren bedient

sich des geringen Unterschieds der Dampfdrücke von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, der ausreichend groß ist, um die thermische Trennung der Isotope zu ermöglichen. Der Nachteil der Methode besteht jedoch in der schwierigen Abtrennung des Isotops $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, das ähnliche Eigenschaften wie $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ aufweist. CO_2 und CH_4 eignen sich zwar ebenfalls zur Tieftemperaturdestillation, sind jedoch aufgrund geringerer Dampfdruckdifferenzen aufwendiger in der Destillation.^[119] Eine weitere Möglichkeit zur Anreicherung bilden physikalische Trennungen mithilfe von Gaszentrifugen, die sich durch technisch anspruchsvolle Apparaturen und einen geringen Energieverbrauch kennzeichnen. Hinzukommend können Anreicherungen des Isotops ^{13}C durch Austauschreaktionen erzielt werden. Die bedeutendste dieser Reaktionen stellt der Isotopenaustausch zwischen gasförmigem HCN und CN^- in wässriger Lösung dar. Bei der Neubildung einer chemischen Bindung ist häufig das schwerere Isotop bevorzugt, sodass ^{13}C angereichert wird.^[120] Die aus dem Isotopeneffekt resultierende Gleichgewichtskonstante ($K_{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}} = 1,012$) der Reaktion ermöglicht eine Trennung der Isotope.^[121]



Bei der Gaschromatographie von CO_2 wurde festgestellt, dass die schwereren Moleküle die Trennsäule schneller durchlaufen als die leichteren. Aufgrund des inversen Isotopieeffekts gelingt die Anreicherung von $^{13}\text{CO}_2$ über eine Kaskade von gaschromatographischen Trennsäulen, die in einem Impulsregime arbeiten. Das $^{13}\text{CO}_2$ wird bei dieser Methode über eine Kühlfalle ausgefroren.^[122]

2.2.2 Synthese und Anwendung

Die Darstellung ^{13}C -markierter Verbindungen durch organische Synthese ist an die Substanzen gebunden, die bei der Isotopenanreicherung erhalten werden. Zur Syntheseplanung muss daher von sehr einfachen kleinen Edukten wie $^{13}\text{CO}_2$ oder K^{13}CN ausgegangen werden, um den Einbau des ^{13}C -Labels zu ermöglichen. Weiterhin werden auch ^{13}C -angereicherte Carbonate zur Isotopenmarkierung verwendet, da diese leicht aus $^{13}\text{CO}_2$ gewonnen werden können. Generell beschreibt der Begriff Isotopenmarkierung eine Methode zum systematischen Einfügen definierter Isotope in organische Verbindungen.^[115] Vorteilhaft ist, dass sich die beiden Kohlenstoffisotope ^{12}C und ^{13}C im Gegensatz zu den Wasserstoffisotopen ^1H und ^2H chemisch weitestgehend gleich verhalten.^[110] Zudem erfordert der Um-

gang mit ^{13}C -markierten Substanzen im Gegensatz zu radioaktiv markierten Verbindungen keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen.

Zumeist sind die analogen, unmarkierten Zielverbindungen kommerziell erhältlich und die Synthesewege sind literaturbekannt. Diese Syntheserouten können jedoch häufig nicht zur Isotopenmarkierung genutzt werden. So verläuft beispielsweise die großtechnische Herstellung von Dicarbonsäuren vorwiegend über Biotransformationsprozesse.^[123] Dabei bilden Pflanzenöle, freie Fettsäuren oder -ester Ausgangssubstanzen, die mikrobiell über mehrere Schritte zu Dicarbonsäuren oxidiert werden.^[124] Dieser Syntheseweg bietet demnach keine Möglichkeit zur Einführung des ^{13}C -Isotopes, da die Kohlenstoffkette bezüglich der Kohlenstoffatome unverändert bleibt. Die Herstellung isotopenmarkierter Verbindungen bedarf daher die Entwicklung spezieller, auf die jeweiligen Zielsubstanzen individuell angepasster Syntheserouten, die einfache mit ^{13}C -angereicherte Edukte inkludieren.

Ein weiterer zu beachtender Faktor ist der hohe Preis der ^{13}C -markierten Ausgangsverbindungen. So liegt beispielsweise der Molpreis von Kaliumcyanid mit natürlicher Isotopenzusammensetzung derzeit bei ungefähr 0,70 €/mol, währenddessen ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid 18.000 €/mol kostet.^[125,126] Aufgrund der Kosten der angereicherten Isotope ist es daher sinnvoll, zur Synthese isotopenmarkierter Verbindungen Reaktionen mit hohen Ausbeuten anzustreben. Aus demselben Grund ist darauf zu achten, dass die ^{13}C -Markierung bei mehrstufigen Synthesen in einem möglichst späten Schritt der Syntheseroute eingeführt wird. Somit kann vermieden werden, dass es bereits bei den Aufarbeitungsprozessen der Vorstufen zu Verlusten von teuren ^{13}C -angereicherten Zwischenprodukten kommt. Weiterhin empfiehlt es sich, die Synthesewege vorab mit unmarkierten Edukten zu optimieren, um bei der Herstellung der isotopenmarkierten Zielsubstanzen sehr gute Ausbeuten und Reinheiten zu erreichen. Die hohe Reinheit ist wichtig, damit Verunreinigungen die Ergebnisse von Markierungsexperimenten oder anderen Anwendungen nicht beeinflussen. Ebenfalls sollte die Synthesezeit betrachtet werden, sodass mindere Ausbeuten vertretbar sind, wenn die Arbeitszeit unter ökonomischen Blickpunkten miteinbezogen wird.

Die Verwendung von ^{13}C -markierten Verbindungen ist mittlerweile vielseitig. Problematisch ist lediglich, dass aufgrund der hohen Edukt- und Synthesekosten nur wenige ^{13}C -angereicherte Substanzen kommerziell erhältlich sind. Vor allem ^{13}C -markierte Lipide, Aminosäuren, Schadstoffe oder Arzneimittel werden genutzt, um den Metabolismus dieser Verbindungen in mikrobiellen Gemeinschaften oder höheren Lebewesen zu untersuchen. So helfen beispielsweise ^{13}C -markierte Lipide Einblicke in das komplexe Prozessgefüge von Lipidkreis-

läufen im Boden zu erlangen.^[31] Ein häufiges Verfahren stellt hierbei die Analyse der Phospholipidfettsäuren (PLFA-Analyse) dar, die in Kapitel 2.3 genauer beschrieben wird.^[23] Weiterhin ist es möglich, die Proteine von höheren Lebewesen wie Mäusen zu markieren, indem sie Futter erhalten, welches mit ^{13}C -markiertem Lysin angereichert ist. Nach 2 Generationen kann ein vollständiger Austausch des natürlichen Lysins gegen das isotoopenmarkierte Lysin detektiert werden. Die Proteine der SILAC-Organismen (SILAC = stable isotope labeling of amino acid in cell culture) können als interner Proteinstandard verwendet werden, um die Proteine von unmarkierten Organismen wie Mutanten zu quantifizieren. Aufgrund der unterschiedlichen Massen kann im Massenspektrometer die Menge der unmarkierten und markierten Proteine über das Verhältnis der Signalintensitäten bestimmt werden. Das Verfahren ermöglicht somit den quantitativen Vergleich der Proteome von mutierten Mäusen und kann zudem dabei helfen, Proteinfunktionen zu bestimmen.^[127] ^{13}C -markierte Verbindungen fungieren auch in vielen andern Bereichen als analytische Standards. So finden sie beispielsweise in der Lebensmittel- und Umweltanalytik Verwendung.^[109]

In der Gastroenterologie bilden ^{13}C -Atemtests wertvolle nicht-invasive diagnostische Verfahren. Dazu nehmen die Patienten zunächst die ^{13}C -markierte Testsubstrate oral auf. Daraufgehend wird der metabolische Prozess der Verbindungen verfolgt, indem der Atem des Patienten über einen definierten Zeitraum massenspektrometrisch auf $^{13}\text{CO}_2$ untersucht wird. Dieses entsteht bei der Verstoffwechslung der ^{13}C -angereicherten Testsubstanzen. So kann beispielsweise mithilfe des ^{13}C -Harnstoff-Atemtests das Magengeschwüre verursachende Bakterium *Helicobacter pylori* nachgewiesen werden.^[128] Weiterhin können ^{13}C -markierte Triglyceride zur Überprüfung der Pankreasfunktion und ^{13}C -Methacetin sowie ^{13}C -Aminopyrin zur Analyse der Leberfunktion dienen.^[129] Ebenso kann der ^{13}C -Oktansäure-Atemtest zum Nachweis einer Magenentleerungsstörung verwendet werden.^[130]

Neueste Forschungen beschäftigen sich mit ^{13}C -markierter Zymonsäure als Biosensor für pH-Veränderungen. Die Umgebung von Tumoren und Entzündungen ist häufig saurer als die von gesundem Gewebe. Aufgrund der pH-Wert-abhängigen molekularen Veränderung von Zymonsäure, kann sie dazu genutzt werden, pH-Werte sichtbar zu machen. Hierzu wird sie in den Körper injiziert und anschließend eine Magnetresonanztomographie (MRT) des zu untersuchenden Gewebes erstellt. Die ^{13}C -Markierung am Molekül verstärkt in Kombination mit Hyperpolarisation durch Mikrowellen das Signal. Mit der pH-Bildgebungsmethode könnte es gelingen, die Wirksamkeit von Tumorbehandlungen frühzeitig zu beurteilen. Bisher konnten bereits die pH-Werte im Körper von Kleintieren zuverlässig dargestellt werden.^[131]

2.3 Phospholipidfettsäuren

2.3.1 Phospholipidfettsäuren in Böden

Phospholipide sind essentielle Bestandteile der Biomembranen aller lebenden Zellen. In der Bodenökologie werden sie daher als bedeutsame Biomarker angesehen.^[132,133] Die Membranlipide zeichnen sich durch eine hohe metabolische „turn-over“-Rate aus. Nach dem Zelltod erfolgt zeitnah und schnell der Abbau durch Phospholipasen, weshalb Phospholipide charakteristisch für lebendiges Zellmaterial sind.^[134] Sie bilden neben Sphingolipiden und Cholesterol die Hauptbestandteile biologischer Membranen. Phospholipide lassen sich in Glycero- und Sphingophospholipide unterteilen, wobei Glycerophospholipide die dominierenden Membranlipide darstellen. Die Grundeinheit der Phosphoglyceride bildet Glycerin, welches über eine der endständigen Hydroxygruppen an einen Phosphatrest gebunden ist. Hinzukommend sind die beiden anderen Hydroxygruppen mit langkettigen aliphatischen Fettsäuren verestert.^[135]

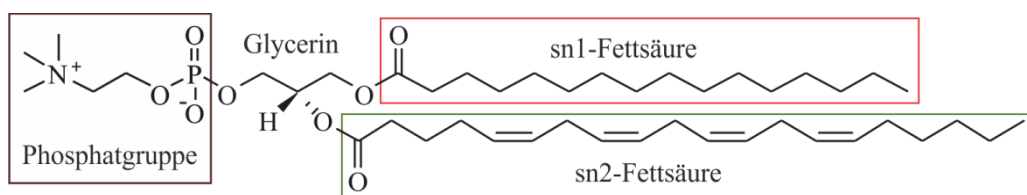


Abbildung 10: Strukturbeispiel eines Phospholipids (verändert nach ^[136])

Somit unterscheiden sich die Glycerophospholipide von den Speicherlipiden (Triacylglyceriden) hauptsächlich durch das Vorhandensein einer Phosphatgruppe. Diese kann neben dem Glycerin noch an einem weiteren organischen Alkohol wie beispielsweise Cholin, Ethanolamin oder Serin gebunden sein und einen Phosphorsäurediester bilden.^[136]

Die Fettsäuren der Phospholipide variieren in ihren Kettenlängen und der Anzahl ihrer Doppelbindungen. Zudem können sie Hydroxy-, Methyl- oder Cyclopropyl-Gruppen enthalten.^[137] Währenddessen an die sn1-Position des Glycerols überwiegend gesättigte Fettsäuren gebunden sind, ist die sn2-Position meist mit einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren verestert.^[136]

Die Phospholipide verschiedener Mikroorganismengruppen unterscheiden sich häufig bezüglich der an das Glycerin gebundenen Fettsäuren. Taxonomische Gruppen von Mikroben verfügen über charakteristische Phospholipidfettsäuren (PLFA). PLFA stellen daher nicht nur geeignete Biomarker zur Quantifizierung lebender Biomasse dar, sondern können ebenfalls zur Bestimmung der mikrobiellen Diversität in Bodenökosystemen verwendet werden.^[138,139]

Die Zuordnung charakteristischer PLFA zu bestimmten Mikroorganismengruppen konnte durch die Analyse und den Vergleich der Phospholipide entsprechender Reinkulturen erfolgen. PLFA-Analysen können somit angewendet werden, um mikrobielle Gemeinschaften verschiedener Bodenökosysteme zu untersuchen und Veränderungen in der Zusammensetzung infolge von externen Stressoren zu detektieren.^[132,140]

Einige PLFA sind in den Phospholipiden nahezu aller Organismen verbreitet und daher von geringer taxonomischer Bedeutung. Zu diesen ubiquitär verbreiteten PLFA gehören unverzweigte gesättigte Fettsäuren, deren Kohlenstoffketten aus 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehen.^[141] Diese PLFA können jedoch als generelle Indikatoren für mikrobielle Biomasse verwendet werden.^[23]

Langkettige PLFA mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen sind hauptsächlich in Eukaryoten, Moosen, Cyanobakterien und höheren Pflanzen zu finden.^[132,142] Dort können sie als gesättigte oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren vorliegen. Charakteristisch für Bakterien sind vor allem PLFA mit β -Hydroxy- und Cyclopropylgruppen sowie Methylverzweigungen.^[143] Gesättigte unverzweigte sowie gesättigte methylverzweigte Fettsäuren weisen vorwiegend auf grampositive sowie sulfatreduzierende gramnegative Bakterien hin.^[144] Außerdem wurden sie in Vertretern der Gattungen *Flavobacterium* und *Cytophaga* gefunden, die auch zur Gruppe der gramnegativen Bakterien gehören.^[145] Methylverzweigungen am zehnten Kohlenstoffatom vom Carboxyl-Kettenende sind besonders repräsentativ für die grampositiven Bakterien der Gattung *Actinomyces*.^[146] Gesättigte PLFA mit Cyclopropylgruppen wiederum sind überwiegend in gramnegativen Bakterien enthalten. Sie wurden jedoch auch in einigen Stämmen anaerober grampositiver Bakterien nachgewiesen, sodass sie nicht eindeutig den gramnegativen Bakterien zugeordnet werden können.^[144]

Ergänzend können hydroxylierte Fettsäuren bezüglich der Position der Hydroxygruppe von taxonomischem Wert sein. So wurden PLFA, die am zweiten Kohlenstoffatom vom Carboxyl-Ende hydroxyliert wurden, weitestgehend in Bakterien der Gattung *Pseudomonas* gefunden.^[147] PLFA mit Hydroxylierungen am dritten Kohlenstoffatom können hingegen der Gattung *Mycobacterium* zugeordnet werden.^[148]

Einfach ungesättigte PLFA sind in nahezu allen gramnegativen Mikroorganismen sowie in einigen wenigen Eukaryoten vertreten. Da sie in grampositiven Bakterien nur in sehr geringen Mengen vorkommen, stellen sie wichtige Biomarker für gramnegative Bakterien dar.^[132,144] Einige einfach ungesättigte PLFA sind Indikatoren für methanotrophe Bakterien. Sie verfügen

über Doppelbindungen an spezifischen Positionen. So ist die PLFA 16:1 ω 6 kennzeichnend für Methanotrophen des Typs I und die PLFA 18:1 ω 8 für Methanotrophen des Typs II.^[149] Mehrfach ungesättigte PLFA wurden fast ausschließlich in Eukaryoten nachgewiesen. Lediglich in sehr selten Fällen wurden sie in Cyanobakterien gefunden, weshalb sie als Biomarker für eukaryotische Mikroorganismen angesehen werden können.^[132] Linolsäure (18:2 ω 6) wurde als Bestandteil der Phospholipide vieler Pilze in Bodenproben identifiziert. Da sie häufig mit dem Biomarker Ergosterin, einem wichtigen Bestandteil der Zellmembran von Pilzen, gemeinsam vorkommt, galt sie zunächst als sicherer Indikator für Bodenpilze.^[150] Jedoch wurde Linolsäure später auch in großen Mengen in Pflanzen gefunden, weshalb sie nur dann einen zuverlässigen Pilzindikator darstellt, wenn pflanzliches Material in der Probe sicher ausgeschlossen werden kann.^[141] Ein Beispiel für einen Biomarker für arbuskuläre Mykorrhizapilze bildet die PLFA 20:1 ω 9, die spezifisch für *Gigaspora rosea* ist.^[151]

Tabelle 2: Charakteristische PLFA verschiedener Gruppen von Mikroorganismen (verändert nach ^[132])

Strukturmerkmal	Beispiele	Indikator für:
PLFA	Phospholipidfettsäuren	Mikrobielle Biomasse
Gesättigt		
unverzweigt	15:0, 16:0, 18:0	Bakterien, Eukaryoten
unverzweigt, langkettig	20:0, 21:0, 26:0	Eukaryoten, Moose, höhere Pflanzen
methylverzweigt	br17:0, br18:0	grampositive Bakterien
methylverzweigt iso/anteiso	i14:0, i15:0, a15:0, i16:0, i17:0, a17:0	grampositive Bakterien gramnegative Bakterien: <i>Cytophaga</i> , <i>Acetobacter</i> , <i>Flavobacterium</i>
methylverzweigt (C ₁₀)	10Me17:0, 10, Me18:0 10Me16:0,	Actinomyceten sowie einige sulfatreduzierende Bakterien
Cyclopropylsubstituiert	cy17:0, cy19:0	gramnegative Bakterien: <i>Rhodospirillum</i> , <i>Cromatium</i> grampositive Bakterien: <i>Clostridium</i> , <i>Bifidobacterium</i>
Hydroxyliert	α OH, β OH	<i>Pseudomonas</i> , <i>Mycobacterium</i>
Ungesättigt		
einfach	14:1 ω 5, 15:1 ω 6, 16:1 ω 7, 16:1 ω 9, 18:1 ω 7, 19:1	gramnegative Bakterien
einfach (ω 8)	16:1 ω 8, 18:1 ω 8	methanoxidierende Bakterien
Mehrfach	18:2 ω 6, 18:3 ω 3	Eukaryoten, Cyanobakterien

PLFA-Profile eignen sich besonders zum Erstellen von Fingerabdrücken der komplexen mikrobiellen Gemeinschaften unterschiedlicher Bodenökosysteme.^[152] Einzelne Biomarker

haben häufig einen geringen taxonomischen Nutzen und scheinen zur Identifizierung von Mikroorganismen auf Artenebene ungeeignet.^[132,153] Zur Interpretation von PLFA-Profilen werden überwiegend jene Biomarker verwendet, die durch Experimente mit Reinkulturen identifiziert wurden. Da bisher noch nicht alle mikrobiellen Spezies und die Fettsäuren ihrer Phospholipide bekannt sind, ist es schwierig zu beweisen, dass bestimmte Fettsäuren spezifisch für eine einzige Gattung oder Art sind.^[154] Allerdings ist bekannt, dass einige PLFA in sehr unterschiedlichen mikrobiellen Gruppen vorkommen können.^[134] So ist beispielsweise die Fettsäure 16:1 ω 5 sowohl in arbuskulären Mykorrhizapilzen als auch in Bakterien zu finden.

Ebenso sind PLFA mit Methylierung am zehnten Kohlenstoffatom vom Carboxyl-Ende charakteristisch für Actinomycetales, wobei die Kettenlänge variieren kann.^[146] Aus diesem Grund empfiehlt es sich unterschiedliche mikrobielle Taxa in Bodenproben nicht nur anhand eines PLFA-Biomarkers, sondern anhand mehrerer, zu funktionellen Gruppen zusammengefassten Biomarker zu identifizieren.^[132,153]

Zur Analyse der PLFA werden die Phospholipide zunächst mit einem Gemisch aus Methanol, Chloroform und Phosphatpuffer aus den Bodenproben extrahiert. Danach werden die Phospholipide säulenchromatographisch von den neutralen Lipiden und Glycolipiden abgetrennt. Durch alkalische Hydrolyse erfolgt anschließend die Freisetzung der PLFA, die im nachfolgenden Schritt zu Phospholipidfettsäuremethylestern derivatisiert werden. Abschließend werden die Ester entsprechend ihrer Strukturmerkmale gaschromatographisch aufgetrennt und im Massenspektrometer analysiert.^[138,155,156] Alternative Methoden trennen die PLFA vorher säulenchromatographisch entsprechend ihrer Sättigung weiter auf.^[138] Um lediglich einen Überblick über die vorhandenen Mikroben zu gewinnen, ist diese Auftrennung jedoch nicht notwendig.^[156]

Neben Mikroorganismen der Domänen *Bacteria* und *Eucarya* werden Bodenökosysteme auch von Vertretern der Domäne *Archaea* besiedelt. Die Bodenorganismen der *Archaea* werden allerdings nicht mit der PLFA-Methode erfasst. Dies ist damit begründbar, dass die Phospholipide der Archaeen anstelle von estergebundenen Fettsäuren ethergebundene Lipide (PLEL) aufweisen.^[132] Die Etherbindungen lassen sich nicht durch die milden PLFA-Hydrolysemethoden spalten. Biochemisch unterscheiden sich die Archaeen somit von Organismen der anderen beiden Domänen durch das Fehlen von aliphatischen Fettsäuren in den Phospholipiden.^[157]

2.3.2 Inkubationsstudien mit ^{13}C -markierten Verbindungen

PLFA-Biomarkeranalysen eignen sich ebenfalls dafür, die Nutzung mikrobieller Kohlenstoffquellen im Boden zu untersuchen und helfen somit, die Rolle der Mikroorganismen im Kohlenstoffkreislauf des Bodens zu verstehen.^[158,159] Dazu werden oft Inkubationsexperimente mit ^{13}C -markierten Substraten durchgeführt, wobei die isolierten PLFA anschließend auf die Anreicherung des Kohlenstoffisotops ^{13}C untersucht werden.^[160] Entsprechende Experimente tragen demnach dazu bei, Abbaugemeinschaften von ^{13}C -markierten Substanzen zu identifizieren sowie die Recyclingwege von pflanzlichem Material zu charakterisieren. Außerdem ermöglichen die Experimente die Reaktionen von mikrobiellen Gemeinschaften auf veränderte Umweltbedingungen zu detektieren.^[23]

So wurden bei Experimenten mit ^{13}C -markiertem Methan und Waldboden unter gemäßigten klimatischen Bedingungen überwiegend ^{13}C -markierte PLFA identifiziert, die für Methanotrophe Bakterien des Typs II indikativ sind.^[161] Weitere Studien mit Humus aus einem Kiefernwald zeigten, dass eine erhöhte Methankonzentration zu einer gesteigerten Rate der Methanoxidation führt, die jedoch ebenfalls von Methanotrophen des Typs II dominiert wird.^[162] Dies bestätigten auch Langzeitexperimente mit einer Strömungskammer, bei denen Bodenproben über einen Zeitraum von 11 Wochen mit ^{13}C -markiertem Methan inkubiert wurden.^[163] Durch weitere Studien mit Ton- und Sandbodenproben konnte gezeigt werden, dass die Aktivität methanoxidierender Spezies jedoch mit der Bodentiefe variieren kann. So wurde festgestellt, dass Methanotrophen des Typs I vermehrt in oberen Bodenschichten mit hohem Sauerstoff- und niedrigem Methangehalt aktiv sind, währenddessen die Methanotrophen des Typs II vorwiegend in tieferen Schichten mit wenig Sauerstoff und hohem Methanvorkommen oxidieren.^[164] Hinzukommend konnte durch eine Vielzahl weiterer Experimente gezeigt werden, dass Faktoren wie Temperatur, pH-Wert und Bodennährstoffgehalt die Wachstumsraten und die Struktur der methanotrophen Gemeinschaft in Böden beeinflussen können.^[165] Die Erkenntnisse zeigen, dass komponentenspezifische ^{13}C -PLFA-Analysen dazu beitragen können, ökologische Habitate und Nischen von Bodenbakterien zu identifizieren.^[23]

Neben den Studien zur Methanoxidation wurden auch Experimente mit Schadstoffen als Substrate für mikrobielle Gemeinschaften durchgeführt. So konnte beispielsweise durch Inkubationsversuche mit ^{13}C -markiertem Toluol, Benzen und Phenanthren verdeutlicht werden, dass lediglich eine kleine und sehr spezifische Gruppe von Mikroorganismen in den jeweiligen biologischen Abbau involviert ist.^[160,166] Es überrascht jedoch, dass unterschied-

liche mikrobielle Gruppen an der Degradation von Toluol und Benzen beteiligt sind, obwohl sich die beiden Schadstoffe strukturell sehr ähnlich sind.^[167]

Weiterhin wurde die mikrobielle Verwertung der ¹³C-markierten Substrate Glucose, Fumarsäure und Glycin untersucht. Bei Inkubationsexperimenten mit markierter Glucose und Fumarsäure wurden 25 bzw. 26 ¹³C-angereicherte PLFA gefunden. Dies zeigt, dass sowohl Glucose als auch Fumarsäure von vielen mikrobiellen Organismengruppen genutzt werden können. Experimente zum Abbau von ¹³C-markiertem Glycin hingegen wiesen nur 9 angereicherte PLFA auf, die überwiegend den gramnegativen Bakterien zugeordnet werden konnten.^[168]

Hinzukommend wurden weitere Erkenntnisse durch Kurzzeitinkubationen mit ¹³C-markierter Cellobiose und N-Acetylglucosamin erlangt. In den PLFA-Analysen der entsprechenden Bodenproben wurden ¹³C-angereicherte PLFA gefunden, die charakteristisch für einige grampositive Bakterien, gramnegative Bakterien und Pilze sind. Währenddessen in mit N-Acetylglucosamin modifizierten Böden ein Anstieg der Aktivität von Bakterien und Pilzen zu verzeichnen ist, bewirkt die Zugabe von Cellobiose eine Erhöhung der Pilzaktivität.^[169]

Ergänzend wurde herausgefunden, dass verschiedene Mitglieder der Bodenmikroben-gemeinschaft zu unterschiedlichen Zeitpunkten am Stoffumsatz teilnehmen können. Dazu wurden Bodenproben mit ¹³C-markierter Glucose inkubiert und PLFA-Analysen nach unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt. Bis zu einer Inkubationsdauer von 48 Stunden wurden überwiegend ¹³C-angereicherte PLFA identifiziert, die für grampositive Bakterien charakteristisch sind. PLFA-Profile von Inkubationsexperimenten, die länger als 48 Stunden andauerten, wiesen stattdessen angereicherte PLFA auf, die repräsentativ für Actinomyceten sind. Zeitabhängige PLFA-Analysen können hilfreich dabei sein, die Nährstoffkreisläufe und die Rolle der verschiedenen Mitglieder der mikrobiellen Gemeinschaft zu verstehen.^[170]

Durch Freilandstudien mit positionsspezifisch ¹³C-markierten Hexadecansäuren konnten Einblicke in die Transformationsprozesse von Fettsäuren gewonnen werden. Dabei zeigte sich, dass ein Teil des markierten Palmitats durch den mikrobiellen Fettsäuremetabolismus zu Acetyl-CoA gespalten und im Zitronensäurezyklus zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wurde. Zudem wurde festgestellt, dass die ¹³C-markierte Fettsäure zu einem geringen Anteil direkt und unverändert in die Phospholipide mikrobieller Zellmembranen eingebaut wurde. Ebenso wurde nachgewiesen, dass das Palmitat nach der Aufnahme entsprechend dem Fettsäure-

bedarf des Mikroorganismus modifiziert werden kann. Die Ergebnisse der Experimente liefern Nachweise für ein intensives Fettsäurerecycling und Lipidumwandlungen.^[31]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Inkubationsexperimente mit Cutin- und Suberin-Biomarkern durchgeführt. Hierbei handelte es sich um Studien mit ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge, die zuvor zu diesem Zweck synthetisiert wurden. Die positionsspezifische Markierung an den Carboxylgruppen sollte dabei unterstützen, Erkenntnisse zum bisher unbekanntem Kreislauf der Biomarker im Boden zu bekommen. Neben PLFA-Analysen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Inkubationsexperimente durchgeführt wurden, wurden den Probengefäßen regelmäßig Gasproben entnommen. Detektiertes ^{13}C -angereichertes Kohlenstoffdioxid soll dabei einen Überblick über die Menge an Dicarbonsäuren liefern, die im mikrobiellen Zitronensäurezyklus oxidiert wird.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung ¹³C-markierter Verbindungen

3.1.1 Infrarotspektroskopie

Moleküle werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums zu Schwingungen angeregt. Die Detektion der erfolgten Absorption wird im Infrarotspektrum abgebildet. Dabei werden die Absorptionsbanden in der Regel durch den reziproken Wert der Wellenlänge, die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, charakterisiert. Der Bereich der elektromagnetischen Strahlung, der Streck- und Deformationsschwingungen in organischen Molekülen anregt, umfasst die Wellenzahlen 400 bis 4000 cm^{-1} . Vor allem die funktionellen Gruppen zeigen charakteristische Schwingungen. Die Entstehung der Absorptionsbanden kann mithilfe eines Modelles aus 2 Atomen A und B verdeutlicht werden, die durch eine flexible Bindung verbunden sind. Dabei werden die Atome als 2 Massen betrachtet, deren gemeinsame Bindung sich wie eine Feder mit einer bestimmten Frequenz ν dehnt und wieder zusammenzieht. Die Frequenz dieser Schwingung hängt sowohl von der Stärke der Bindung als auch von den Massen der beteiligten Atome ab. Das Modell entspricht einem harmonischen Oszillator, der dem Hookeschen Gesetz folgt.^[118,171,172]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der Schwingung in cm^{-1}

c = Lichtgeschwindigkeit

f = Kraftkonstante, charakteristisch für die Stärke der Feder (Bindung)

m_1, m_2 = Massen der am Ende der Feder befindlichen Atome

Die Gleichung zeigt, je stärker die Bindung zwischen den Atomen, desto mehr Energie ist notwendig, um die Schwingung auszuführen. Stärkere Bindungen weisen demnach Absorptionsbanden bei größeren Wellenzahlen auf. So führt beispielsweise die stabilere $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung Streckschwingungen (circa 2200 cm^{-1}) bei höherer Frequenz aus als die $\text{C}-\text{N}$ -Einfachbindung (circa 1100 cm^{-1}). Weiterhin lässt die Gleichung erkennen, je leichter die schwingenden Atommassen, umso höher liegt die absorbierte Wellenzahl. Zum Beispiel zeigen $\text{C}-\text{H}$ -Bindungen Absorptionen bei Wellenzahlen von circa 3000 cm^{-1} , während $\text{C}-\text{Cl}$ -Bin-

dungen Schwingungen bei Wellenzahlen von circa 700 cm^{-1} ausführen.^[171] Die Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von den Atommassen, führt demnach bei ^{13}C -markierten Verbindungen zu veränderten IR-Spektren. Durch das zusätzliche Neutron weist das ^{13}C -Isotop eine höhere Atommasse auf als das natürliche Kohlenstoffisotop ^{12}C . Bindungen, an denen das schwerere ^{13}C -Isotop beteiligt ist, werden somit durch niedrigere Frequenzen zu Schwingungen angeregt als entsprechende Bindungen mit dem Isotop ^{12}C . Im IR-Spektrum sind daher die Absorptionsbanden, die aus Schwingungen von ^{13}C -Bindungen resultieren, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Verschiebung der Nitrilschwingung durch den Einbau des Isotops ^{13}C in ein organisches Molekül.

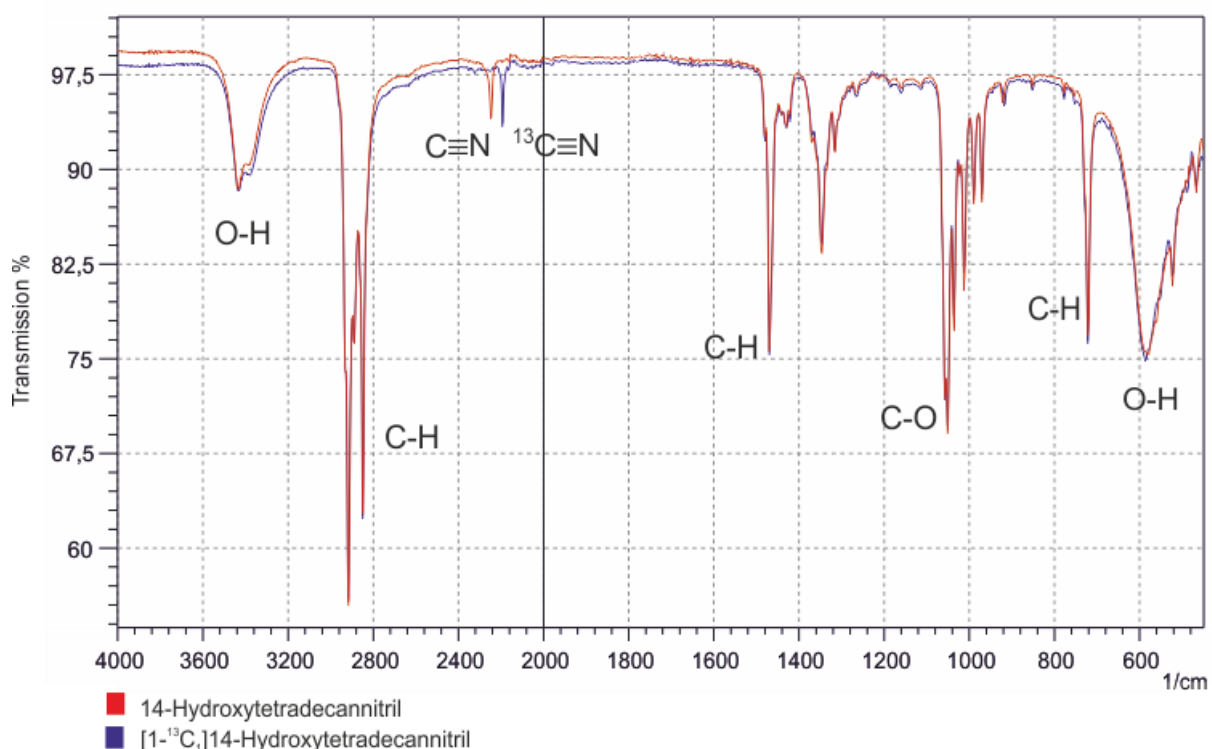


Abbildung 11: IR-Spektren von 14-Hydroxytetradecannitril und [1- $^{13}\text{C}_1$]14-Hydroxytetradecannitril

Beim Betrachten der Spektren fällt auf, dass diese nahezu identisch sind und sich lediglich in der Position der Nitrilbande unterscheiden. Aufgrund der ^{13}C -Markierung der Nitrilgruppe führt die $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung die Valenzschwingung bei 2193 cm^{-1} aus, währenddessen die Absorptionsbande der $^{12}\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei 2247 cm^{-1} zu finden ist.

Die Intensität von Absorptionsbanden hängt von der Größe der mit der Schwingung einhergehenden Änderung des Dipolmoments sowie der Anzahl der für die Absorption verantwortlichen Bindungen ab.^[171,172] Somit ist die vergleichsweise geringe Intensität der Nitril-

bande mit der hohen Anzahl an C–H-Bindungen sowie der relativ geringen Polarität der C≡N-Bindung begründbar.

Zuletzt bleibt jedoch anzumerken, dass die vom Hookeschen Gesetz abgeleitete Formel und der harmonische Oszillator nur näherungsweise die Wellenzahl der Absorptionen beschreibt. Für eine genaue Beschreibung molekularer Schwingungsvorgänge ist das Modell nicht geeignet. Es berücksichtigt beispielsweise nicht, dass die Absorption höherer Energiebeiträge zur Bindungsschwächung und Dissoziation eines Moleküls führen können. Das Modell des anharmonischen Oszillators, auf dieses hier nicht weiter eingegangen werden soll, betrachtet diese Umstände.^[118]

3.1.2 Kernresonanzspektroskopie

Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls (Kernspin) und erzeugen durch die Rotation um die eigene Achse ein magnetisches Moment. Die magnetischen Momente der Eigendrehimpulse der Atomkerne sind statistisch im Raum ausgerichtet. Wird ein starkes äußeres Magnetfeld angelegt, richten sich die magnetischen Vektoren der Atomkerne entweder parallel oder antiparallel zum angelegten Außenfeld aus. Sind diese zum Magnetfeld parallel ausgerichtet, befinden sie sich im energieärmeren α -Spinzustand. Die antiparallele Orientierung zum Magnetfeld beschreibt den höherenergetischen β -Spinzustand. Es befinden sich weitaus mehr Atomkerne im energieärmeren α -Spinzustand als im β -Spinzustand. Zum Übergang vom energieärmeren in den energiereicheren Spinzustand wird die Zufuhr eines Energiequants benötigt, das genau dem Energieunterschied der Spinzustände entspricht. Diese Übergänge bezeichnet man als Resonanz. Der Energieunterschied zwischen α - und dem β -Spinzustand hängt von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ab. Hierbei gilt, je höher die Feldstärke, desto größer wird der energetische Unterschied. Mit den heute erhältlichen Magneten ist die Energiedifferenz der Spinzustände so gering, dass nur wenig Energie benötigt wird und die notwendige Strahlung im Radiowellenbereich des elektromagnetischen Spektrums liegt. Nach der Anregung fallen die Spins wieder in ihren energieärmeren Zustand zurück. Diese Rückkehr in den energieärmeren Zustand wird als Relaxation bezeichnet. Da die Resonanzfrequenz mit der Magnetfeldstärke variiert, wird sie bezogen auf eine Referenzfrequenz in der von der Feldstärke unabhängigen Größe der chemischen Verschiebung (ppm) gegen die Intensität angeben. Unterschiede in der spezifischen elektronischen Umgebung identischer Kerne in einem Molekül führen zu charakteristischen Resonanzen.^[118,158,171,173]

3.1.2.1 ¹H-Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanz tritt bei Kernen mit ungerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl auf. Hierzu gehören beispielsweise die Kerne ¹H, ¹⁴N, ¹⁹F, ³¹P und ¹³C. Beim Anlegen gleich starker Magnetfelder absorbieren die verschiedenen Kerne bei unterschiedlicher Frequenz. Kerne mit gerader Protonen- und Neutronenzahl wie ¹²C oder ¹⁶O sind hingegen nicht magnetisch. Die in der Kernresonanz gemessenen Signale zeigen häufig eine Feinstruktur. Das liegt daran, dass benachbarte Kerne, die ein magnetisches Moment besitzen, miteinander wechselwirken können. Solche Spin-Spin-Kopplungen können sowohl zwischen Kernen derselben Sorte (homonuklear) als auch zwischen Kernen verschiedener Elemente (heteronuklear) auftreten. Die Orientierung des Spins eines Kerns A beeinflusst das lokale Magnetfeld am koppelnden Kern X und umgekehrt. Dies führt zur Aufspaltung der Signale im NMR-Spektrum. Das genaue Aussehen dieser Multipletts hängt von der Anzahl und Art der Atome ab, die sich in direkter Nachbarschaft zu dem Kern befinden, zu dem die Absorption gehört. Die Kopplungskonstante J beschreibt die Größe der Kopplung und kann dem Abstand, gemessen in Hertz (Hz), zwischen 2 benachbarten Signalspitzen eines aufgespaltenen NMR-Signals entnommen werden.^[172,173]

Der Einbau von magnetisch aktiven ¹³C-Atomen in das Kohlenstoffgerüst von organischen Verbindungen führt zu Veränderungen im ¹H-Kernresonanzspektrum. Die Wasserstoffkerne von ¹³C-markierten organischen Verbindungen können dann nämlich nicht nur mit benachbarten Wasserstoffkernen wechselwirken, sondern auch mit ¹³C-Kernen, insofern sich diese in der Nachbarschaft befinden. Normalerweise treten die ¹³C-¹H-Kopplungen aufgrund der natürlichen Häufigkeit des Isotops ¹³C von nur 1,11% als schwache Satellitensignale auf. Dieses befindet sich symmetrisch um das eigentliche Resonanzsignal des jeweiligen Protons. Aufgrund der geringen Intensität sind die ¹³C-Satelliten in Routinespektren im Allgemeinen nur zu beiden Seiten von intensiven Absorptionssignalen zu sehen. Durch den ¹³C-Einbau steigt der Gehalt an der spezifischen Molekülposition auf 99 at%, wodurch die Signale intensiver werden. Weiterhin verändert sich aufgrund der zusätzlichen Kopplungen mit den ¹³C-Atom die Multiplizität (M) der Signale benachbarter Wasserstoffkerne.^[173]

Die Multiplizität eines Kerns, der mit 2 Sätzen von Nachbarkernen koppelt, berechnet sich über das Produkt der Multiplizitäten der Nachbarkerne. Für ein Spin-System des Typs A_nK_mX_l ergibt sich die Anzahl der Linien der Bande von K über die Formel $M = (n \cdot 2I_A + 1)(l \cdot 2I_X + 1)$. I_X und I_A bilden dabei die Spins der Kerne X und A.^[172]

Besonders charakteristisch für ^{13}C -markierte Verbindungen sind die Kopplungskonstanten, der direkten Kopplung zwischen den ^{13}C - und ^1H -Kernen ($^1\text{J}_{^{13}\text{C}\text{H}_2/^{13}\text{C}}$). Diese sind sehr groß und liegen im Bereich von 125 bis 250 Hz. Die Größe der Kopplungskonstante $^1\text{J}_{^{13}\text{C}\text{H}_2/^{13}\text{C}}$ ist proportional zu dem s-Orbitalanteil der vom koppelnden ^{13}C ausgehenden Bindungshybridorbitale. Demnach liegt die Kopplungskonstante $^1\text{J}_{^{13}\text{C}\text{H}_2/^{13}\text{C}}$ für Kopplungen von Wasserstoffatomen mit sp^3 -hybridisierten ^{13}C -Kernen bei circa 125 Hz, während die Kopplungskonstante $^1\text{J}_{^{13}\text{C}\text{H}_2/^{13}\text{C}}$ bei sp -hybridisierten ^{13}C -Atomen Werte von circa 250 Hz aufweist. Kopplungen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen über 2 oder 3 Bindungen ($^{13}\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$ oder $^{13}\text{C}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$) weisen deutlich kleiner Kopplungskonstanten ($^2\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{CH}_2}$, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{CH}_2}$) auf. Sie liegen im selben Bereich wie die vicinalen Kopplungen der Wasserstoffatome über 3 Bindungen ($^1\text{H}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$), die Kopplungskonstanten $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ zwischen 0 und 20 Hz aufzeigen.^[172,173]

Nachfolgend sind die ^1H -NMR-Spektren von Eicosandisäure und $[1,20-^{13}\text{C}_2]$ Eicosandisäure abgebildet. Anhand dieser Beispiele soll verdeutlicht werden, welche Auswirkung der positionsspezifische Einbau von ^{13}C auf die Kernresonanzspektren hat.

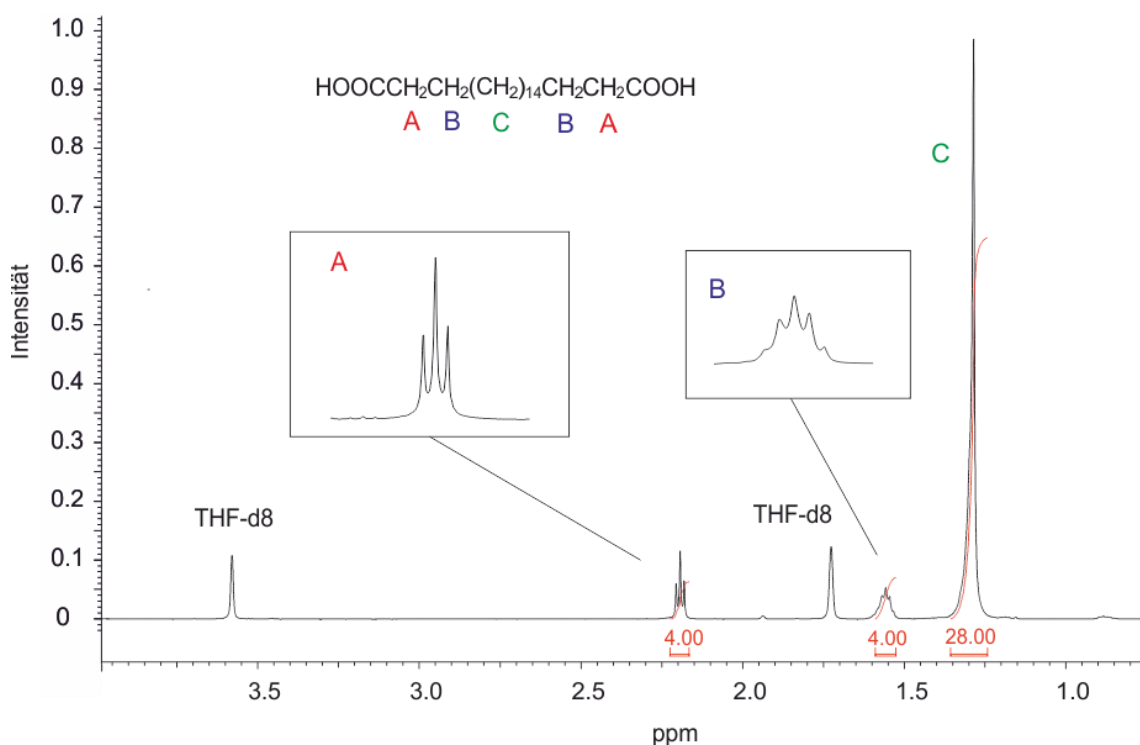


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum von Eicosandisäure

Das Multipllett bei 1.25 ppm stammt von den Wasserstoffkernen C, die sich in der Mitte der Kohlenstoffkette befinden. Diese sind bezüglich der chemischen Verschiebung und ihrer

Kopplungskonstanten nahezu identisch. Die Wasserstoffkerne A befinden sich in direkter Nachbarschaft zu den Carboxy-Kohlenstoffatomen. Sie können lediglich mit den beiden benachbarten Wasserstoffkernen B koppeln. Die Spin-Spin-Kopplung über 4 Bindungen mit dem Wasserstoffkern der Carboxygruppe ist häufig aufgrund des ständigen und schnellen Austausches des Protons nicht erkennbar. Für die Multiplizität der Bande von A ergibt sich somit ein Triplett. Das Intensitätsverhältnis folgt bei äquivalenten Nachbarkernen dem Pascalschen Dreieck und beträgt somit 1:2:1.

Die Wasserstoffkerne B hingegen besitzen auf beiden Seiten der Kette magnetisch aktive Kerne in der direkten Nachbarschaft, mit denen sie wechselwirken können. Dabei handelt es sich um die Wasserstoffkerne A sowie die direkt benachbarten Wasserstoffkerne zur Kettenmitte hin. Da die Wasserstoffkerne B mit 2 Sätzen von Nachbarkernen wechselwirken können, ist für die Resonanz der Wasserstoffkerne B ein Nonett zu erwarten ($M = (2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1)(2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1) = 9$). Tatsächlich liegt jedoch ein Quintett vor. Das hängt damit zusammen, dass die Kopplungskonstanten der Kopplungen der Wasserstoffkerne B zu beiden Nachbargruppen nahezu identisch sind. Die Wasserstoffkerne B verhalten sich so, als würden sie mit 4 magnetisch äquivalenten Nachbarkernen wechselwirken. Bei Kopplung mit n magnetisch äquivalenten Kernen splittet das Signal in $n + 1$ Linien auf. Demnach ergibt sich für die Multiplizität der Bande von B ein Quintett ($M = 4 + 1 = 5$) mit dem Intensitätenverhältnis 1:4:6:4:1.

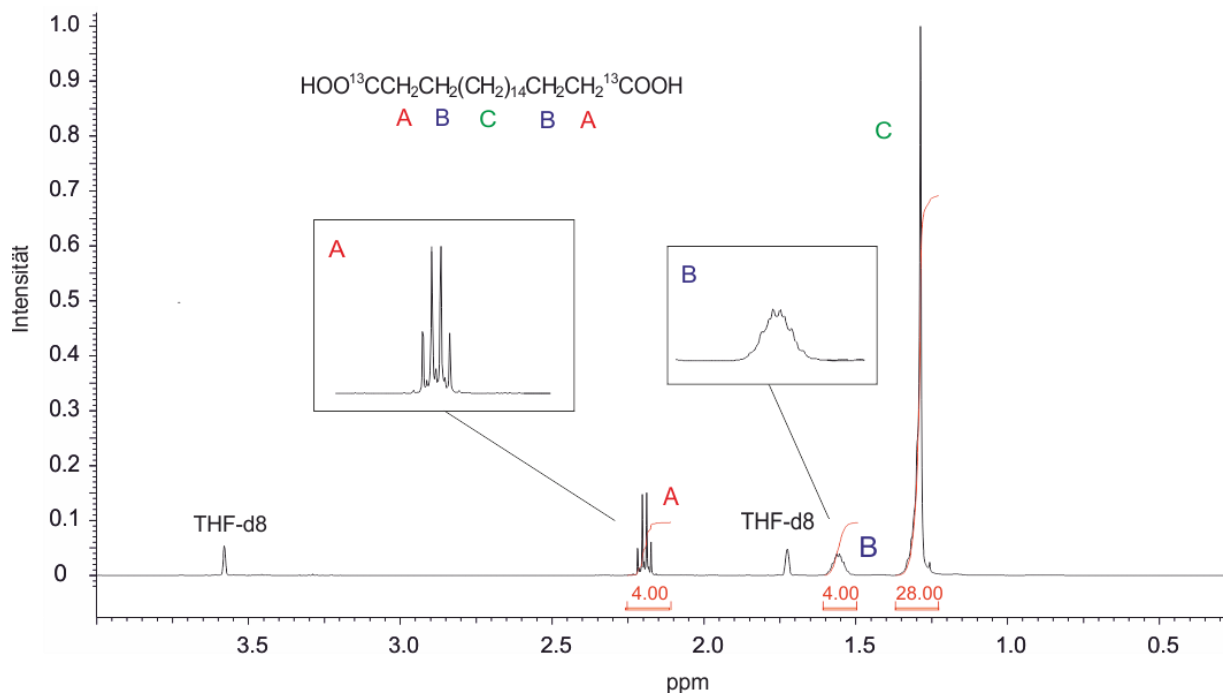


Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum von $[1,20\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Eicosandisäure

Vergleicht man das ^1H -NMR-Spektrum der unangereicherten 1,20-Eicosandisäure mit dem Spektrum der ^{13}C -markierten 1,20-Eicosandisäure stellt man fest, dass die Signale der Wasserstoffkerne A und B in den beiden Spektren unterschiedlich aufspalten. Die Wasserstoffkerne A können nicht nur über 3 Bindungen mit den 2 benachbarten Wasserstoffkernen B, sondern auch über 2 Bindungen mit dem ^{13}C -Kern wechselwirken. Berechnet man die Multiplizität für die Bande der Wasserstoffkerne A, erhält man für die Anzahl der Linien den Wert 6 ($M = (2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1)(1 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1) = 6$). Im Spektrum erscheint die Signalaufspaltung für die Resonanz der Kerne A jedoch als Quartett.

Diese Tatsache soll mithilfe eines Aufspaltungsdiagramms erläutert werden. Zunächst erzeugt die Kopplung der Wasserstoffkerne A mit dem ^{13}C -Atom ein Dublett. Die beiden Peaks des Dubletts werden durch die zusätzliche Wechselwirkung der Wasserstoffkerne A mit den Wasserstoffkerne B jeweils zu einem Triplet aufgespalten. Das man nun anstelle eines Dubletts von Triplets ein Quartett vorfindet, ist damit begründbar, dass die Kopplungskonstanten $^2J_{^{13}\text{C}/\text{CH}_2}$ und $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ sehr ähnlich sind und vom Gerät nicht aufgelöst werden. Die mittleren Signale überlappen und man beobachtet ein Pseudoquartett mit dem Intensitätenverhältnis 1:2:2:1, da sich die Intensitäten der Überlappungen addieren.

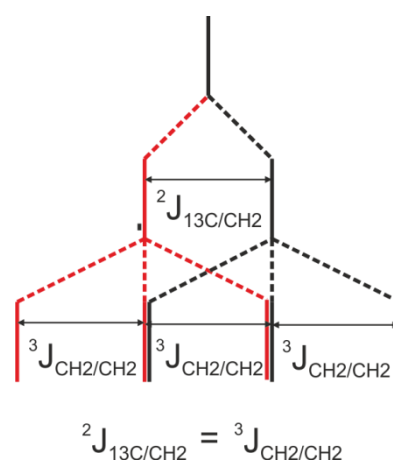


Abbildung 14: Aufspaltungsdiagramm für die Bande von A

Für die Resonanz der Wasserstoffkerne B verändert sich die Signalaufspaltung durch die Markierung mit ^{13}C ebenfalls. Neben den Kopplungen mit den direkt benachbarten Wasserstoffkernen zu beiden Seiten der Kette hin, können die Wasserstoffkerne B nun auch über 3 Bindungen mit dem ^{13}C -Kern koppeln. Für die Multiplizität der Bande errechnet sich somit ein Wert von 18 ($M = (2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1)(2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1)(1 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1) = 18$). Im Spektrum befindet sich ein Multiplett mit geringer Auflösung. Bei genauerem Hinschauen kann man 10 Linien erkennen. Eine mögliche Erklärung besteht in den Unterschieden der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ und $^3J_{^{13}\text{C}/\text{CH}_2}$. Es ist durchaus vorstellbar, dass die beiden Kopplungskonstanten aus den Kopplungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen, wie auch im Spektrum der unmarkierten Säure, aufgrund der magnetischen Äquivalenz gleich sind. Nimmt man nun an, dass sich die Kopplungskonstante $^3J_{^{13}\text{C}/\text{CH}_2}$ von den $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ Kopplungskonstanten unterscheidet, erhält man das nachfolgende Aufspaltungsdiagramm.

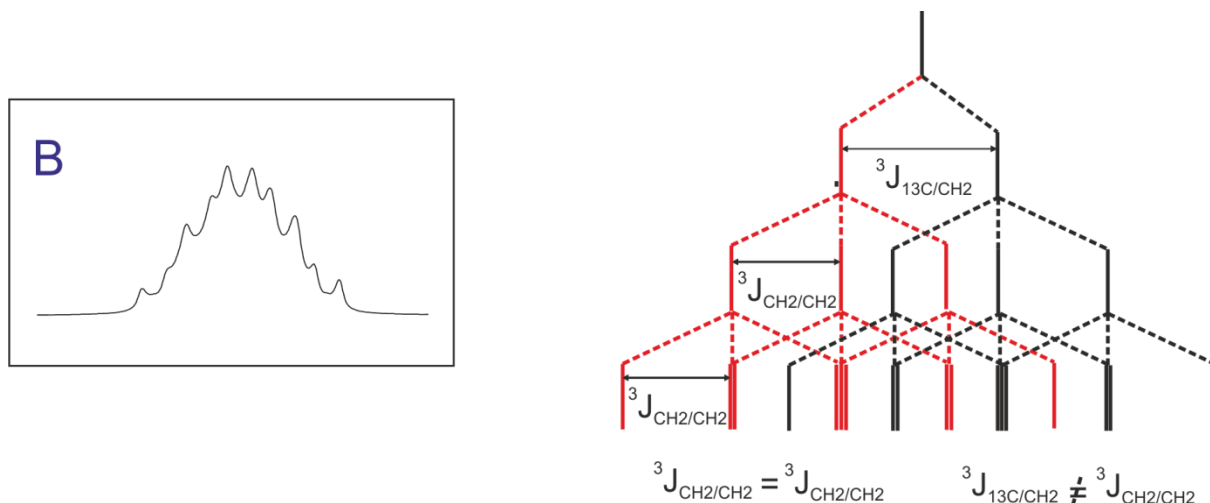


Abbildung 15: Vergrößerte Resonanz und das Aufspaltungsdiagramm der Wasserstoffkerne B

Durch die Kopplung mit dem ^{13}C -Kern wird die Resonanz der Wasserstoffkerne B zunächst zu einem Dublett aufgespalten. Aufgrund der Wechselwirkungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen A erzeugt jede Linie des Dubletts ein Triplet. Durch die Kopplungen mit den direkt benachbarten Wasserstoffkernen zur Kettenmitte hin erfolgt die Aufspaltung jeder Tripletlinie zu einem weiteren Triplet. Wegen der Gleichheit der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$, die aus den Kopplungen der Wasserstoffkerne B mit den benachbarten Wasserstoffkernen resultieren, kommt es zu Überlagerungen von Signalen. Folglich erscheint die Resonanz der Wasserstoffkerne B als Dezett. Aufgrund der geringen Auflösung des Multipletts und den nur ungenau ablesbaren Kopplungskonstanten handelt es sich hierbei lediglich um einen Vorschlag zur Erklärung der Multiplizität und keine bestätigte Erklärung.

3.1.2.2 ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie

Der Einbau von ^{13}C -angereichertem Kohlenstoff in bestimmte Molekülpositionen führt zu intensiven Signalen im ^{13}C -NMR-Spektrum. Dies ist mit dem geringen natürlichen ^{13}C -Gehalt von 1,11 at% begründbar, da lediglich das Isotop ^{13}C magnetisch aktiv ist.^[172] Durch die positionsspezifische Markierung mit ^{13}C wurden spezifische Positionen im Molekül auf einen ^{13}C -Gehalt von 99% erhöht. Aufgrund der großen Intensitätsunterschiede zwischen den Signalen der markierten Positionen gegenüber den Signalen der Position mit natürlicher Häufigkeit, wird die Signalzuordnung im Spektrum erleichtert.

Die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt protonenentkoppelt. Dies bedeutet, dass die Kopplungen zwischen den Kernen ^{13}C und ^1H mithilfe von Einstrahlexperimenten unterdrückt

wird. Eine häufig verwendete Routinemethode stellt die ^1H -Breitband-Entkopplung dar. Dabei wird während der gesamten ^{13}C -NMR-Messung zusätzlich die ^1H -Resonanzfrequenz eingestrahlt, wodurch die Wasserstoffkerne so schnell ihre Präzessionsrichtung (Spin-Einstellung) ändern, dass alle ^{13}C -Kopplungspartner nur den Mittelwert 0 registrieren. Infolge dessen erscheinen die ^{13}C -Signale als schmale Singulets. Gleichzeitig führt der Kern-Overhauser-Effekt zur Erhöhung der Signalintensität. Generell sind die Signale der Kohlenstoffatome, die an Protonen gebunden sind, intensiver als die Signale quartärer Kohlenstoffatome.^[172,173]

Im übersichtlichen, protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}C -markierten Verbindungen können aufgrund der ^{13}C -Anreicherung Kopplungen zwischen ^{13}C -Kernen gemessen und identifiziert werden. Das Auftreten einer ^{13}C - ^{13}C -Kopplung setzt die Verknüpfung zweier ^{13}C -Kerne voraus. Durch das geringe natürliche Vorkommen von ^{13}C beträgt die Wahrscheinlichkeit einer ^{13}C - ^{13}C -Bindung lediglich 10^{-4} . In den ^{13}C -NMR-Spektren von Verbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung erscheinen Aufspaltungen infolge von ^{13}C - ^{13}C -Kopplung nur als sehr schwache, im Rauschen der Grundlinie verborgene Signale. Durch die ^{13}C -Markierung spezifischer Positionen im Molekül werden Kopplungen von benachbarten Kohlenstoffkernen mit der angereicherten Position sichtbar. Zwar verfügen die benachbarten Kohlenstoffatome nur über den natürlichen ^{13}C -Gehalt, da jedoch lediglich die ^{13}C -Kerne NMR-aktiv sind, werden die Signale der Kerne infolge der Kopplung mit der angereicherten Position zu Dubletts aufgespalten.^[173]

Die direkte ^{13}C - ^{13}C -Kopplung $^1J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ zeichnet sich durch hohe Kopplungskonstanten aus, die im Bereich von 35 bis 190 Hz liegen. Für die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Hybridisierung wie für die ^{13}C - ^1H -Kopplungen. Die Größe der Kopplungskonstanten steigt mit dem s-Orbitalanteil der koppelnden Kohlenstoffatome stark an. Für aliphatische Verbindungen liegen die ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten im Bereich von 30 bis 60 Hz. Die Kopplungskonstanten ($^2J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ und $^3J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$) aus Wechselwirkungen über 2 und 3 Bindungen (^{13}C - C - ^{13}C oder ^{13}C - C - C - ^{13}C) hingegen sind deutlich schwächer und umfassen einen Bereich von 0 bis 4 Hz. Vor allem die 3J kann so klein sein, dass sie das Auflösungsvermögen des NMR-Gerätes übersteigt und das Signal daher nicht aufgespalten vorliegt.^[172-174]

Die nachfolgende Abbildung zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[1-^{13}\text{C}_1]18\text{-Nonadecennitril}$.

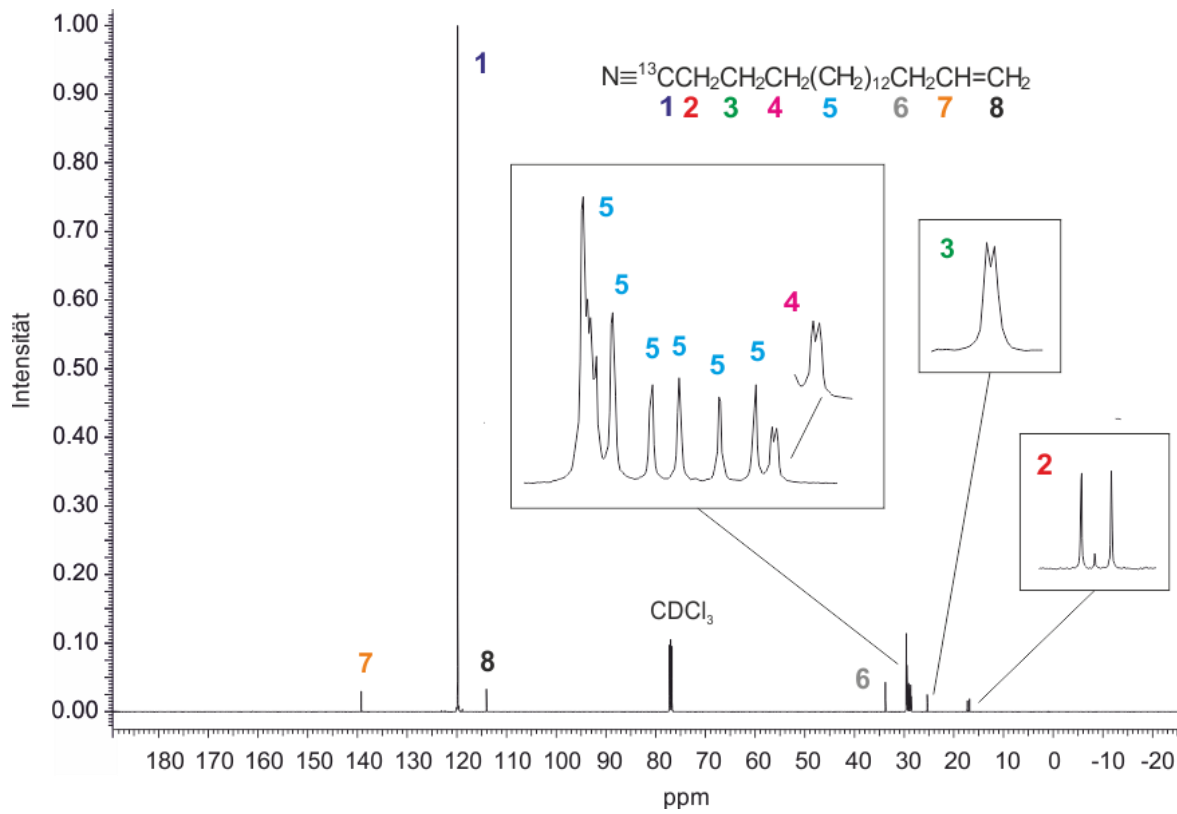


Abbildung 16: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[1-^{13}\text{C}_1]18\text{-Nonadecennitril}$

Auffällig am Spektrum von $[1-^{13}\text{C}_1]18\text{-Nonadecennitril}$ ist vor allem der intensive Peak bei 120 ppm. Dieser lässt sich leicht dem Kohlenstoffatom 1, welches mit ^{13}C -angereichert ist, zuordnen. Das ^{13}C -Resonanzsignal des benachbarten Kohlenstoffatoms 2 erscheint aufgrund der direkten Kopplung mit dem Kohlenstoffatom 1 als Dublett. Die Kopplungskonstante $^1J_{13\text{C}/\text{C}}$ ist erwartungsgemäß hoch und beträgt 56,74 Hz. Das sehr schwache Signal in der Mitte des Dubletts resultiert aus dem Restgehalt an ^{12}C des Kohlenstoffatoms 1, sodass das benachbarte Kohlenstoffatom 2 aufgrund der ausbleibenden Kopplung als Singulett erscheint. Für die Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms 3 mit dem ^{13}C -markierten Kohlenstoffatom 1 ist ebenfalls eine Aufspaltung des Signals für das Kohlenstoffatom 2 zu erkennen. Die Kopplungskonstante $^2J_{13\text{C}/\text{C}}$ ist jedoch deutlich kleiner und umfasst 2,41 Hz. Weiterhin kann das Kohlenstoffatom 4 über 3 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1 koppeln. Auch hier ist eine Aufspaltung des Signals für die Resonanz des Kohlenstoffatoms 4 zu erkennen. Der Wert für die $^3J_{13\text{C}/\text{C}}$ beträgt 3,66 Hz. Aufgrund der kleinen Kopplungskonstanten und des begrenzten Auflösungsvermögens des Gerätes, können die Dubletts der Resonanzen der Kerne 3 und 4

auch trotz deutlich gesteigerter Scanzahl und erhöhten Bildpunkten nicht vollständig aufgelöst werden.

Generell kann die ^{13}C -Markierung wertvolle Beiträge zur Strukturaufklärung leisten, indem die Signalzuordnung über die erhöhte Intensität und der markierten Position sowie den Kopplungskonstanten zwischen ^{13}C -Kernen erleichtert wird.

3.1.3 Massenspektrometrie

Im Massenspektrometer werden Moleküle in der Regel durch einen Elektronenstrahl bei 70 eV ionisiert. Beim Auftreffen der Elektronen wird den Molekülen Energie übertragen, sodass einige von ihnen ein Elektron verlieren und dadurch Radikalkationen entstehen. Durch den Verlust des Elektrons werden die Bindungen im Molekül geschwächt. Aufgrund dessen zerbrechen viele Moleküle in Kationen, Radikale, neutrale Moleküle und andere Radikalkationen. Hierbei werden zuerst die Bindungen gespalten, die unter diesen Bedingungen am instabilsten sind, sowie jene, die zu stabilen Zerfallsprodukten führen. Nachfolgend werden die positiv geladenen Fragmente und Moleküle durch ein elektrisches Feld beschleunigt und in einem Magnetfeld abgelenkt. Die Ablenkung der Ionen erfolgt in Abhängigkeit des Quotienten aus der Masse und der Ladung (m/z). So werden die leichteren Teilchen bei identischer Magnetfeldstärke stärker abgelenkt als die schweren Teilchen. Je nach Krümmungsgrad der Ionenflugbahn gelangen die Ionen durch einen Kollektorspalt in einen Kollektor, wo die relativen Mengen von positiv geladenen Teilchen mit einem bestimmtem m/z -Verhältnis registriert werden. Die Stärke des Magnetfeldes wird kontinuierlich heraufgeregelt, so dass Fragmente mit zunehmend größerem m/z -Verhältnis durch den Austrittsspalt gelenkt werden. Das Eintreffen der Ionen wird im Kollektor schließlich elektronisch in ein Signal umgewandelt und in einem Diagramm aufgezeichnet, wobei die Peakhöhe ein Maß für die relative Anzahl von Ionen mit einem bestimmten Masseverhältnis ist.^[111,171,172] Die Beschreibung der Funktionweise bezieht sich auf die im Rahmen der Arbeit verwendeten Massenspektrometer. Es existiert jedoch eine Vielzahl weiterer Arten von Massenspektrometern, die sich vor allem in der Ionisierungsmethode unterscheiden, auf die hier nicht weiter eingegangen wird.^[172]

Aufgrund der höheren Atommasse des Isotops ^{13}C im Vergleich zum ^{12}C und der resultierenden schwächeren Ablenkung im Magnetfeld des Massenspektrometers, werden für Fragment- und Moleküle, die mit dem schwereren Isotop angereichert sind, intensivere

Signale bei entsprechend höherem m/z -Verhältnis detektiert. So kann die spezifische Markierung funktioneller Gruppen oder deren Umgebung zur Aufklärung von massenspektrometrischen Fragmentierungsmechanismen eingesetzt werden. Durch Isotopenmarkierungen sowie durch den Vergleich der Spektren unmarkierter und markierter Substanzen, können Rückschlüsse auf die Quelle von Fragmenten erlangt werden.

Eine besondere Form der Massenspektrometrie stellt die Kopplung zwischen einem Gaschromatographen und einem Massenspektrometer dar (GC/MS). Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem solchen Gerät angefertigt. Durch die gaschromatographische Auftrennung eines Stoffgemisches strömen die einzelnen Komponenten nacheinander aus der Trennsäule des Gerätes, bevor sie im Massenspektrometer ionisiert und gemessen werden. In der Regel weisen die ^{13}C -markierten Verbindungen die gleichen Wechselwirkungen mit der stationären Phase des Gaschromatographen auf wie die unmarkierten Verbindungen. Dies trifft ebenfalls auf die Siedetemperaturen zu, sodass gaschromatographische Isotopeneffekte selten zu beobachten und die Retentionszeiten identisch sind.^[172]

Die nachfolgende Abbildung zeigt exemplarisch ein Gaschromatogramm von $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Octadecandinitril.

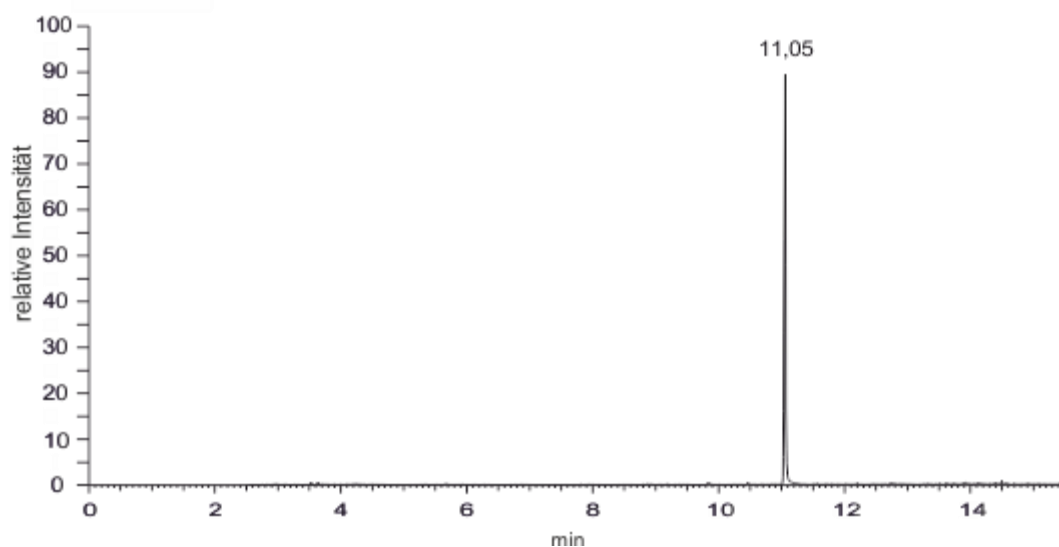


Abbildung 17: Gaschromatogramm einer GC/MS-Messung von $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Octadecandinitril

Das vorliegende Gaschromatogramm weist keine Unterschiede zum Chromatogramm von 1,18-Octadecannitril mit natürlicher Isotopenhäufigkeit auf, weshalb auf dessen Abbildung verzichtet wurde. Durch die Aufnahme und den Vergleich von Gaschromatogrammen des unmarkierten und des markierten Dinitrils, konnte bestätigt werden, dass die Substanzen unter

identischen Messbedingungen beziehungsweise unter Verwendung derselben Messmethode identische Retentionszeiten aufzeigen. Dies trifft auch auf alle anderen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten ^{13}C -markierten Verbindungen zu. Durch die Kopplung von Massenspektrometern mit Gaschromatogrammen ermöglichen entsprechende Messungen auch Aussagen über die Stoffreinheit des Analyten. Im Chromatogramm von $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]1,18\text{-Octadecannitril}$ befindet sich lediglich der Produktpeak. Das ^{13}C -markierte Dinitril enthält keine Verunreinigungen, die sich in die Gasphase überführen lassen und entsprechend nachweisbar sind.

Um die Unterschiede zwischen den Massenspektren unmarkierter und angereicherter Substanzen darzulegen, wird zunächst das Spektrum des unmarkierten 1,18-Octadecandinitrils betrachtet.

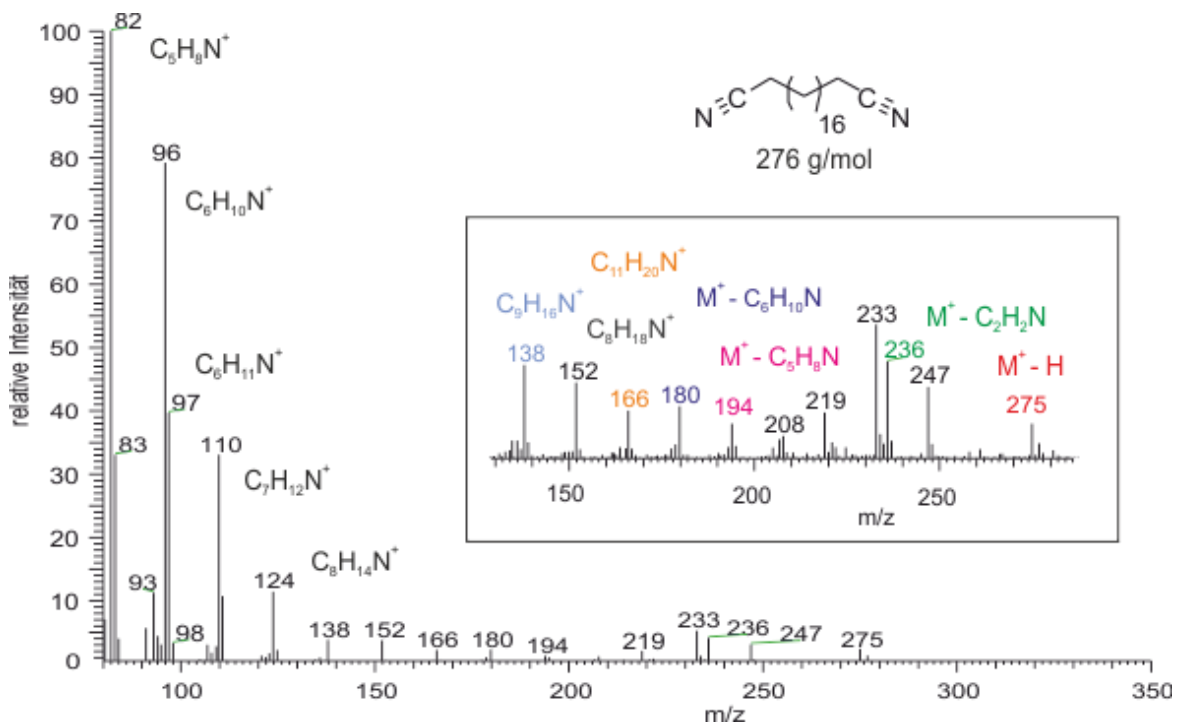


Abbildung 18: Massenspektrum von 1,18-Octadecandinitril (EI)

Für langkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe ist der Molekülionenpeak der Verbindung zwar erwartungsgemäß erkennbar, jedoch fällt er nur sehr schwach aus. Das Signal für das deprotonierte Molekülion ($\text{M}^+ - \text{H}$) hingegen ist deutlich intensiver. Dies ist charakteristisch für die Massenspektren aliphatischer Nitrile, da die Deprotonierung des Molekülions an einer α -Position zur Entstehung eines resonanzstabilisierten Kations führt. Die primären Dissoziationsschritte bestehen in der unspezifischen Spaltung aller Bindungen, da es im Molekül keinen besonders bevorzugten Ort der Ladungslokalisation gibt. Somit führt die Eliminierung

von Alkylradikalen zu Fragmenten des Typs $(\text{CH})_n\text{CN}^+$. Die intensivsten Signale liegen vor allem im unteren Massenbereich vor und umfassen die Fragmente mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen. Besonders charakteristisch für langkettige aliphatische Nitrile mit mehr als 7 Kohlenstoffatomen ist der Peak bei $m/z = 97$. Dieser entstammt der Bildung des besonders stabilen cyclischen Ions $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+$, dessen Ring aus 6 Kohlenstoffatomen besteht. Eines dieser Kohlenstoffatome ist über eine Doppelbindung mit einem protoniertem Stickstoffatom verbunden.

Nachfolgend dargestellt ist das Massenspektrum des ^{13}C -markierten Dinitrils $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Octadecandinitril}$.

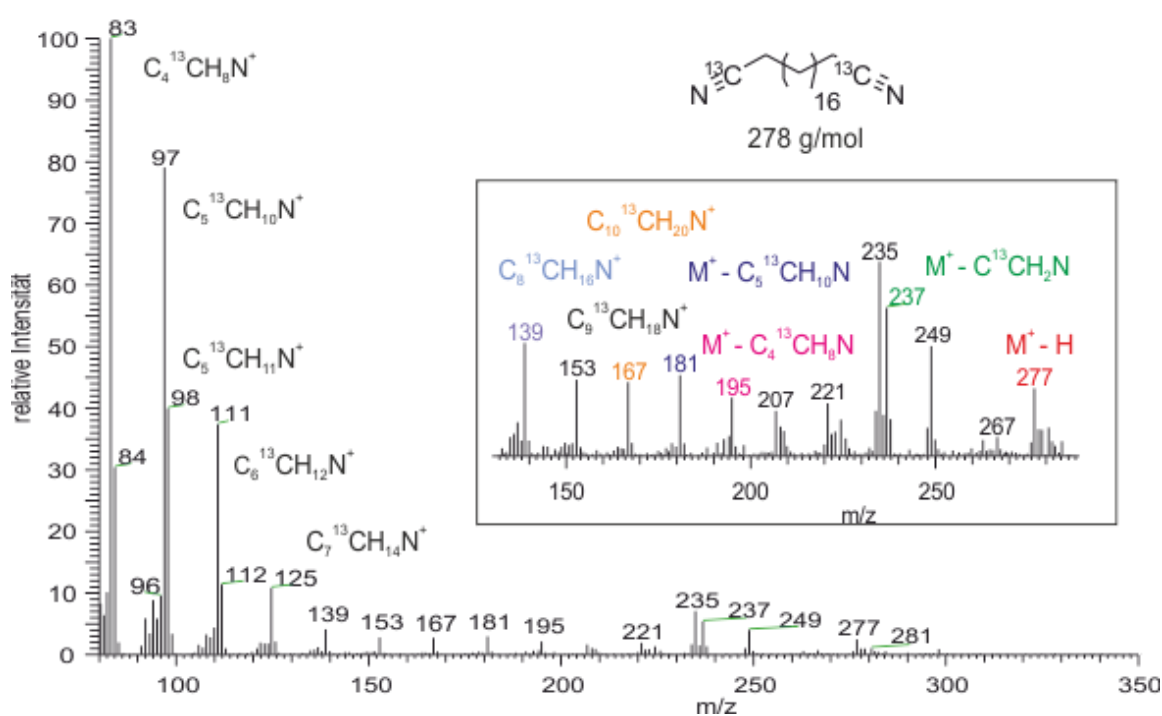


Abbildung 19: Massenspektrum von $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Octadecandinitril}$ (EI)

Beim Betrachten des Massenspektrums fällt auf, dass das Signal des deprotonierten Molekülions um 2 Masseneinheiten verschoben vorliegt. Währenddessen der $(\text{M}^+ - \text{H})$ -Peak der unmarkierten Verbindung bei $m/z = 275$ erscheint, liegt das Signal im Massenspektrum des ^{13}C -markierten Nitrils bei $m/z = 277$. Die Kohlenstoffisotope ^{12}C und ^{13}C unterscheiden sich um eine Masseneinheit. Das Molekül $[1,18\text{-}^{13}\text{C}_2]\text{Octadecandinitril}$ ist an den beiden Nitrilgruppen ^{13}C -markiert. Durch die Markierung wurde der ^{13}C -Gehalt an den spezifischen Molekülpositionen auf 99 at% erhöht. Die Verbindung enthält somit 2 ^{13}C -Atome anstelle von 2 ^{12}C -Atomen, wodurch das Signal des deprotonierten Molekülions um 2 Masseneinheiten verschoben vorliegt. Durch die Verschiebung des Peaks zu einem höheren m/z -Verhältnis wird demnach die erfolgreiche Anreicherung der Verbindung mit ^{13}C an 2 Molekülpositionen

nachgewiesen. Mit entsprechend geeigneten Geräten lässt sich über das Isotopenverhältnis der ^{13}C -Anteil des Moleküls bestimmen. Beim verwendeten Massenspektrometer handelt es sich jedoch um ein älteres Modell, welches die Intensitäten dazu zu ungenau bestimmt.

Ein weiterer Unterschied der beiden Massenspektren besteht darin, dass die Peaks der Fragmentationen der ^{13}C -markierten Verbindung um jeweils eine Masseneinheit höher ausfallen als die entsprechenden Signale der unmarkierten Verbindung. Dies bestätigt die Bildung von Fragmenten des Typs $(\text{CH})_n^{13}\text{CN}^+$, die durch die Eliminierung von Alkylradikalen entstehen. Durch den Zerfall enthalten diese Fragmente im Gegensatz zu den Molekülonen nur noch ein ^{13}C -Atom. Demnach sind die Signale der Zerfallsprodukte um eine Masseneinheit verschoben. Die Massenverschiebung bestätigt das Vorhandensein eines ^{13}C -Atoms in den Fragmentationen. Da das zur Markierung verwendete Kaliumcyanid einen ^{13}C -Gehalt von 99 at% aufweist, befindet sich auch noch ein Restgehalt von ^{12}C -Atomen an den Nitrilgruppen. Die zugehörigen Signale weisen jedoch, dem vorherrschenden Isotopenverhältnis entsprechend, deutlich schwächere Intensitäten auf.

Die Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) ermöglicht die Bestimmung von Kohlenstoffisotopenverhältnissen organischer Verbindungen im Nanomolbereich. Bei dem im Rahmen der Inkubationsversuche, verwendeten Gerät handelt es sich um die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (GC-IRMS). Dort werden die Substanzen zunächst gaschromatographisch aufgetrennt, bevor die eluierten Substanzpeaks in einem Verbrennungsofen unter Zugabe von Sauerstoff vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt werden. Das entstehende Wasser wird entfernt, um die Protonierung des Kohlenstoffdioxids zu verhindern. Anschließend erfolgt die massenspektrometrische Erfassung der Kohlenstoffdioxid-Isotopomere. Dabei werden lediglich die Massen $m/z = 44$ ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$), $m/z = 45$ ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) und $m/z = 46$ ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$) detektiert. Die Intensität für $m/z = 45$ wird um den Anteil an $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ korrigiert, der unter Berücksichtigung der relativen Häufigkeit von ^{18}O und ^{17}O anhand der Intensität des Signals von $m/z = 46$ berechnet wird. Die ^{13}C -Werte werden als $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Kohlenstoffisotopenverhältnis beziehungsweise als $\delta^{13}\text{C}$ -Werte über einen sekundären Standard, bei dem es sich um ein CO_2 -Referenzgas mit bekanntem Isotopengehalt handelt, berechnet und als relative Abweichung in ‰ zum international anerkannten Standard Vienna-Pee-Dee-Belemnit angegeben.^[111,175]

Je nachdem, ob die Proben dem Standard gegenüber ^{13}C -angereichert oder ^{13}C -abgereichert sind, liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im positiven oder negativen Bereich. Die IRMS-Methode stellt eine sehr empfindliche Messmethode dar, mit der sich selbst geringste Unterschiede in der Isotopenanreicherung detektieren lassen.

3.2 Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbon-und Hydroxycarbonsäuren

3.2.1 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)

Ein Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von Dicarbonsäuren mit den geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} , die an den Carboxylgruppen ^{13}C -markiert sind. Oft erfolgt die großtechnische Gewinnung von Dicarbonsäuren über Biotransformationen von Pflanzenölen, freien Fettsäuren oder Fettsäureestern aus nachwachsenden Rohstoffen. Diese Herstellungsprozesse bieten jedoch keine Möglichkeit zur Einführung des Isotops ^{13}C , da die Kohlenstoffkette währenddessen unverändert bleibt. Die Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren ist somit an die Neukonzeption von Synthesewegen geknüpft, die auf einfache ^{13}C -markierte Precursor zurückgreifen. Ein Hindernis bei der Synthesepanung stellt die begrenzte Auswahl an kostengünstigen und kommerziell erhältlichen ^{13}C -angereicherten Edukten dar. Das Angebot beschränkt sich im Wesentlichen auf ^{13}C -Kaliumcyanid, ^{13}C -Kaliumcarbonat und ^{13}C -Kohlenstoffdioxid. Prinzipiell könnten alle 3 genannten Chemikalien zur Isotopenmarkierung verwendet werden.

Aus ^{13}C -markiertem Natriumcarbonat lässt sich durch die Zugabe von Schwefelsäure ^{13}C -markiertes Kohlenstoffdioxid herstellen. Das *in situ* generierte Gas könnte über eine Grignardreaktion mit einem α,ω -Dibromalkan mit entsprechender Kettenlänge zu einer Dicarbonsäure umgesetzt werden, deren Carboxylgruppen ^{13}C -markiert sind. Die Herstellung von ^{13}C -markiertem Kohlenstoffdioxid aus ^{13}C -markiertem Natriumcarbonat hat den Vorteil, dass die Stoffmenge an Kohlenstoffdioxid über die Einwaage des Carbonats genau geregelt werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass ein Teil des Gases in der Gasentwicklungsapparatur zurückbleibt und nicht an der Reaktion teilnehmen kann. Daher fallen die Ausbeuten bezogen auf die eingesetzte ^{13}C -Komponente meistens nicht besonders hoch aus. Zudem erfordern Synthesen mit ^{13}C -markiertem Kohlenstoffdioxid einen besonderen Umgang, da sie unter Ausschluss von atmosphärischem Kohlenstoffdioxid in gasdichten Apparaturen erfolgen sollten.

Die Verwendung von ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zur Markierung von organischen Verbindungen ist besonders vorteilhaft, da dieses im äquivalenten Stoffmengenverhältnis zur Stoffmenge der benötigten Edukte eingesetzt werden kann. Es ist daher nicht notwendig, einen Überschuss der ^{13}C -Komponente zu verwenden, die den größten Kostenanteil der eingesetzten Chemikalien aufweist. Die Kosten für die Markierung können somit möglichst gering gehalten werden, wodurch der Einsatz von ^{13}C -Kaliumcyanid neben der einfacheren Handhabung

einen weiteren Vorteil gegenüber der Markierung mit ^{13}C -markiertem Kohlenstoffdioxid bietet. Zur Synthese der ^{13}C -markierten Verbindungen wurde sich daher für den Gebrauch von ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid entschieden.

Die Einführung des ^{13}C -Labels erfolgte über klassische nucleophile Substitutionsreaktionen. Für die Markierung der beiden Dicarbonsäuren mit den kürzesten Kettenlängen (**3b**, **4b**) konnten daher die kommerziell erwerblichen α,ω -Dibromalkane 1,10-Dibromdecan (**A**) und 1,12-Dibromdodecan (**B**) als Edukte verwendet werden. Die α,ω -Dibromalkane (**A**, **B**) reagieren mit dem Nucleophil $^{13}\text{CN}^-$ zu den entsprechenden ^{13}C -markierten Dinitrilen **1b** und **2b**. Während dieses Reaktionsschrittes wurde die Kohlenstoffkette jeweils um 2 ^{13}C -Atome verlängert. Bei der Auswahl der Edukte ist daher darauf zu achten, dass deren Kettenlänge um 2 C-Atome kürzer ist als die Kohlenstoffkette der jeweiligen Zielverbindung. Im nächsten Schritt erfolgte die Bildung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren, indem die ^{13}C -markierten Dinitrile (**1b**, **2b**) in einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Essigsäure hydrolysiert wurden. Bevor die Reaktionsschritte jedoch zur Markierung eingesetzt wurden, wurden sie mit unangereicherten Substanzen getestet und optimiert, indem zunächst die unmarkierten Dinitrile **1a** und **2a** sowie die unmarkierten Dicarbonsäuren **3a** und **4a** synthetisiert wurden. Dies trifft auf alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen zu. Das nachfolgende Schema fasst die Reaktionsabläufe zur Synthese von [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (**3b**) und [1,14- $^{13}\text{C}_2$]Tetradecandisäure (**4b**) zusammen.

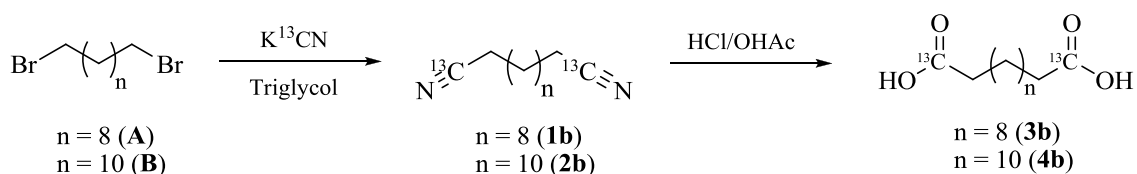


Abbildung 20: Schema zur Synthese von [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure und [1,14- $^{13}\text{C}_2$]Tetradecandisäure

Für die Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit geradzahigen Kettenlängen ab C_{16} (**20b** - **24b**, **37b** - **39b**) kann die präsentierte Synthesestrategie nicht verwendet werden, da die benötigten α,ω -Dibromalkane entweder gar nicht kommerziell erhältlich sind oder nur zu sehr hohen Preisen, die keine wirtschaftliche Synthese der Zielverbindungen erlauben. Es wurde daher entschieden, die ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren aus unmarkierten Dicarbonsäuren zu synthetisieren, deren Kohlenstoffketten jeweils um 2 C-Atome kürzer waren als die Kohlenstoffkette der Zielverbindungen.

Im ersten Schritt wurden die Carbonsäuren (**C - G**) mittels Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden α,ω -Alkandiolen (**5 - 9**) reduziert. Anschließend erfolgte die Umsetzung der Diole (**5 - 9**) mit Tosylchlorid zu α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**10 - 14**), wodurch die Hydroxygruppen in bessere Abgangsgruppen überführt und zugänglich für nucleophile Substitutionen wurden. Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Tosylgruppe nucleophil durch $^{13}\text{CN}^-$ substituiert, sodass ^{13}C -markierte Dinitrile (**15b - 19b**) entstanden. Dabei wurde das Kohlenstoffgerüst der jeweiligen Verbindungen um 2 Kohlenstoffatome verlängert. Die nachfolgende Nitrilhydrolyse erfolgte in Analogie zur Hydrolyse der ^{13}C -markierten Dinitrile **1b** und **2b**, indem auch hier ein Gemisch aus konzentrierter Salzsäure und Essigsäure verwendet wurde. Anwendbar ist die beschriebene Synthesestrategie für die Herstellung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den geradzahigen Kettenlängen C_{16} bis C_{22} (**20b - 23b**), da die entsprechenden Eduktcarbonsäuren (**C - F**) relativ kostengünstig erhältlich sind. Die Synthese der ^{13}C -markierte Tetracosandisäure (**24b**) erfolgte, indem zunächst 1,22-Docosandisäure (**G**) über den beschriebenen Syntheseweg aus Eicosandisäure (**F**) hergestellt wurde. Diese wurde anschließend als Edukt für die ^{13}C -Markierung von [1,24- $^{13}\text{C}_2$]Tetracosandisäure (**24b**) verwendet. Das abgebildete Reaktionsschema fasst die beschriebene Synthesestrategie zusammen.

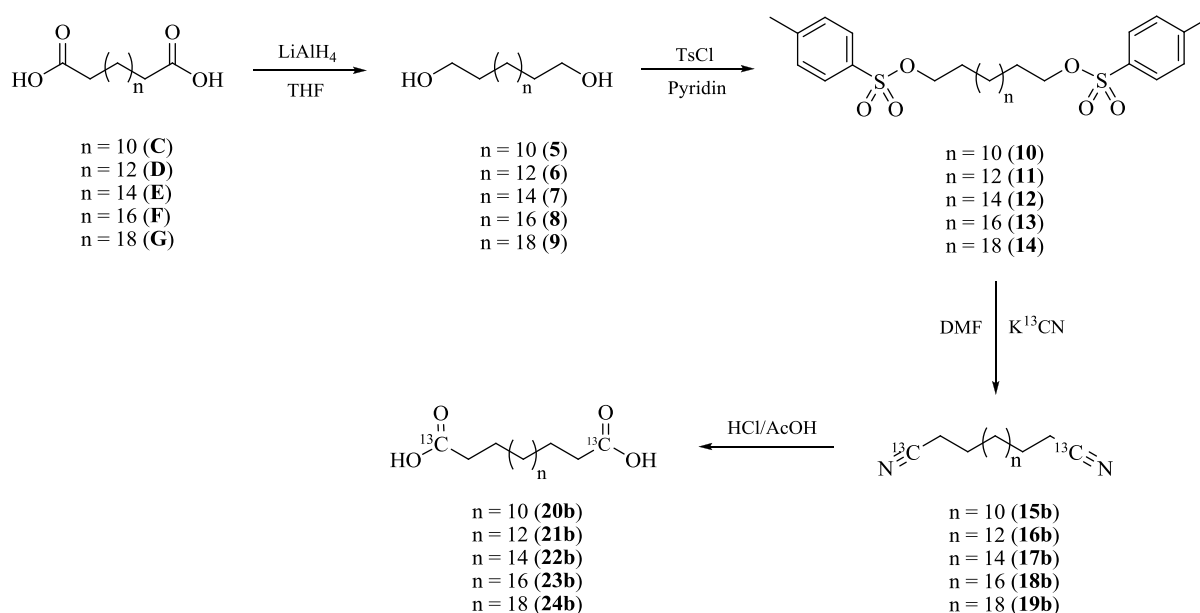


Abbildung 21: Schema zur Synthese ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren mit den geradzahigen Kettenlängen C_{16} bis C_{24}

Alternativ zur Umsetzung der α,ω -Alkandiole (**5 - 9**) zu α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**10 - 14**), hätte auch eine Bromierung der α,ω -Dirole (**5 - 9**) durchgeführt werden können. Dieser Reaktionsweg wurde mit der Verbindung Hexadecan-1,16-diol (**6**) getestet, indem diese jeweils mit

Phosphortribromid und konzentrierter Bromwasserstoffsäure bromiert wurde. Da die α,ω -Dibromalkane jedoch aufwendiger in der Synthese und Aufreinigung sind und die Reaktionen zudem geringere Ausbeuten aufweisen, wurde sich für die Überführung der Hydroxygruppen der Alkohole (**5 - 9**) in Tosylgruppen entschieden.

Für die Markierung der längsten Dicarbonsäuren (**37b - 39b**), die die Kettenlängen C_{26} , C_{28} und C_{30} umfassen, war die Entwicklung einer weiteren Syntheseroute notwendig. Da weder α,ω -Dibromalkane noch Dicarbonsäuren oder andere als Edukte geeignete Verbindungen mit entsprechender Kettenlänge kommerziell erhältlich waren, wurde sich dazu entschieden, das Kohlenstoffgerüst aus kürzeren Kohlenstoffketten aufzubauen. Die nachfolgende Abbildung fasst die Reaktionsschritte zur ^{13}C -Markierung der langkettigen Dicarbonsäuren zusammen.

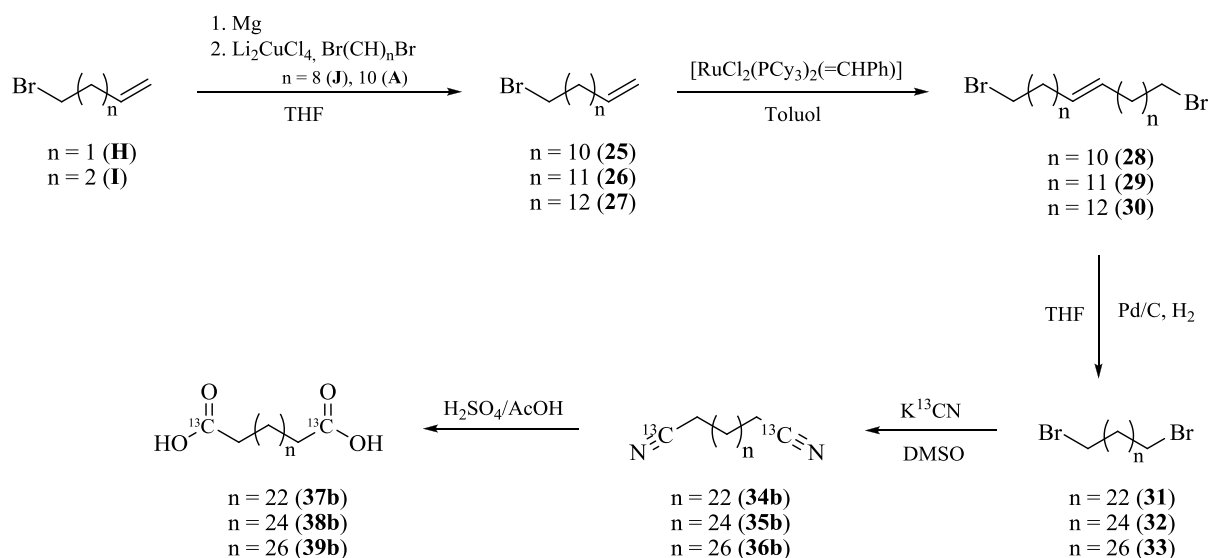


Abbildung 22: Schema zur Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} , C_{30}

Zunächst wurden die kurzkettigen ω -Bromalkene 4-Brombuten (**H**) und 5-Brompenten (**I**) durch die Reaktion mit Magnesium in Grignard-Verbindungen überführt. Diese reagierten unter der Verwendung von Dilithiumtetrachlorocuprat(II) als Katalysator mit den α,ω -Dibromalkanen 1,8-Dibromoctan (**J**) und 1,10-Dibromdecan (**A**) zu längerkettigen ω -Bromalkenen der Kettenlängen C_{13} (**25**), C_{14} (**26**) und C_{15} (**27**). Im nächsten Reaktionsschritt erfolgte mithilfe des Grubbs-I-Kataylsators die Kupplung der verlängerten ω -Bromalkene (**25 - 27**) zu langkettigen α,ω -Dibromalkenen (**28 - 30**). Da der Reaktionsschritt unter Freisetzung von Ethen abläuft, war bei der Auswahl der Edukte darauf zu achten den Kohlenstoffverlust zu bedenken. Nachfolgend wurde die interne Doppelbindung der jeweiligen α,ω -Dibromalkene (**28 - 30**) mittels Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle hydriert. Die entstandenen α,ω -Di-

bromalkane (**31** - **33**) wurden mittels ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu ^{13}C -markierten Dinitrilen (**34b** - **36b**) umgesetzt. Durch die Einführung der ^{13}C -Labels wurde die Kohlenstoffkette um 2 Kohlenstoffatome verlängert. Für die Nitrilhydrolyse wurde ein Gemisch aus konzentrierter Essig- und Schwefelsäure sowie Wasser genutzt. Mit der Verwendung von konzentrierter Salz- und Essigsäure gelang selbst nach verlängerter Reaktionszeit keine vollständige Umsetzung der ^{13}C -markiertem Dinitrile (**34b** - **36b**) zu ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**37b** - **39b**).

3.2.1.1 Synthese der α,ω -Diole

Die Synthese der α,ω -Diole mit den geradzahigen Kettenlängen C_{14} bis C_{22} (**5** - **9**) und C_{13} (**40**) erfolgte ausgehend von den kommerziell erwerblichen α,ω -Dicarbonsäuren entsprechender Kettenlänge (**C** - **G**, **K**). Für die Reduktion der Carboxygruppen zu Hydroxygruppen wurde Lithiumaluminiumhydrid verwendet.

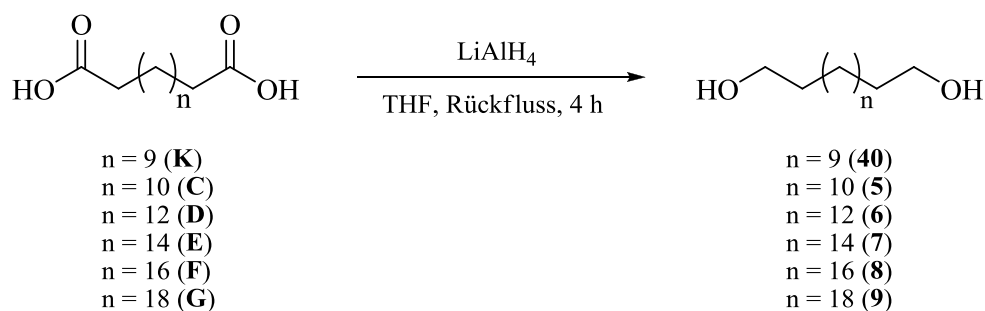


Abbildung 23: Schema zur Darstellung α,ω -Diole (**5** - **9**, **40**)

Die Darstellung der α,ω -Diole (**5** - **9**, **40**) erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Franchini et al. für die Synthese von Hexadecan-1-ol.^[176] Dazu wurden die Dicarbonsäuren (**C** - **G**, **K**) in Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit wurde von 2 Stunden auf 4 Stunden erhöht, um einen vollständigen Umsatz der Edukte (**C** - **G**, **K**) sicherzustellen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch langsames Zutropfen von demineralisiertem Wasser vernichtet. Neben elementarem Wasserstoff entstanden dabei auch Lithiumhydroxid und in Wasser unlösliches Aluminiumhydroxid. Auf die nachfolgende Extraktion mit Dichlormethan gemäß der Literaturstelle^[176], wurde aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der α,ω -Diole (**5** - **9**, **40**) in dem Lösungsmittel verzichtet. Stattdessen wurde die

Reaktionsmischung mit demineralisiertem Wasser versetzt und mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht, um das Aluminiumhydroxid zu lösen. Im Anschluss wurde der weiße Feststoff abfiltriert. Die langkettigen Alkohole **7 - 9** wurden zur Filtration auf circa 70 °C erhitzt. Filtrationsversuche bei Raumtemperatur scheiterten, da das Filterpapier ständig verstopfte. Im Anschluss wurden die α,ω -Diole (**5 - 9, 40**) erneut in demineralisiertem Wasser suspendiert und auf pH 7 bis 8 neutralisiert, damit sie nicht mehr protoniert vorlagen. Die Aufreinigung der Alkohole (**5 - 9, 40**) erfolgte ebenfalls abgewandelt zur Literaturvorschrift.^[176] Zur Umkristallisation der Alkandiole (**5 - 8, 40**) eignete sich ein Gemisch aus Heptan und Methanol. Dazu wurde Heptan vorgelegt und Methanol unter Rückfluss bis zur vollständigen Lösung der α,ω -Diole (**5 - 9, 40**) zugefügt. Die Aufreinigung des Alkohols **9** erfolgte säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und Ethanol (3:1). Auf diesem Weg gelang es, bräunliche Verunreinigungen zu entfernen, die das Rohprodukt des Docosan-1,22-diols (**9**) enthielt. Alle Alkandiole wurden auf diese Weise in guten Ausbeuten und Reinheiten dargestellt.

Die nachfolgende Tabelle fasst die Ausbeuten zusammen, die bei der Synthese der α,ω -Diole (**5 - 9, 40**) erhalten wurden.

Tabelle 3: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Diole (5 - 9, 40)

α,ω -Diole	40 C ₁₃	5 C ₁₄	6 C ₁₆	7 C ₁₈	8 C ₂₀	9 C ₂₂
Ausbeute	97%	90%	96%	94%	91%	95%

Für die synthetisierten Alkohole (**5 - 9, 40**) wurden Ausbeuten zwischen 91% und 97% erreicht. Somit konnte die in der Literaturvorschrift von Franchini et. al angegebene Ausbeute von 85% übertroffen werden.^[176]

Zur Überprüfung der Reinheit wurden IR-Spektren sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren angefertigt. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen ermittelt und mit den Literaturdaten verglichen.^[176,177] Die spektroskopischen Daten sind im experimentellen Teil aufgelistet.

3.2.1.2 Synthese der α,ω -Alkyl-bis-tosylate

Die Synthese der α,ω -Alkyl-bis-tosylate mit den geradzahigen Kettenlängen C_{14} bis C_{22} (**10** - **14**) erfolgte ausgehend von den α,ω -Diole entsprechender Kettenlänge (**5** - **9**). Zur Darstellung der α,ω -Alkyl-bis-tosylate C_{14} , C_{18} und C_{20} (**10** - **12**) wurde sich an der Synthesevorschrift von Mori et. al zur Herstellung von 5-Methyl-6-hexenyl tosylat orientiert.^[178]

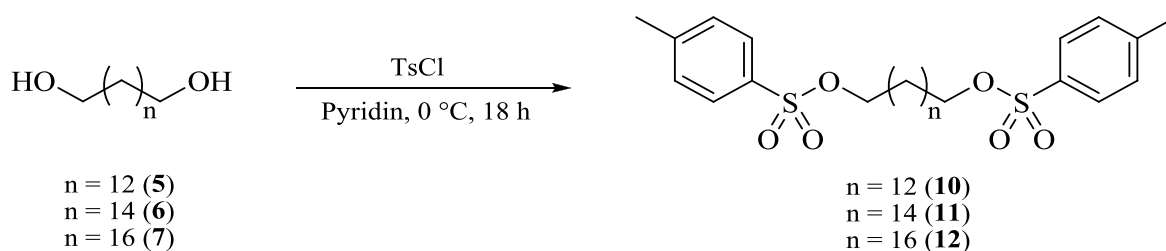


Abbildung 24: Schema zur Darstellung von α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**10** - **12**)

Für die Synthese wurden die α,ω -Diole (**5** - **9**) in Pyridin gelöst und anschließend bei 0°C portionsweise mit *para*-Toluensulfonsäurechlorid versetzt. Die Reaktionszeit betrug 18 Stunden. Reaktionskontrollen anhand von IR-Spektren bestätigten durch das Fehlen der OH-Valenzschwingungen bei 3300 cm^{-1} die vollständige Umsetzung der Alkohole zu Tosylaten. Die Aufarbeitung erfolgte abweichend zur Literaturvorschrift.^[178] Es wurde sich dazu entschieden, die Reaktionsmischung mit demineralisiertem Wasser zu versetzen, mit halbkonzentrierter Salzsäure anzusäuern und nachfolgend den weißen Feststoff abzufiltrieren. Für die abschließende Umkristallisation erwies sich ein Gemisch aus Aceton und Ethanol als geeignet, nachdem zuvor unterschiedliche Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol und Diethylether getestet wurden. Aceton und Ethanol wurden im Verhältnis 1:1 verwendet.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der langkettigen α,ω -Diole **8** und **9** in Pyridin, erfolgte die Synthese der entsprechenden α,ω -Alkyl-bis-tosylate **13** und **14** nach einer modifizierten Synthesevorschrift von Marukawa et al. zur Darstellung von Nonadecyl tosylat.^[179]

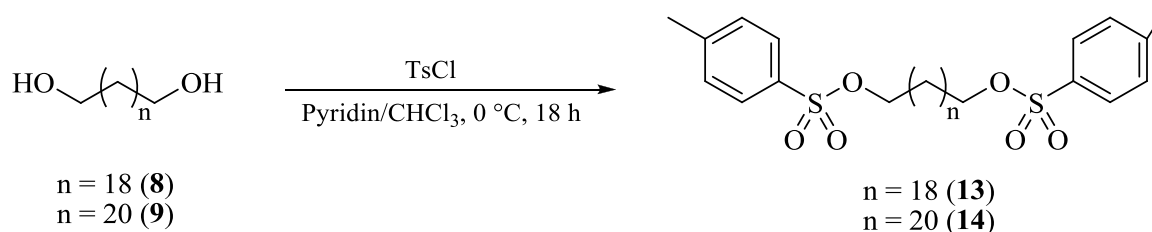


Abbildung 25: Schema zur Darstellung von α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**13**, **14**)

Als Reaktionsmedium wurden Chloroform und Pyridin zu gleichen Anteilen verwendet. Das Ausfällen der Produkte durch Zugabe von demineralisiertem Wasser war infolgedessen nicht mehr möglich. Nach Ablauf der 18 Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung daher mit Chloroform extrahiert. Außerdem wurde sich für eine weitere Reinigung der Verbindung **13** durch Umkristallisation entschieden. Hierzu konnte ebenfalls ein Gemisch aus Aceton und Ethanol (1:1) Verwendung finden. Die Entfernung bräunlicher Verunreinigungen des Rohproduktes **14** gelang säulenchromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel. Durch die Überführung der Alkohole (**5 - 9**) in Tosylate (**10 - 14**) wurde die schlechte Abgangsgruppe OH⁻ in eine gute Abgangsgruppe umgewandelt. Somit wurden Substitutionsreaktionen an der entsprechenden Position des Kohlenstoffgerüsts ermöglicht. Mit den beschriebenen Synthesewegen konnten die α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10 - 14**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden. Bei den Tosylaten der Kettenlängen C₁₈ und C₂₂ (**12, 14**) handelt es sich zudem um Verbindungen, die noch nicht in der Literatur bekannt sind.

Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten für die Herstellung der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10 - 14**) zusammen.

Tabelle 4: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (10 - 14**)**

α,ω -Tosylate	10 C ₁₄	11 C ₁₆	12 C ₁₈	13 C ₂₀	14 C ₂₂
Ausbeute	89%	94%	86%	86%	83%

In den erwähnten Literaturvorschriften wurden nahezu quantitative Ausbeuten erreicht.^[178,179] Dies ist damit begründbar, dass auf eine Reinigung der Produkte nach der Aufarbeitung in Form von Umkristallisation oder Säulenchromatographie verzichtet wurde. Da die synthetisierten Tosylate (**10 - 14**) jedoch als Edukte zur Einführung des teuren Isotops ¹³C verwendet werden sollten, wurde großer Wert auf eine hohe Reinheit der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10 - 14**) gelegt. Aus diesem Grund wurde sich für eine Reinigung der Tosylate (**10 - 14**) durch Umkristallisation und Säulenchromatographie an Kieselgel entschieden. Substanzverluste sind dabei jedoch unvermeidbar. Die erreichten Ausbeuten umfassen Werte zwischen 83% bis 94% und sind als gut einzustufen.

Zur Überprüfung der Reinheit wurden IR-Spektren sowie ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10 - 14**) angefertigt. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen detektiert und mit den Literaturangaben verglichen.^[180] Die bisher literaturunbekannten Ver-

bindungen **12** und **14** wurden zudem zusätzlich mittels Elementaranalysen charakterisiert (siehe Kapitel 5.3.3).

Nachfolgend dargestellt ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der erstmalig synthetisierten Verbindung 1,22-Bis(4-methylbenzensulfonat)docosan (**14**).

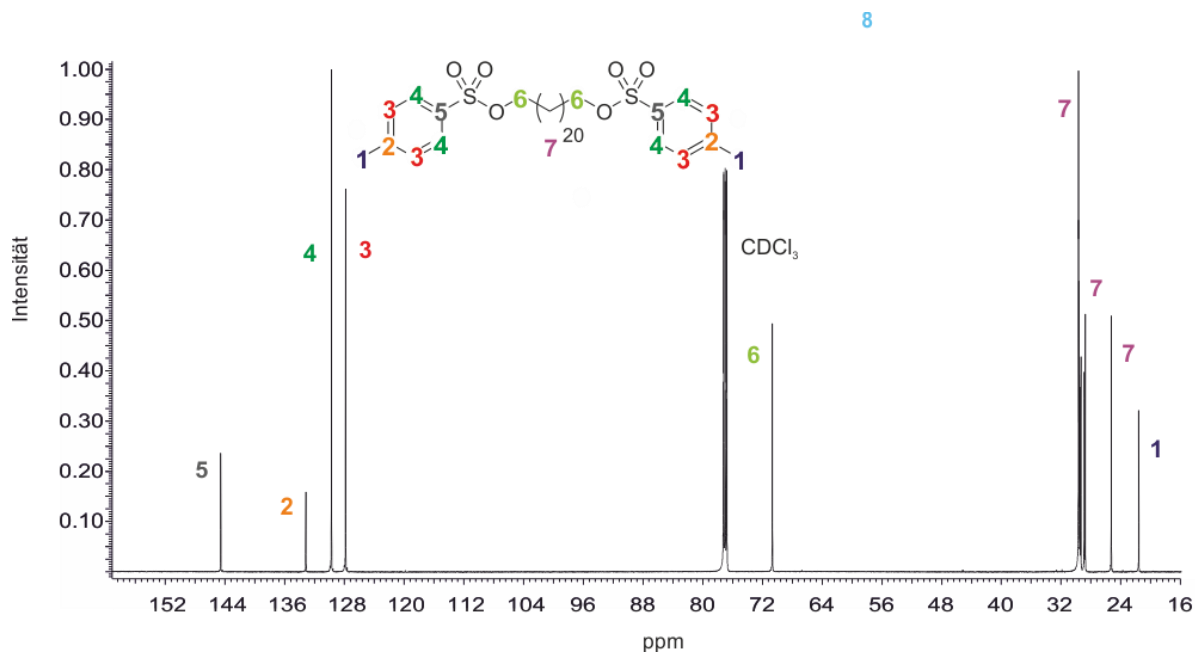


Abbildung 26: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,22-Bis(4-methylbenzensulfonat)docosan (**14**)

Alle im Spektrum vorhanden Peaks können der Verbindung **14** zugewiesen werden. Es sind keinerlei Verunreinigungen erkennbar. Der Peak bei 21.59 ppm ist dem Kohlenstoffatom 1 zuzuordnen, welches den beiden Methylgruppen angehört. Die Peaks bei 127.84 ppm, 129.75 ppm, 133.18 ppm und 144.58 ppm sind die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome 2, 3, 4 und 5. Gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom 1 der Methylgruppen bestätigen sie das Vorhandensein der Tosylatgruppe. Die Zuordnung der Signale wurde mithilfe des Spektroskopiebuches von Hesse et al. bestätigt.^[172] Weiterhin stellt der Peak bei 70.68 ppm die Resonanz der Kohlenstoffatome 6 dar. Dabei handelt es sich um die terminalen Kohlenstoffatome der Kohlenstoffkette, an die die Tosylgruppen gebunden sind. Die Peaks, die im Spektrum mit der Ziffer 7 gekennzeichnet sind, können den inneren Kohlenstoffatomen der Kohlenstoffkette zugeordnet werden.

3.2.1.3 Synthese der ω -Bromalkene

Die kupferkatalysierte Grignard-mono-Kupplung zur Darstellung der ω -Bromalkene mit den Kettenlängen C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₈, C₂₂ und C₃₀ (**25** - **27**, **68** - **70**) erfolgte in Anlehnung an die Synthesevorschrift von Effenberger et al. für die Synthese von 16-Bromhexadec-1-en.^[181]

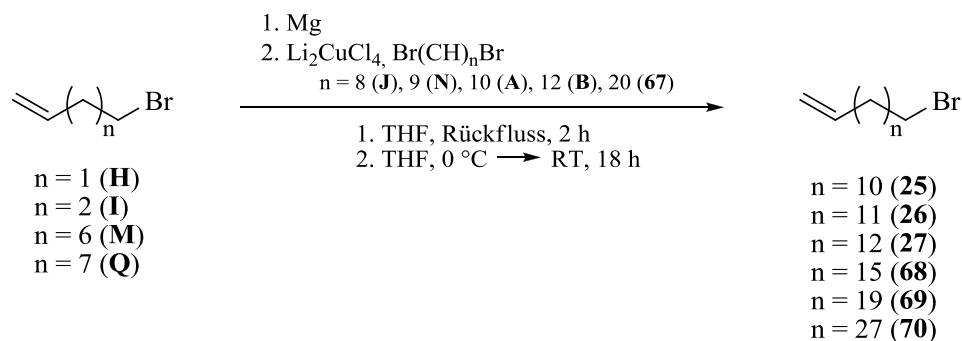


Abbildung 27: Schema zur Darstellung von ω -Bromalkenen (**25** - **27**, **68** - **70**)

Hierzu wurden die kommerziell erhältlichen ω -Bromalkene (**H**, **I**, **M**, **Q**) mit Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran in die analogen Grignard-Reagenzien überführt. Diese wurden mit den α,ω -Dibromalkanen entsprechender Kettenlänge (**A**, **B**, **J**, **N**, **67**) gekuppelt. Bis auf das im Rahmen der Arbeit synthetisierte 1,20-Dibromeicosan (**67**) waren alle verwendeten α,ω -Dibromalkane kommerziell erwerblich. Das Edukt 1,20-Dibromeicosan (**67**) wurde daher synthetisiert. Als Katalysator wurde eine Lösung aus Dilithiumtetrachlorocuprat(II) in absolutem Tetrahydrofuran verwendet, welche vor dem Gebrauch frisch hergestellt wurde.^[182] Auf den von Cahiez et al. beschriebenen Zusatz von N-Methyl-2-pyrrolidon wurde verzichtet. Die Zugabe sollte die Reaktion stark beschleunigen und Nebenreaktionen reduzieren.^[182] Bei durchgeführten Ansätzen mit N-Methyl-2-pyrrolidon konnte jedoch kein positiver Einfluss auf den Reaktionsverlauf ermittelt werden. Weiterhin wurde abweichend zur Literaturstelle^[181] Tetrahydrofuran anstelle von Diethylether zur Bildung der Grignard Reagenzien verwendet. Dabei wurden keine Unterschiede zur Reaktion mit Diethylether festgestellt. Stattdessen hatte die Verwendung von absolutem Tetrahydrofuran zur Bildung der Grignard-Reagenzien und zur darauffolgenden Grignard-Kupplung den Vorteil, dass nur ein Lösungsmittel absolutiert werden musste und der Arbeitsaufwand erheblich reduziert werden konnte. Um die Bildung von α,ω -Dienen als Nebenprodukte aufgrund von Grignard-bis-Kopplungen zu minimieren, wurden die α,ω -Dibromalkane im Überschuss zu den jeweiligen Grignard-Reagenzien eingesetzt. Während Effenberger et al. die α,ω -Dibromalkane im 2,0-fachen molaren Überschuss verwendeten, konnte die Menge der eingesetzten α,ω -Dibromalkane auf einen 1,5-fachen molaren Überschuss reduziert werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zur Isolierung der Rohprodukte mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die anschließende Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Petrolether. Als problematisch erwiesen sich dabei die während der Reaktion entstehenden Nebenprodukte. Diese zeigt die nachfolgende Abbildung beispielhaft für die Synthese von 15-Brompentadec-1-en (**27**).

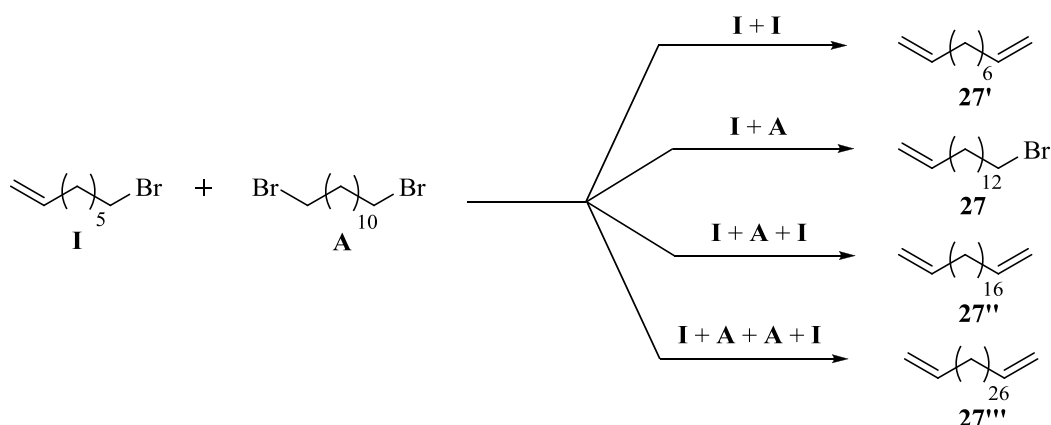


Abbildung 28: Mögliche Nebenprodukte der Grignard-mono-Kupplung (verändert nach^[183])

Außer dem bereits erwähnten α,ω -Dien (**27''**) aus der Grignard-bis-Kopplung entsteht noch ein noch kurzkettigeres α,ω -Dien (**27'**) als Nebenprodukt aufgrund stets auftretender Homokopplungen des Grignard-Reagenzes (**I**). Weiterhin bildet sich ein höhermolekulares α,ω -Dien, indem durch Transmetallierung Magnesium auf das 15-Brompentadec-1-en (**27**) übertragen wird. Das neu entstandene Grignard-Reagenz dimerisiert im Verlauf der Reaktion zum langkettigen α,ω -Dien **27''''**.

Die Strukturen und Polaritäten der Hauptprodukte (**25 - 27**, **68 - 70**) und der zugehörigen Nebenprodukte sind sehr ähnlich. Es handelt es sich im Wesentlichen um unpolare Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlängen. Die säulenchromatographische Isolierung der Produkte gestaltetet sich selbst mit dem unpolaren Laufmittel Petrolether sehr aufwendig. Dünnschichtchromatogramme zeigten, dass die Substanzflecken der unterschiedlichen Stoffe sich nahe der Laufmittelfront befanden und aneinander angrenzten. Aufgrund der schlechten Auftrennung sowie der Farblosigkeit der Produkte und Nebenprodukte wurde das Eluat in vielen kleinen Fraktionen gesammelt. Die Detektion der Hauptprodukte erfolgte anhand von begleitender Dünnschichtchromatographie. Fraktionen, die frei von Nebenprodukten zu sein schienen, wurden zudem mittels GC/MS-Messungen auf ihre Reinheit überprüft. Alle Fraktionen, die außer den Produkten noch Nebenprodukte enthielten, wurden vereint und erneut säulenchromatographisch gereinigt. Falls nach der zweiten Reinigung noch viele

Mischfraktionen vorlagen, erfolgte eine dritte säulenchromatographische Trennung. Auf diesem arbeitsintensivem Weg gelang es, die Nebenprodukte vollständig zu entfernen und die ω -Bromalkene (**25 - 27, 68 - 70**) in hoher Reinheit darzustellen.

Zur Bestätigung der Stoffreinheit wurden IR-Spektren, GC/MS-Spektren sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt. Den GC/MS-Spektren kommt hier eine besondere Bedeutung zu, da sich die Produkte und die sehr ähnlichen Nebenprodukte gaschromatographisch alle auftrennen lassen und somit im Spektrum differenziert werden können. Unterschiede in der Kettenlänge sind in IR- und NMR-Spektren nahezu nicht erkennbar, solange die Verunreinigungen durch Verbindungen mit anderen Kettenlängen nur geringe Mengen umfassen. Im NMR-Spektrum überlagern nämlich die Resonanzen, die von den magnetisch-aktiven Kernen mittig der Kohlenstoffkette ausgehen. Ebenfalls ist dort nicht auf den ersten Blick ersichtlich, ob die ω -Bromalkene durch geringe Mengen an α,ω -Dienen kontaminiert sind, da diese keine zusätzlichen Signale erzeugen. Die Resonanzen der Doppelbindung und der umliegenden Kerne sind sowieso schon im Spektrum gegenwärtig. Eine solche Verunreinigung könnte im NMR-Spektrum allenfalls durch die Bildung der Integrale im ^1H -NMR-Spektrum ermittelt werden. Weiterhin wurden von den Feststoffen **68 - 70** die Schmelztemperaturen ermittelt. Hinzukommend wurde mit dem 30-Bromtriacont-1-en (**70**) eine Verbindung synthetisiert, die bisher noch nicht in der Literatur vermerkt wurde. Die Verbindung wurde zusätzlich zur bereits erwähnten Analytik durch eine Elementaranalyse bestätigt.

Die nachfolgende Tabelle beschreibt die isolierten Ausbeuten für die Synthese der ω -Bromalkene der Kettenlängen C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**25 - 27, 68 - 70**).

Tabelle 5: Isolierte Ausbeuten der ω -Bromalkene (25 - 27, 68 - 70)

ω -Bromalkene	25 C_{13}	26 C_{14}	27 C_{15}	68 C_{18}	69 C_{22}	70 C_{30}
Ausbeute	67%	64%	68%	67%	49%	44%

Insgesamt umfassen die erhaltenen Ausbeuten einen Bereich von 44% bis 68%. Auffällig ist, dass für die kurzkettigen ω -Bromalkene der Kettenlänge C_{13} , C_{14} , C_{15} und C_{18} (**25 - 27, 68**) deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden konnten als für die langkettigen ω -Bromalkene der Kettenlänge C_{18} und C_{22} (**69, 70**). So lagen die Ausbeuten der Verbindungen **25, 26, 27** und **68** zwischen 64% und 68%, währenddessen die Ausbeuten der Verbindungen **69** und **70** Werte von 49% und 44% umfassten. Die Differenz zwischen den Ausbeuten der kurzkettigen

und der langkettigen ω -Bromalkene beträgt somit für jede der Substanzen mindestens 15%. Im Rahmen der angefertigten Arbeit wurde festgestellt, dass die Reaktionsfähigkeit generell mit steigender Kettenlänge abnimmt.

3.2.1.4 Synthese der α,ω -Dibromalkene

Zur Darstellung der α,ω -Dibromalkene mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} und C_{28} (**28 - 30**) wurde eine Übergangsmetallkatalysierte Olefinmetathese durchgeführt. Dabei wurden 2 Moleküle der kurzkettigen ω -Bromalkene (**25 - 27**) mithilfe des rutheniumhaltigen Grubbs-Katalysators der ersten Generation unter Ausbildung einer internen Doppelbindung miteinander verknüpft. Die Reaktion erfolgte unter Freisetzung von Ethen. Als Grundlage diente eine Synthesevorschrift von Wedeking et al. zur Darstellung von 1,22-Dibromdocos-11-en.^[184] Die Verwendung des Grubbs'schen Katalysators der ersten Generation ist besonders vorteilhaft, da dieser im Gegensatz zu vielen anderen Metathese-Katalysatoren eine relativ hohe Beständigkeit gegenüber Luft und Wasser aufweist, wodurch die Handhabung erleichtert wird.

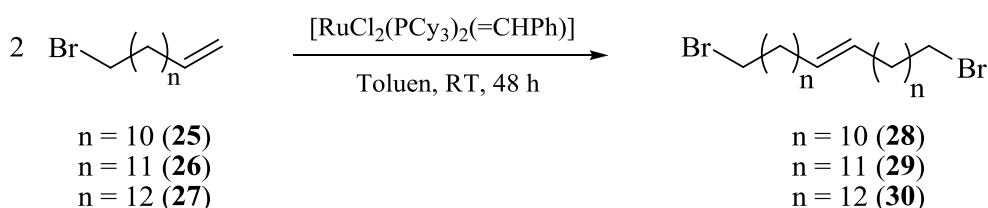


Abbildung 29: Schema zur Darstellung von α,ω -Dibromalkenen (**28 - 30**)

Zur Synthese wurde der Grubbs-I-Katalysator in Toluol vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung des jeweiligen ω -Bromalkens (**25 - 27**) in Toluol versetzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden Dünnschichtchromatogramme mit Kieselgelplatten und dem Laufmittel Petrolether angefertigt. Ein vollständiger Umsatz der Edukte (**25 - 27**) konnte auch nach 4 Tagen Reaktionszeit nicht erreicht werden. Die Reaktion wurde daher nach 2 Tagen beendet, da sich kein weiteres Produkt mehr bildete. Weiterhin wurde auf die Verwendung von geschlossenen Reaktionsapparaturen verzichtet, um so das Entweichen des bei der Reaktion entstehenden Gases Ethen zu ermöglichen. Dies sollte dazu beitragen, das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte (**28 - 30**) zu verschieben.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Die Auftrennung des dunkelvioletten Rückstandes erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel.

Da es sich bei der durchgeführten Reaktion um eine Homokupplung handelte, bestanden die Verunreinigungen überwiegend aus Eduktresten (**25** - **27**) sowie dem eingesetzten Katalysator. Als Laufmittel erwies sich Petrolether als geeignet. Mit dem unpolaren Laufmittel konnte eine gute Trennung zwischen den unpolaren ω -Bromalken-Resten (**25** - **27**) und den ebenfalls unpolaren α,ω -Dibromalkenen (**28** - **30**) erzielt werden, die sich im Wesentlichen durch ihre Kettenlängen deutlich unterschieden. Zur Detektion der Produkte wurde das Eluat begleitend zur Säulenchromatographie mittels Dünnschichtchromatographie auf enthaltene Substanzen überprüft. Bei der ersten erhaltenen Fraktion handelte es sich um nicht umgesetztes Edukt. Die zweite Fraktion lieferte die Produkte in Form von weißen, kristallinen Feststoffen. Der Grubbs-Katalysator wurde nicht eluiert, da dieser an der stationären Phase haftete und keinerlei Wechselwirkungen mit der mobilen Phase einging. Bei den erhaltenen Produkten (**28** - **30**) handelte es sich um ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren. Diese wurden in der Folgereaktion mit Wasserstoff hydriert und somit in die entsprechenden α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**) überführt. Da sowohl die *cis*-Form als auch die *trans*-Form gleichermaßen für die Reaktion geeignet waren, konnte auf eine Trennung der Isomere verzichtet werden.

Mithilfe des Grubbs-Katalysators gelang es, lange Kohlenstoffketten als Ausgangsstoffe zur Synthese von langkettigen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren zu generieren. Das beschriebene Syntheseverfahren ermöglicht die Darstellung der α,ω -Dibromalkene mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} und C_{28} (**28** - **30**) in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Zudem handelt es sich bei allen 3 Verbindungen um α,ω -Dibromalkene, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurden. Zur Charakterisierung und Überprüfung der Reinheit wurden daher zusätzlich zu den IR- und NMR-Spektren (^1H und ^{13}C) Elementaranalysen angefertigt. Ebenfalls wurden die Schmelztemperaturen bestimmt (siehe Kapitel 5.3.8).

Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten zusammen, die bei der Synthese der jeweiligen α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**) erhalten wurden.

Tabelle 6: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**)

α,ω -Dibromalkene	28 C_{24}	29 C_{26}	30 C_{28}
Ausbeute	73%	79%	75%

Wedeking et al. gaben an, dass die Ausbeute für die Darstellung von 1,22-Dibromdocos-11-en 78% betrug.^[184] Die für die α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**) erhaltenen Ausbeuten lagen in einem ähnlichen Bereich und entsprachen somit den Erwartungen. Es wurden Ausbeuten zwischen 73% und 79% erzielt.

Nachfolgend dargestellt ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erstmalig synthetisierten Verbindung 1,24-Dibromtetracos-12-en (**28**).

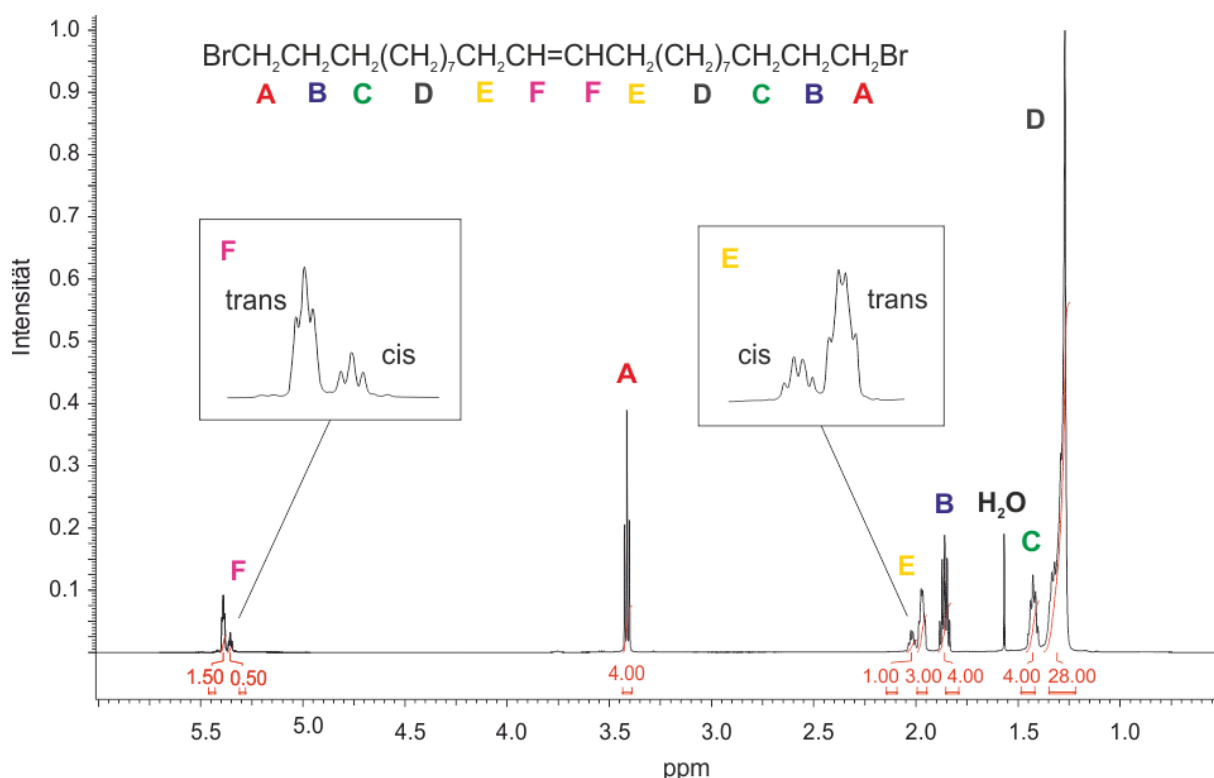


Abbildung 30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,24-Dibromtetracos-12-en (**28**)

Bis auf den Wasserpeak bei 1.56 ppm sind alle erkennbaren Resonanzen der Verbindung **28** zuzuordnen. Bei dem Triplet bei 3.41 ppm handelt es sich um die Resonanz der Wasserstoffkerne A, die mit den Wasserstoffkernen B wechselwirken. Das Signal der Wasserstoffatome B erscheint zwischen 1.83 ppm und 1.89 ppm. Es liegt aufgrund der Kopplungen zu den Wasserstoffkernen B und C als Quintett vor. Die Resonanz der Wasserstoffkerne C erscheint durch die Wechselwirkungen mit den Wasserstoffatomen der benachbarten CH_2 -Gruppen zwischen 1.40 ppm und 1.45 ppm ebenfalls als Quintett. Alle Wasserstoffkerne, die mit D gekennzeichnet sind, gehören zu dem Multipllett zwischen 1.25 ppm und 1.36 ppm. Die CH_2 -Gruppen von D sind zwar nicht alle äquivalent, jedoch weisen sie fast identische chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf, sodass sie überlagern und in ein breites

Signal höherer Ordnung resultieren. Bei den Wasserstoffkernen E, handelt es sich um die Wasserstoffatome der CH₂-Gruppen in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung. Diese können über 3 Bindungen mit der benachbarten CH₂-Gruppe sowie mit dem benachbarten Wasserstoffkern F am Kohlenstoffatom der Doppelbindung wechselwirken. Die entsprechende Resonanz erscheint als Quartett. Daraus lässt sich schließen, dass die Kopplungskonstanten, die aus den Kopplungen der Wasserstoffatome E zu der benachbarten CH₂-Gruppe und dem Wasserstoffatom F resultieren, nahezu gleich groß sein müssen. Ansonsten würde das Signal der Wasserstoffatome E in ein Sextett aufgespalten (vgl. Kapitel 3.1.2). Ebenfalls fällt auf, dass die Resonanz von E, die den Bereich von 1.94 ppm bis 2.05 ppm einnimmt, in Form von 2 unterschiedlich großen Quartetts erscheint, die aneinander angrenzen. Dies ist mit der abweichenden chemischen Verschiebung begründbar, die aus der *cis*- und der *trans*-Form des Produktes resultiert. Zuletzt sollen die Wasserstoffatome F betrachtet werden. Diese können über 3 Bindungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen E wechselwirken. Die Resonanz der Wasserstoffatome F erscheint daher als 2 unterschiedlich große Triplets zwischen 5.33 ppm und 5.42 ppm, die aneinander angrenzen. Da die olefinischen Wasserstoffkerne F aufgrund der Symmetrie der Verbindung jeweils äquivalent sind, ist keine Kopplung der Kerne untereinander im Spektrum sichtbar. Die Größe der Kopplungskonstanten solcher ³J-Kopplungen kann eigentlich dazu genutzt werden, die Resonanzen olefinischer Wasserstoffatome der *cis*- und der *trans*-Form zuzuordnen. Eine Zuordnung kann jedoch auch mit Hilfe der chemischen Verschiebung erfolgen. Sind an die Kohlenstoffatome der Doppelbindung lange Alkylreste gebunden, wie in diesem Fall, so ist die Resonanz der *trans*-Form weiter hochfeldverschoben als die Resonanz der *cis*-Form.^[174] Das größere Triplet der Resonanz von F kann somit der *trans*-Form zugeordnet werden. Dementsprechend gehört auch das größere Quartett der Resonanz von E zur *trans*-Form. Hierbei ist das Signal der *trans*-Form jedoch tieffeldverschoben. Integriert man die Resonanzen der *cis*- und der *trans*-Form, so erhält man in beiden Fällen ein Verhältnis von 1:3. Das synthetisierte 1,24-Dibromtetracos-11-en (**28**) liegt somit zu 25% in der *cis*-Form und zu 75% in der thermodynamisch stabileren *trans*-Form vor.

3.2.1.5 Synthese der α,ω -Dibromalkane

Die Darstellung der α,ω -Dibromalkane mit der Kettenlängen C₂₄, C₂₆ und C₂₈ (**31** - **33**) erfolgte ausgehend von den α,ω -Dibromalkenen identischer Kettenlänge (**28** - **30**). Zur

Synthese wurde eine Literaturvorschrift von Wedeking et al. modifiziert, die sich mit der Hydrierung von internen Doppelbindungen endständig substituierter Alkene befasste.^[184] Als Katalysator wurde Palladium auf Aktivkohle benutzt. Dieses ist relativ kostengünstig erhältlich und kann bei Normaldruck verwendet werden. Versuche mit dem rhodiumhaltigen Wilkinson-Katalysator führten entgegen den Angaben von Inci et al., die ebenfalls langkettige α,ω -Dibromalkene mit internen Doppelbindungen als Edukte verwendeten, nicht zur Entstehung der hydrierten α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**).^[185] Dies entspricht den Beschreibungen, dass der Wilkinson-Katalysator bevorzugt endständige Doppelbindungen umsetzt und interne Doppelbindungen nur sehr langsam oder gar nicht hydriert.^[186]

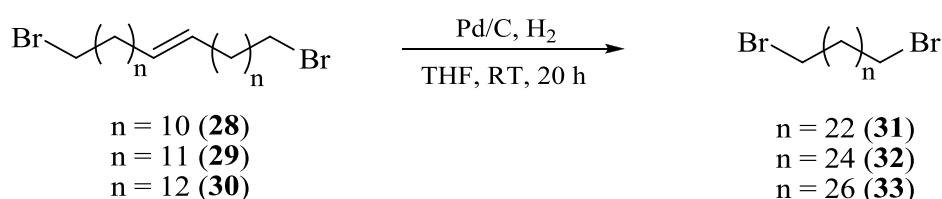


Abbildung 31: Schema zur Darstellung von α,ω -Dibromalkanen (**31** - **33**)

Für die Synthese wurde das α,ω -Dibromalken (**28** - **30**) in Tetrahydrofuran gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle versetzt. Anschließend wurde Wasserstoff für die Hydrierung mittels Ballontechnik bereitgestellt und das Reaktionsgemisch für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Durchführung der Reaktion in einem Gemisch aus Methanol und Dichlormethan als Lösungsmittel führte ebenfalls zu den hydrierten Produkten (**31** - **33**).^[187] Aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit der langkettigen Edukte und Produkte in Tetrahydrofuran wurde sich jedoch für dessen Verwendung entschieden. Nach der Beendigung der Reaktion konnte der Katalysator durch Filtration des Reaktionsgemisches über Kieselgel abgetrennt werden. Das Entfernen des Katalysators mittels Filterpapier erwies sich hingegen als ungeeignet, da feine Katalysator-Partikel den Filter passierten. Während die Autoren der genannten Literaturstellen^[184,187] auf eine weitere Aufreinigung der hydrierten Rohprodukte verzichteten, wurde sich für eine abschließende Reinigung der Verbindungen (**31** - **33**) durch Umkristallisation entschieden. Dazu erwies sich eine Mischung aus Ethanol und Methanol (2:1) als geeignet.

Anhand der beschriebenen Vorgehensweise konnten die α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} und C_{28} (**31** - **33**) in hoher Ausbeute und Reinheit dargestellt werden.

Die nachfolgende Abbildung fasst die isolierten Ausbeuten für die α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**) zusammen.

Tabelle 7: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Dibromalkane (31 - 33)

α,ω -Dibromalkane	31 C ₂₄	32 C ₂₆	33 C ₂₈
Ausbeute	84%	73%	76%

Alle erzielten Ausbeuten liegen zwischen 76% und 84%. Sie sind somit etwas niedriger als die Ausbeuten der Literaturvorschriften^[184,187], die mit über 90% Prozent angeben sind. Dies hängt jedoch damit zusammen, dass dort die Rohprodukte keiner Aufreinigung unterzogen wurden.

Auf die Stoffreinheit wurde besonders viel Wert gelegt, da die synthetisierten Verbindungen (31 - 33) zur Einführung des ¹³C-Labels durch nucleophile Substitution mit ¹³C-markiertem Kaliumcyanid verwendet wurden. Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Messungen, ¹H- und ¹³C-NMR-Messungen durchgeführt sowie die Schmelztemperaturen bestimmt. Insofern vorhanden, erfolgte ein Abgleich mit den Literaturangaben.^[188]

Anhand von IR-Spektren konnte schnell und mit wenig Aufwand überprüft werden, ob die Edukte (28 - 30) nach Ablauf der Reaktionszeit vollständig hydriert vorlagen. Die nachfolgende Abbildung vergleicht die IR-Spektren des Eduktes 1,28-Dibromoctacos-14-en (30) und des Produktes 1,28-Dibromoctacosan (33).

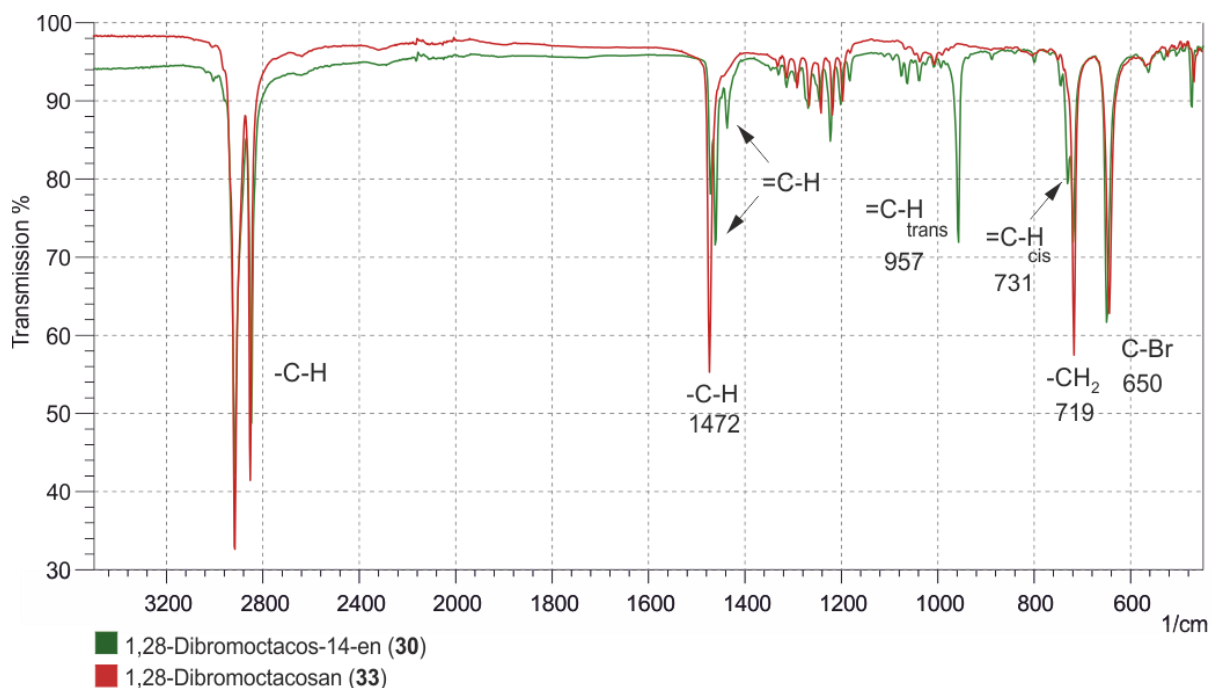


Abbildung 32: IR-Spektren von 1,28-Dibromoctacos-14-en (30) und 1,28-Dibromoctacosan (33)

Besonders charakteristisch für Alkene sind die scharfen und intensiven C-H-Deformationsschwingungen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung und den daran befindlichen Wasserstoffatomen.^[172] Im IR-Spektrum von 1,28-Dibromoctacos-14-en (**30**) kommt die Bande bei 957 cm^{-1} durch die Absorption der =C-H-Deformationsschwingung der *trans*-Doppelbindung zustande. Bei der Absorption bei 731 cm^{-1} handelt es sich um die =C-H-Deformationsschwingung der *cis*-Doppelbindung. Die Bande bei 719 cm^{-1} ergibt sich aus den -C-H-Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppen des Kohlenstoffgerüsts. Es handelt sich dabei um CH₂-rocking-Schwingungen, die charakteristisch für Kohlenstoffketten mit mehreren CH₂-Gruppen sind. Die Bande bei 1472 cm^{-1} resultiert ebenfalls aus -C-H-Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppen. Sie können den scissoring-Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Bei den benachbarten Banden bei 1462 cm^{-1} und bei 1437 cm^{-1} handelt es sich sehr wahrscheinlich um weitere =C-H-Deformationsschwingungen der *trans*- und *cis*-Doppelbindung. Eine genau Zuordnung kann zwar aufgrund mangelnder Vergleichsliteratur und nicht vollzogener Auftrennung des Isomergemisches nicht stattfinden, jedoch finden sich die beiden genannten Absorptionen nur in den IR-Spektren der α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**). Da sich diese von den α,ω -Dibromalkanen (**31** - **33**) lediglich durch das Vorhandensein der internen Doppelbindung unterscheiden, können die Absorptionen bei 1462 cm^{-1} und bei 1437 cm^{-1} sicher mit der Doppelbindung in Beziehung gebracht werden.

Die Bande der C=C-Streckschwingungen ist bei internen Alkenen generell deutlich schwächer als bei terminalen Alkenen. Sie erscheint bei circa 1600 cm^{-1} .^[172] Da es sich beim 1,28-Dibromoctacos-14-en (**30**) zudem um eine hochsymmetrische Verbindung handelt, ändert sich das Dipolmoment durch die Schwingung nicht. Die symmetrische C=C-Streckschwingung ist in diesem IR-Spektrum daher nicht sichtbar.

Abschließend bestätigt das Verschwinden der =C-H-Deformationsschwingungen der Doppelbindung die erfolgreiche Hydrierung der α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**) zu α,ω -Dibromalkanen (**31** - **33**). Die C-Br-Absorptionsbande, die in beiden Spektren bei 650 cm^{-1} vorliegt, beweist zudem das Vorhandensein der Bromatome.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte die vollständige Hydrierung der α,ω -Dibromalkene (**28** - **30**) am Ausbleiben der Resonanz der Wasserstoffatome, die an die Kohlenstoffatome der Doppelbindung gebunden sind, erkannt werden. Diese Resonanz erscheint zwischen 5.33 ppm und 5.42 ppm. Ebenfalls verschwindet die Resonanz der Wasserstoffkerne der CH₂-Gruppen in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung, die im Bereich von 1.94 ppm bis 2.05 ppm liegt (vgl. S. 62, vgl. Kaptitel 5.3).

3.2.1.6 Synthese der ^{13}C -markierten Dinitrile

Die Synthese der ^{13}C -markierten Dinitrile mit den Kettenlängen C_{12} und C_{14} (**1b**, **2b**) erfolgte ausgehend von den kommerziell erworbenen α,ω -Dibromalkanen **A** und **B**. Zur Einführung des ^{13}C -Labels wurde eine nucleophile Substitution zweiter Ordnung mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid in Triethylenglycol durchgeführt.

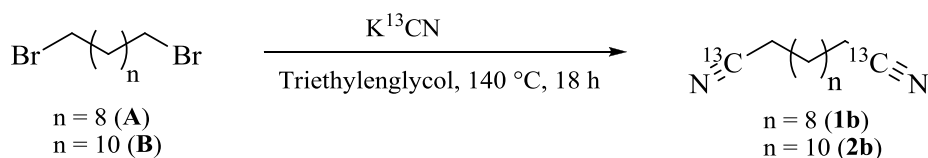


Abbildung 33: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (**3b**, **4b**)

Dazu wurde eine Synthesevorschrift von Louw et al. modifiziert, die die Synthese der Substanz Hexadecannitril beschreibt, welches den Zielverbindungen ähnelt.^[189] Da ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid wesentlich kostenintensiver ist als Kaliumcyanid mit natürlicher Isotopenhäufigkeit, wurde der Stoffmengenüberschuss an Kaliumcyanid deutlich reduziert. Das teure ^{13}C -Kaliumcyanid konnte nahezu äquivalent in 1,025-fachem molaren Überschuss zu den jeweiligen α,ω -Dibromalkanen (**A**, **B**) eingesetzt werden. Aufgrund der geringeren Anzahl zur Verfügung stehender Reaktanten wurde die Reaktionszeit von 3 auf 18 Stunden erhöht. Die vollständige Umsetzung der Edukte konnte mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Messungen nachgewiesen werden. Der Zusatz von Natriumiodid, das die Substitution der Bromatome durch Iodatome bewirkt und somit bessere Abgangsgruppen bildet, wurde ebenfalls erprobt.^[190] Es konnten jedoch keine positiven Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf und die Ausbeute festgestellt werden, sodass auf die Zugabe von Natriumiodid verzichtet wurde. Zur Extraktion der Produkte aus der Reaktionslösung wurde sich für die Verwendung von Diethylether entschieden, da sich die Produkte darin gut lösten und sich der Ether wegen des niedrigen Siedepunktes leicht durch Destillation am Rotationsverdampfer entfernen ließ. Zur säulenchromatographischen Aufreinigung der Rohprodukte erwies sich ein Laufmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 2:1 als besonders geeignet.

Die Darstellung der ^{13}C -markierten Dinitrile mit den geradzahligen Kettenlängen C_{16} bis C_{24} (**15b** - **19b**) erfolgte ausgehend von zuvor hergestellten α,ω -Alkyl-bis-tosylaten entsprechender Kettenlänge (**10** - **14**). Als Grundlage diente eine Literaturvorschrift für die Synthese von Octadecandinitril von Matsumori et al.^[191]

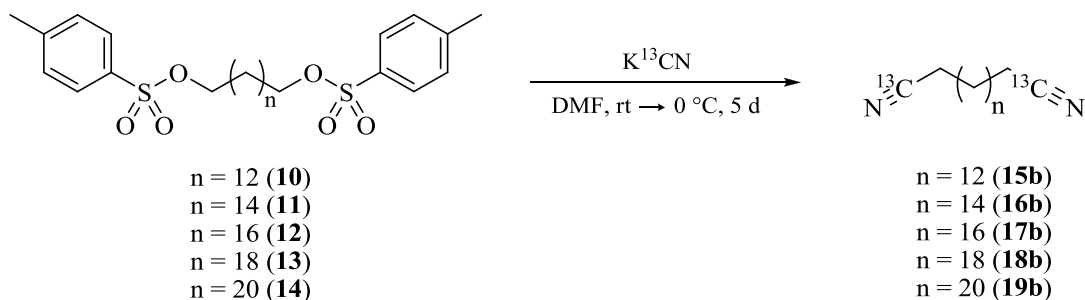


Abbildung 34: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (**15b** - **19b**)

Die Menge des eingesetzten ^{13}C -markierten Kaliumcyanids wurde bei dieser Synthese ebenfalls auf einen 1,025-fachen molaren Überschuss bezogen auf die Stoffmenge der zu substituierenden Bromatome (**10** - **14**) reduziert, um die Synthesekosten zu senken. Auf die Verwendung des Kronenethers [18]Krone-6, der durch die Solvatation der Kaliumionen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen schwächen und somit besonders reaktive Anionen schaffen sollte, wurde verzichtet, da die Zugabe des Kronenethers keine positiven Effekte auf den Reaktionsverlauf und die Ausbeuten zeigte. Nachdem das ^{13}C -Kaliumcyanid bei 0 °C portionsweise der Reaktionsmischung zugefügt wurde, wurde das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsdauer wurde auf 5 Tage erhöht. Für das langkettige Dinitril **19** erfolgte sogar eine Erhöhung auf 6 Tage. Während sich die α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10** - **14**) nur sehr schlecht im Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid lösten, lösten sich die Produkt (**15b** - **19b**) sehr gut darin. Im Verlaufe der Reaktion formte sich die Suspension daher in eine klare Lösung um. Zur Reaktionskontrolle wurden Dünnschichtchromatogramme mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 1:1 angefertigt. Da sich die Tosylate (**10** - **14**) nicht in die Gasphase überführen ließen, konnten Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Messungen nicht zur Reaktionskontrolle hinzugezogen werden. In Analogie zur Aufreinigung der Dinitrile **1** und **2** erwies sich für die Säulenchromatographie der Rohprodukte **15** bis **19** ebenfalls ein Laufmittelgemisch aus Petrolether und Diethylether im Verhältnis 1:1 als geeignet. Ebenso erfolgte die Extraktion aus der Reaktionsmischung mit Diethylether. Trotz der langen Reaktionszeit wurde sich bewusst für die Umsetzung der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (**10** - **14**) bei Raumtemperatur entschieden. Wiederholte Versuche zur Durchführung der Reaktionen bei 70 °C in N,N-Dimethylformamid oder bei 90 °C in Dimethylsulfoxid, hatten starke dunkelrote Verfärbungen der Reaktionslösungen zur Folge.^[192,193] Wurden die Reaktionen bei Raumtemperatur durchgeführt und das ^{13}C -markierte Kaliumcyanid zuvor unter Eiskühlung portionsweise der Reaktionsmischung hinzugegeben, verfärbte sich die Reaktionslösung allenfalls hellgelb. Durch die

niedrigere Reaktionstemperatur konnten die Nebenreaktionen, wie möglicherweise Eliminierungen, reduziert werden und somit die Reinging der Rohprodukte aufgrund des geringeren Verunreinigungsgrades erleichtert werden. Zudem konnten vergleichsweise höhere Ausbeuten und Reinheiten erzielt werden.

Zur Herstellung der ^{13}C -markierten Dinitrile mit 26, 28 und 30 Kohlenstoffatomen (**34b** - **36b**) wurden zuvor synthetisierte α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**) mit entsprechender Kettenlänge verwendet.

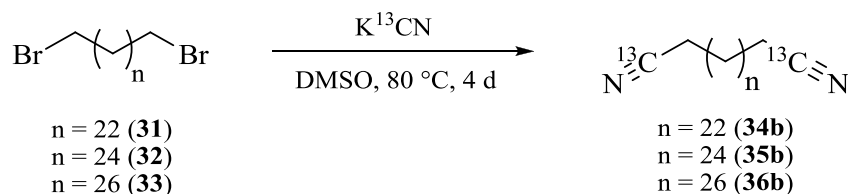


Abbildung 35: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (**34b** - **36b**)

Die Reaktion erfolgte in Anlehnung an die von Diaz et al. beschriebene Synthese zur Darstellung von Hexacosannitril aus ^{14}C -markiertem Kaliumcyanid.^[194] Dazu wurden die α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**) in Dimethylsulfoxid mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid versetzt und für 4 Tage bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das ^{13}C -Kaliumcyanid wurde wieder im 1,025 fachen Überschuss zur Anzahl der Bromatome eingesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit war kein ungelöstes Kaliumcyanid mehr in der farblosen bis gelblichen Reaktionsmischung erkennbar. Der vollständige Umsatz der Edukte wurde zusätzlich durch das Anfertigen von Dünnschichtchromatogrammen mit Petrolether und Diethylether im Verhältnis 1:1 kontrolliert. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der langkettigen Produkte in Diethylether und Petrolether wurde sich für eine chromatographische Aufreinigung der ^{13}C -angereicherten Dinitrile (**34b** - **36b**) mit dem Laufmittel Chloroform entschieden.

Die nachfolgende Tabelle fasst die Ausbeuten zusammen, die bei der Synthese der unmarkierten (**a**) und ^{13}C -markierten (**b**) Dinitrile der geradzahigen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} (**1**, **2**, **15** - **19**, **34** - **36**) erreicht wurden.

Tabelle 8: Isolierte Ausbeuten der Dinitrile (1, 2, 15 - 19, 34 - 36)

Dinitrile	1 C ₁₂	2 C ₁₄	15 C ₁₆	16 C ₁₈	17 C ₂₀	18 C ₂₂	19 C ₂₄	34 C ₂₆	35 C ₂₈	36 C ₃₀
a (unmarkiert)	94%	98%	98%	97%	92%	96%	94%	96%	98%	94%
b (¹³ C-markiert)	91%	97%	97%	98%	95%	75%	96%	98%	98%	97%

Mit Ausnahme von Verbindung **18b** wurden für alle Dinitrile (**1, 2, 15 - 19, 18, 34 - 36**) Ausbeuten erlangt, die bezogen auf die α,ω -Dibromalkane beziehungsweise α,ω -Alkyl-bis-tosylate im Bereich von 91% bis 98% lagen. Die niedrige Ausbeute für das Dinitril **18b** (75%) kann damit begründet werden, dass beim Überführen des Rohproduktes auf eine Säule zur chromatographischen Reinigung ein geringer Substanzverlust auftrat. Im Gegensatz zu den ¹³C-markierten Verbindungen wurde die Synthese der unmarkierten Substanzen mehrmals durchgeführt. Da sich das ¹³C-angereicherte Kaliumcyanid und das Kaliumcyanid mit natürlichem Isotopenverhältnis in ihrem Reaktionsverhalten nicht unterscheiden, ist davon auszugehen, dass ohne den Vorfall die Ausbeute des Dinitrils **18b** ähnlich der Ausbeute Dinitrils **18a** ausgefallen wäre, die im Mittel 96% betrug. In den Literaturstellen, die den modifizierten Synthesen als Grundlage dienen, werden die Ausbeuten mit 64%, 59% und 95% angegeben.^[189,191,194] Die abgebildete Tabelle zeigt, dass eine Vielzahl der hergestellten Dinitrile (**1, 2, 15 - 19, 34 - 36**) in deutlich höheren Ausbeuten erhalten wurde. Um Substanzverluste zu minimieren, wurden die Reaktionsmischungen entgegen der meisten Vorschriften nicht nur zwei- bis dreimal, sondern viermal mit Lösungsmittel extrahiert. Weiterhin wurde darauf geachtet, die Rohprodukte und Produkte möglichst vollständig zu überführen und umzufüllen, indem die verwendeten Glasgeräte mit geeigneten Lösungsmitteln nachgespült wurden. Anhand der modifizierten Synthesevorschriften gelang nicht nur die erstmalige Darstellung der ¹³C-markierten Dinitrile (**1b, 2b, 15b - 19b, 34b - 36b**), sondern auch die Herstellung von Octacosandinitril mit natürlicher Isotopenverteilung (**35a**) als neue noch nicht in der Literatur beschriebene Verbindung.

Alle Verbindungen (**1, 2, 15 - 19, 34 - 36**) konnten neben den guten Ausbeuten auch in hoher Reinheit erhalten werden. Zur Bestätigung der Stoffreinheit wurden Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren angefertigt sowie die Schmelztemperaturen gemessen. Falls vorhanden, entsprachen diese den Literaturangaben.^[195] Mit den kurzkettigen Dinitrilen (**1, 2, 15 - 18**) wurden zusätzlich GC/MS-Messungen durchgeführt. Alle Daten sind in Kapitel 5.3 zu finden.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen ein ^1H -NMR-Spektrum der ^{13}C -markierten Verbindung Hexacosandinitril (**34b**) und ein ^{13}C -NMR-Spektrum des ^{13}C -markierten Eicosandinitrils (**17b**). Beide Spektren bestätigen die erfolgreiche Markierung der Nitrilgruppen mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C .

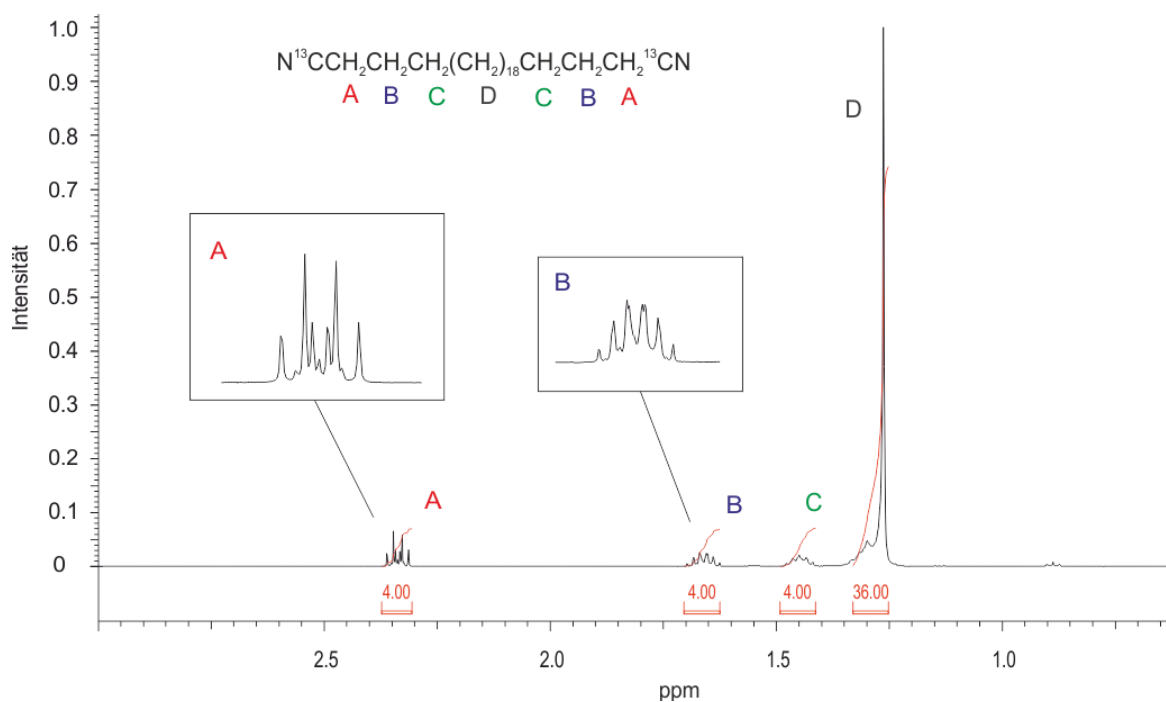


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -markiertem Hexacosandinitril (**34b**)

Durch den Einbau des magnetisch aktiven ^{13}C -Isotops können die Wasserstoffatome A nicht mehr nur über 3 Bindungen (^3J) mit den benachbarten Wasserstoffatomen B wechselwirken. Es findet nun ebenfalls eine Kopplung über 2 Bindungen (^2J) zum ^{13}C -Atom der Nitrilgruppe statt. Zunächst erzeugt die Kopplung der Wasserstoffkerne A mit dem ^{13}C -Atom ein Dublett. Die zugehörige Kopplungskonstante $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}}$ zeigt einen Wert von 9.74 Hz. Beide Linien des Dubletts werden durch die Wechselwirkung der Wasserstoffkerne A mit den benachbarten Wasserstoffkernen B jeweils zu einem Tripletts aufgespalten. Für die Kopplung $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ wurde ein Wert von 7.16 Hz ermittelt. Da die Kopplungskonstante $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}}$ größer ausfällt als die Kopplungskonstante $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$, erscheint das Signal der CH_2 -Gruppe A als Dublett von Tripletts bei 2.34 ppm. Das Intensitätenverhältnis der beiden Tripletts zueinander beträgt 1:1. Die einzelnen Tripletts weisen die charakteristischen Intensitäten im Verhältnis von 1:2:1 auf. Ohne ^{13}C -Markierung an der Nitrilgruppe wechselwirken die Wasserstoffatome A lediglich mit den beiden Wasserstoffatomen B. Bei dem entsprechenden unmarkierten Nitril (**34a**) erscheint die Signalaufspaltung für die Resonanz der Kerne A daher als einfaches Tripletts.

Die Signalaufspaltung für die Resonanz der Wasserstoffkerne B ändert sich durch das Vorhandensein von ^{13}C ebenfalls. Ohne die ^{13}C -Markierung koppeln die Wasserstoffkerne B über 3 Bindungen lediglich mit den direkt benachbarten CH_2 -Gruppen A und C. Die Resonanz der Kerne B erscheint als Quintett, da die Wasserstoffkerne B mit 4 magnetisch äquivalenten Nachbarkernen wechselwirken ($M = n + 1 = 5$). Durch den Einbau des ^{13}C -Atoms können die Wasserstoffkerne B zusätzlich über 3 Bindungen mit dem ^{13}C -Kern koppeln. Geht man davon aus, dass die Wasserstoffkerne B nun mit 4 äquivalenten Wasserstoffkernen und einem nicht äquivalenten ^{13}C -Kern wechselwirken, ergibt sich für die Multiplizität der Bande von B ein Wert von 10. Sollten die Wasserstoffatome der benachbarten CH_2 -Gruppen A und C durch den Eintrag von ^{13}C nicht mehr äquivalent sein, berechnet sich die Multiplizität der Bande von B auf 18. Im Spektrum ist die Bande von B als ein Multiplett mit geringer Auflösung im Bereich von 1.62 bis 1.71 ppm erkennbar. Es ist zwar ersichtlich, dass die Multiplizität höher als 5 ist, jedoch kann keine genau Bestimmung erfolgen. Die Gründe hierfür sind ähnlich große Kopplungskonstanten und das begrenzte Auflösungsvermögen des Gerätes. Auf die Resonanz der Wasserstoffkerne C und D hat die ^{13}C -Markierung der Nitrilgruppe keinen Einfluss. In gesättigten aliphatischen Systemen sind Kopplungen über mehr als 3 Bindungen häufig kleiner als 0.5 ppm, sodass die Fernkopplungen nicht sichtbar sind.

Bereits ein kurzer Blick auf das ^{13}C -NMR-Spektrum des ^{13}C -markierten Eicosandinitrils (**16b**) bestätigt den erfolgreichen Einbau von ^{13}C in die Nitrilgruppen der Verbindung.

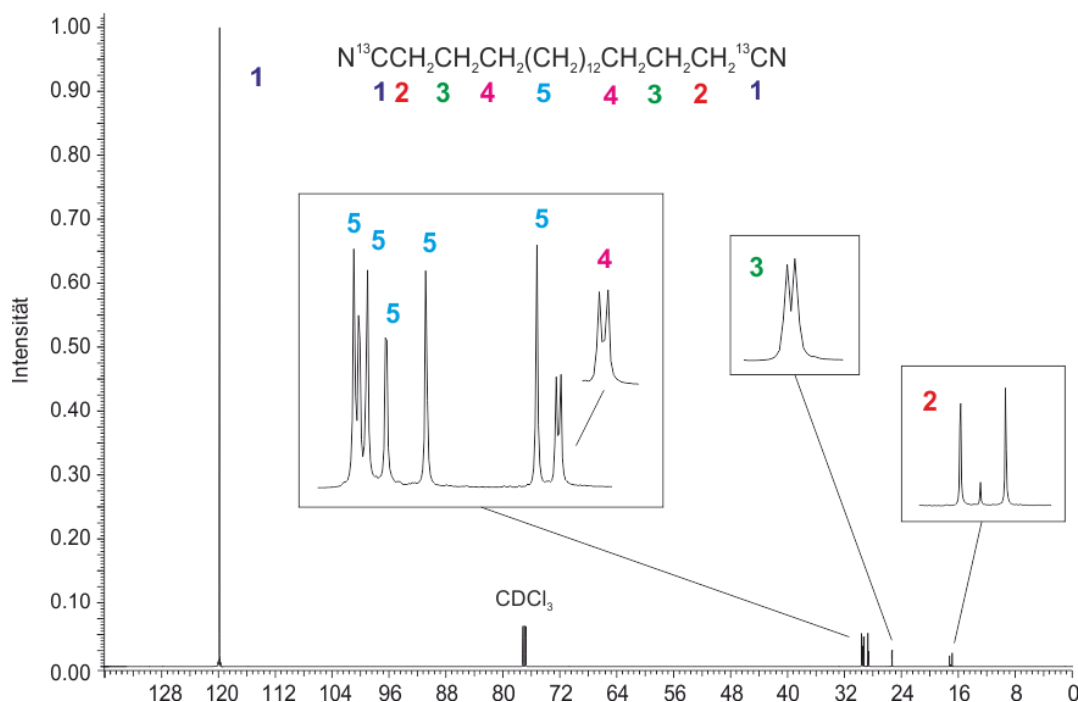


Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}C -markiertem Eicosandinitril (**17b**)

Das Signal bei 119.84 ppm, das dem Kohlenstoff der Nitrilgruppen zuzuordnen ist, fällt wesentlich intensiver aus als die restlichen Signale im Spektrum. Durch die positionsspezifische Markierung beträgt der ^{13}C -Gehalt nun 99 at%, wodurch die Signalintensität stark erhöht wird. Zudem hat der Einbau von ^{13}C in die Nitrilgruppe zur Folge, dass Kopplungen zwischen benachbarten Kohlenstoffkernen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt und der ^{13}C -angereicherten Molekülposition 1 sichtbar werden. Da lediglich die ^{13}C -Kerne NMR-aktiv sind, die nur eine natürliche Häufigkeit von 1,11 at% aufweisen, besitzen diese durch ^{13}C -Anreicherung der Molekülposition 1 einen Kopplungspartner. Normalerweise ist die Wahrscheinlichkeit 2 ^{13}C -Atome im Molekül nebeneinander anzutreffen gering. Infolge der nun möglichen Kopplungen werden die Resonanzen der Kerne 2 bis 4 zu Dubletts aufgespalten. Das Resonanzsignal des Kohlenstoffatoms 2 erscheint aufgrund der direkten ^{13}C - ^{13}C -Kopplung mit dem Kohlenstoffatom 1 als Dublett bei 17.05 ppm. Die Kopplungskonstante $^1J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ beträgt 55.02 Hz. Das Dublett der Wechselwirkung des Kohlenstoffkerns 3 mit dem Kohlenstoffkern 1 über 2 Bindungen ist bei 25.31 ppm erkennbar. Die Kopplungskonstante $^2J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ ist deutlich kleiner und umfasst 2,20 Hz. Weiterhin koppelt das Kohlenstoffatom 4 über 3 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1. Das charakteristische Dublett-Signal für die Resonanz des Kohlenstoffkerns 4 ist im Spektrum bei 28.60 Hz zu sehen. Die Kopplungskonstante $^3J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ beträgt 3.30 Hz. Bei aliphatischen gesättigten Systemen ist die Kopplungskonstante 3J in der Regel etwas größer als die Kopplungskonstante 2J .^[172,173] Die 6 Signale, die mit 5 gekennzeichnet sind, sind den verbleibenden Kohlenstoffatomen der Kohlenstoffkette zuzuordnen. Insgesamt ergibt sich somit eine Anzahl von 10 Signalen, die der Gesamtzahl der Kohlenstoffatome von 20 entspricht, da es sich um eine symmetrische Verbindung handelt.

3.2.1.7 Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren

Die Darstellung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**) erfolgte durch die saure Hydrolyse der ^{13}C -markierten Dinitrile entsprechender Kettenlängen (**1b**, **2b**, **15b** - **19b**). In Analogie zur Synthesevorschrift von Guaragna et al. wurde sich für die Verwendung von konzentrierter Salzsäure zur Nitrilhydrolyse entschieden.^[196]

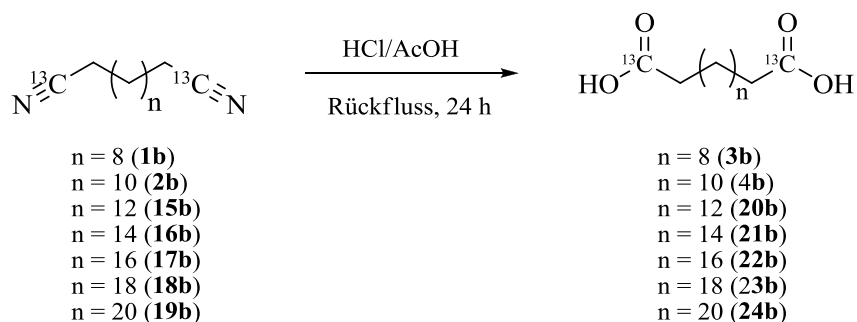


Abbildung 38: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**)

Zur Synthese wurden die Dinitrile (**1**, **2**, **15** - **19**) zunächst in konzentrierter Essigsäure gelöst und anschließend mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anstelle von 1,4-Dioxan wurde konzentrierte Essigsäure benutzt, da sich insbesondere die langkettigen Dinitrile darin sehr gut lösten. Im Verlaufe der Reaktion konnte vor allem bei den langkettigen Verbindungen das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet werden. Dabei handelte es sich um die entstandenen Dicarbonsäuren, die sich nur schlecht im heißen Salz- und Essigsäuregemisch lösten. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte eine wässrige Aufarbeitung, indem die Dicarbonsäuren (**3**, **4**, **20** - **24**) zunächst durch die Zugabe von Ammoniak-Lösung in lösliche Ammoniumsalze der Dicarboxylate überführt wurden. Nachfolgend wurden die Dicarbonsäuren durch die Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure ausgefällt und als Feststoffe abfiltriert. Durch dieses Vorgehen konnten bräunliche Verunreinigungen gelöst und abgetrennt werden, da sie beim Ansäuern der Lösung nicht als Feststoff ausfielen. Von einer Extraktion der Produkte (**3**, **4**, **20** - **24**) aus der Reaktionsmischung mit einem organischem Lösungsmittel musste aufgrund der schlechten Löslichkeit der Dicarbonsäuren abgesehen werden. Zwar wurden unterschiedliche Lösungsmittel, wie beispielsweise Diethylether, Chloroform und Essigester getestet, es wurde jedoch kein organisches Lösemittel gefunden, in dem sich die Dicarbonsäuren bei Raumtemperatur ausreichend gut lösten. Bereits die kurzkettigste Dicarbonsäure mit 12 Kohlenstoffatomen (**3**) wies eine schlechte Löslichkeit in den Standardlösungsmitteln auf.

Im Falle der Tetracosandisäure (**24**) musste die Reaktionszeit verlängert werden. Anhand kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen der unmarkierten Säure (**24a**) konnten nach 24 Stunden Reaktionszeit noch geringe Mengen des Eduktes (**19a**) nachgewiesen werden. Durch die Erhöhung der Reaktionszeit auf 48 Stunden wurde ein vollständiger Umsatz des Dinitrils (**19a**) zur Tetracosandisäure (**24a**) erreicht. Da alle Reaktionen zunächst mit den unmarkierten Verbindungen (**a**) optimiert wurden, wurde dabei keine teurere ^{13}C -Verbindung (**b**) verschwendet.

Abschließend erfolgte die Aufreinigung der Rohprodukte (**3**, **4**, **20** - **24**) durch Umkristallisation. Hierzu wurden mehrere Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Aceton und Acetonitril getestet. Mit Essigsäureethylester wurden die besten Ergebnisse erzielt, weshalb sich für dieses Lösungsmittel entschieden wurde.

Für die Darstellung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{26} , C_{28} und C_{30} (**37b** - **39b**) wurde ebenfalls versucht, nach der beschriebenen Synthesestrategie vorzugehen. Es zeigte sich jedoch, dass die langkettigen Dinitrile (**34** - **36**) mit dieser Methode nicht vollständig hydrolysiert werden konnten. Trotz Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 Tage und der Erhöhung der Salzsäuremenge konnte kein vollständiger Umsatz der Dinitrile (**34** - **36**) zu den entsprechenden Dicarbonsäuren (**37** - **39**) erzielt werden. Bedingt durch die schlechtere Reaktionsfähigkeit der langkettigen Edukte (**34** - **36**), schienen diese Reaktionsbedingungen für die Hydrolyse zu mild zu sein. Es wurde sich daher für die Verwendung eines Gemisches aus konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Essigsäure und Wasser entschieden. Hierzu wurde eine Synthesevorschrift von Günthard et al. für die Herstellung von Tetracosansäure modifiziert.^[197]

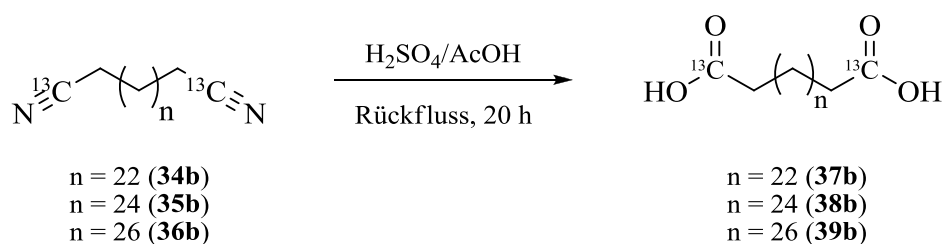


Abbildung 39: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren (**37b** - **39b**)

Zur Synthese wurden die Dinitrile (**34** - **36**) zuerst in konzentrierter Essigsäure gelöst und anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung eine dunkelbraune Färbung annahm. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in demineralisiertes Wasser überführt, sodass die entstandenen Dicarbonsäuren (**37** - **39**) nachfolgend abfiltriert werden konnten. Die erhaltenen Feststoffe verfügten über intensive dunkelbraune Verunreinigungen, die vermutlich auf Oxidationsprozesse durch die Schwefelsäure zurückzuführen sind. Dies gestaltete die Aufreinigung der langkettigen Dicarbonsäuren (**37** - **39**) im Vergleich zu den kurzkettigeren Dicarbonsäuren (**20** - **24**) deutlich aufwendiger. Günthard et al. führten zur Reinigung eine Umkristallisation in Benzen durch.^[197] Mit dieser Methode wurden jedoch keine reinen Produkte (**37** - **39**) mit passenden Schmelztemperaturen erhalten, weshalb sich

für die Entwicklung einer alternativen Aufarbeitung entschieden wurde. Dabei wurden die Rohprodukte zunächst in Tetrahydrofuran gelöst und mit Aktivkohle unter Rückfluss erhitzt. Nach der Abtrennung der Aktivkohle wies die Lösung jedoch immer noch schwache bräunliche Verfärbungen auf. Diese konnten durch Filtration über eine Fritte mit Kieselgel entfernt werden. Zuletzt erfolgte die Kristallisation der Dicarbonsäuren (**37** - **39**). Hierzu eignete sich wie bei den kurzkettigen Dicarbonsäuren (**20** - **24**) Essigsäureethylester besonders gut.

Anhand der beschriebenen Synthesevorgänge konnte die erstmalige Synthese der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**) erfolgreich durchgeführt werden. Mit den optimierten Hydrolysereaktionen wurden alle Dicarbonsäuren (**3**, **4**, **20** - **24**, **37** - **39**) in hohen Ausbeuten und Reinheiten erzeugt. Die nachfolgende Abbildung fasst die isolierten Ausbeuten zusammen, die für die Darstellung der unmarkierten Dicarbonsäuren (**3a**, **4a**, **20a** - **24a**, **37a** - **39a**) und der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**) aus den entsprechenden Dinitrilen erhalten wurden.

Tabelle 9: Isolierte Ausbeuten der Dicarbonsäuren (3, 4, 20 - 25, 37 - 39)

Dicarbonsäuren	3 C_{12}	4 C_{14}	20 C_{16}	21 C_{18}	22 C_{20}	23 C_{22}	24 C_{24}	37 C_{26}	38 C_{28}	39 C_{30}
a (unmarkiert)	86%	89%	83%	85%	82%	92%	83%	83%	88%	75%
b (^{13}C -markiert)	88%	85%	89%	91%	93%	87%	91%	84%	86%	80%

Insgesamt umfassten die Ausbeuten einen Bereich von 75% bis 93%. Für die ^{13}C -angereicherten Dicarbonsäuren der geradzahligen Kettenlängen C_{12} bis C_{24} (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**) wurden Ausbeuten zwischen 85% und 93% erreicht. Die Ausbeuten der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{26} , C_{28} und C_{30} (**37b** - **39b**) lagen zwischen 80% und 86%. Sie fielen somit etwas geringer aus als die Ausbeuten der kurzkettigen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**). Dies lässt sich mit den aufwendigeren Aufarbeitungsschritten der Synthese begründen.

Ein Hauptziel der Arbeit bestand in der Entwicklung von geeigneten Synthesestrategien zur Markierung der Carboxylgruppen von Dicarbonsäuren mit dem Isotop ^{13}C . Dabei wurde besonders darauf geachtet, Synthesen mit hohen Ausbeuten und Reinheiten auszuarbeiten, um

die Markierungen möglichst kostengünstig und effizient zu gestalten. Nachfolgend sollen daher die Ausbeuten der ^{13}C -angereicherten Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**) über 2 Synthesestufen ab dem Einsatz des teureren ^{13}C -markierten Kaliumcyanids betrachtet werden.

Tabelle 10: Isolierte Ausbeuten der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**) über 2 Stufen

Dicarbonsäuren	3 C ₁₂	4 C ₁₄	20 C ₁₆	21 C ₁₈	22 C ₂₀	23 C ₂₂	24 C ₂₄	37 C ₂₆	38 C ₂₈	39 C ₃₀
b (^{13}C -markiert)	80%	83%	86%	89%	88%	65%	87%	82%	84%	78%

Mit Ausnahme der ^{13}C -markierten Dicarbonsäure **23b** wurden Ausbeuten zwischen 78% und 89% über 2 Stufen erzielt. Die Ausbeute der [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) umfasste lediglich 65% und weicht somit deutlich von den anderen Ausbeuten ab. Dies liegt daran, dass die Ausbeute des zugehörigen Dinitrils (**17b**) nur 75% betrug, da ein Teil des Rohproduktes beim Auftragen auf die Säule verschüttet wurde (vgl. Kapitel 3.2.1.6). Obwohl die Ausbeute der Hydrolyse des [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandinitrils mit 87% gut ausfiel, ergibt sich eine Gesamtausbeute über die 2 Stufen von nur 65%.

Zusammenfassend zeigen die isolierten Ausbeuten in Verbindung mit den hohen Reinheiten, dass die entwickelten Syntheserouten sehr gut zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren geeignet sind.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen ermittelt und mit den Literaturwerten verglichen.^[198] Die hohe Reinheit der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**) wurde außerdem mit Elementaranalysen bestätigt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der ^{13}C -angereicherten Verbindung [1,18- $^{13}\text{C}_2$]Octadecandisäure (**21b**). Das intensive Signal bei 175 ppm bestätigt auf den ersten Blick die erfolgreiche Einführung des Isotops ^{13}C an den Carboxylgruppen.

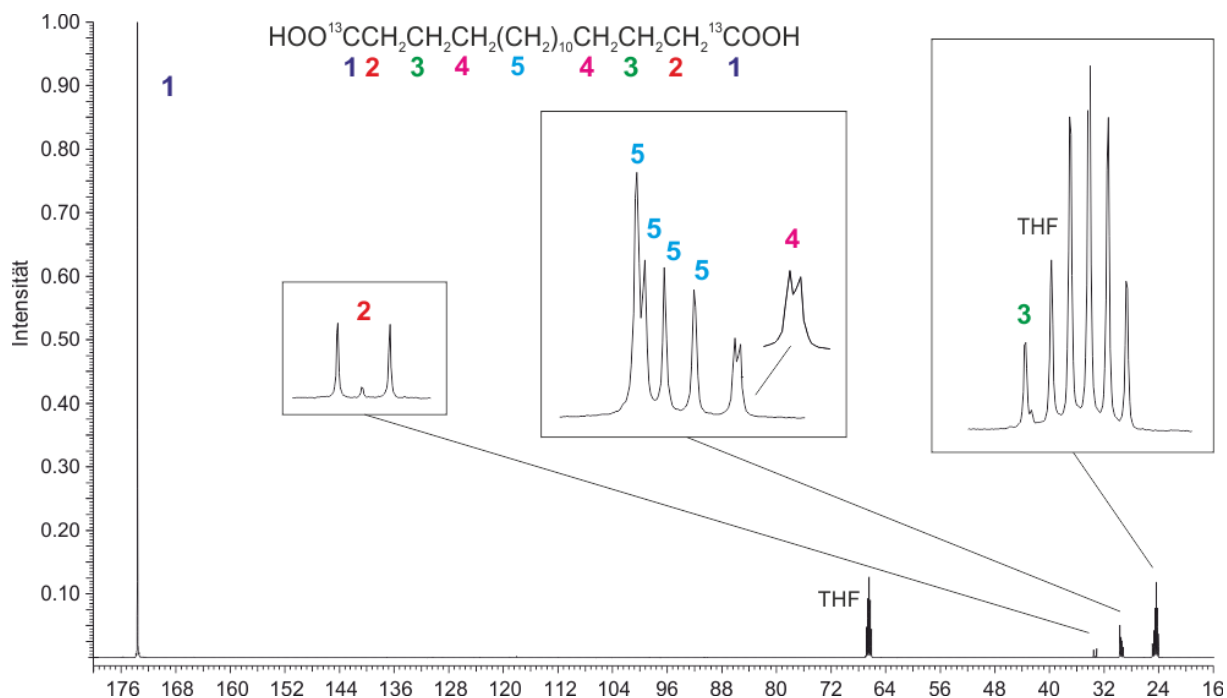


Abbildung 40: ^{13}C -NMR-Spektrum von [1,18- $^{13}\text{C}_2$]Octadecandisäure (21b)

Alle Signale im Spektrum können der Verbindung zugeordnet werden. Es sind keine Verunreinigungen erkennbar. Der Peak bei 34 ppm ist dem Kohlenstoffatom 2 zuzuordnen, da die Resonanz in ein Dublett aufspaltet, welches eine Kopplungskonstante von 55.53 Hz aufweist. Dieser Wert entspricht der Größe einer direkten ^{13}C - ^{13}C -Kopplung ($^1J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$). Das Signal bei 26 ppm gehört zum Kohlenstoffatom 3. Dieses koppelt über 2 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des NMR-Gerätes sowie der geringen Größe der Kopplungskonstante $^2J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ ist die Aufspaltung der Resonanz in ein Dublett nicht sichtbar. Trotz Erhöhung der Scanzahl und der Messpunkte konnte die Auflösung nicht ausreichend erhöht werden, um die Aufspaltung der Resonanz darzustellen. Bei dem Signal bei 30 ppm handelt es sich um die Resonanz des Kohlenstoffkerns 4. Dieser wechselwirkt über 3 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1. Die Aufspaltung in ein Dublett ist erkennbar, jedoch ist dieses nicht vollständig aufgelöst. Für die $^3J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ wurde ein Wert von 3.62 Hz ermittelt. Da die Kopplungskonstanten $^3J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$ in der Regel größere Werte aufweisen als die Kopplungskonstanten $^2J_{^{13}\text{C}/^{13}\text{C}}$, ist es nicht überraschend, dass für die Resonanz des Kohlenstoffatoms 4 eine Aufspaltung in ein Dublett erkennbar ist, während die Resonanz des Kohlenstoffatoms 3 als Singulett erscheint. Die mit der Ziffer 5 gekennzeichneten Signale im Spektrum sind den Kohlenstoffatomen im Ketteninneren zuzuordnen. Obwohl die Kohlenstoffkette noch über 5 Kohlenstoffatome verfügt, die bisher noch keinem Signal im Spektrum zugeordnet wurden, sind nur 4 Signale mit der Ziffer 5 erkennbar. Dies lässt sich damit

erklären, dass die Kohlenstoffatome im Ketteninneren sich so ähnlich sind, dass 2 von ihnen Signale erzeugen, die überlagern und dadurch als ein Singulett höherer Intensität erscheinen.

3.2.2 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Synthese von ω -Hydroxycarbonsäuren, deren Carboxylgruppen ^{13}C -markiert sind. Die synthetisierten ^{13}C -markierten ω -Hydroxysäuren umfassen die Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} . Es handelt sich bei den ausgewählten ω -Hydroxycarbonsäuren um Beispiele für die allgemeine Anwendbarkeit der Synthesestrategien.

Zur Einführung des ^{13}C -Labels wurde, wie auch bei der Markierung der Dicarbonsäuren, ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid verwendet. Nachfolgend wird zuerst die Reaktionsabfolge für die Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäure mit der kürzesten Kohlenstoffkette beschrieben. Die Herstellung der $[1-^{13}\text{C}_1]14$ -Hydroxytetradecansäure (**43b**) erfolgte ausgehend von der kommerziell erhältlichen Tridecandisäure (**K**). Anhand der nachfolgenden Abbildung werden die Reaktionsschritte zusammengefasst.

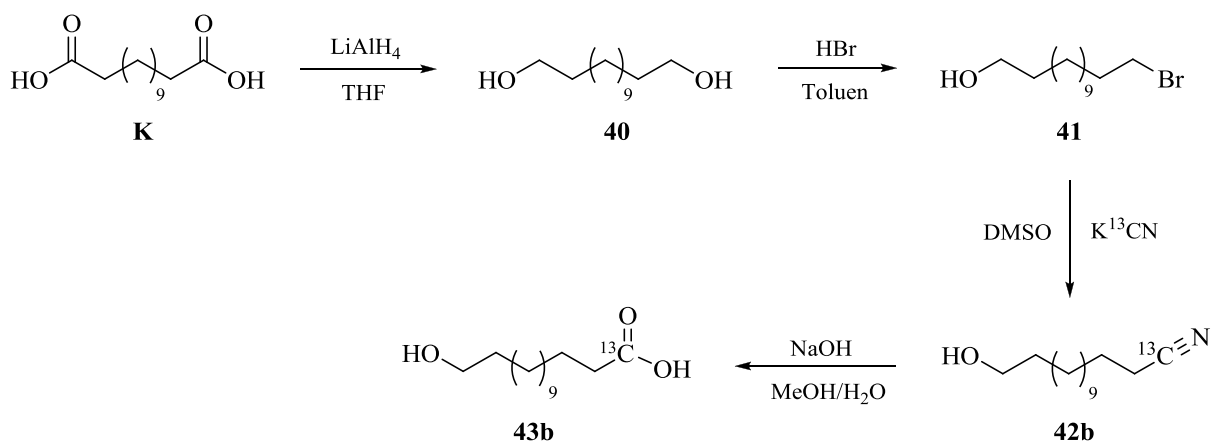


Abbildung 41: Schema zur Synthese von $[1-^{13}\text{C}_1]14$ -Hydroxytetradecansäure (**43b**)

Zunächst wurde die Tridecandisäure (**K**) mit Lithiumaluminiumhydrid zu Tridecan-1,13-diol (**40**) reduziert. Um die Verbindung für nucleophile Substitutionen mit $^{13}\text{CN}^-$ zugänglich zu machen, erfolgte im nächsten Reaktionsschritt die Monobromierung des Diols (**40**). Dabei wurde eine der Hydroxygruppen unter Verwendung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Toluol durch ein Bromatom substituiert. Das entstandene ω -Bromalkanol (**41**) wurde mittels ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu einem ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitril (**42b**) umgesetzt. Dies führte zur Verlängerung der Kohlenstoffkette von 13 auf 14 Kohlenstoffatome, wodurch die Kettenlänge der Zielverbindung erreicht wurde. Zuletzt erfolgte die Hydrolyse des ^{13}C -markierten Nitrils (**42b**) zur ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäure (**43b**). Aufgrund der endständigen Hydroxygruppe wurde auf eine säurekatalysierte Nitrilhydrolyse verzichtet.

Die Verwendung von konzentrierten Säuren führt zur Protonierung der Hydroxygruppen, wodurch Alkyloxonium-Ionen entstehen. Unter hohen Reaktionstemperaturen können Veretherungen mit Hydroxygruppen oder Veresterungen mit im Laufe der Reaktionen entstandenen Carboxylgruppen als Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden. Es wurde sich daher für eine alkalische Nitrilhydrolyse mit Natriumhydroxid in einem Gemisch aus Methanol und Wasser entschieden.

Alternativ zur Monobromierung des Diols (**40**) hätte auch eine Monotosylierung durchgeführt werden können. Beide Produkte können durch nucleophile Substitutionsreaktionen mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrilen umgesetzt werden und somit zur Markierung mit ^{13}C verwendet werden. Literaturrecherchen für Substanzen mit ähnlicher Kettenlänge zeigten höhere Ausbeuten für die Umsetzung von Diolen zum ω -Bromalkanol.^[199,200] Aufgrund dessen wurde sich zur ^{13}C -Markierung der 14-Hydroxytetradecansäure (**43b**) für den Reaktionsweg über den monobromierten Alkohol (**41**) entschieden.

Die Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} (**49b**, **60b**, **61b**) erforderte die Konzeption eines weiteren Synthesewegs. Für die Markierung der ω -Hydroxycarbonsäuren ausgehend von Dicarbonsäuren als Edukten, würden Carbonsäuren benötigt werden, deren Kettenlänge um ein C-Atom kürzer ist als die Kettenlänge der Zielverbindung. Die entsprechenden Dicarbonsäuren mit den ungeradzahligen Kettenlängen C_{17} , C_{21} und C_{29} sind jedoch entweder nicht kommerziell erhältlich oder nur zu sehr hohen Preisen, die keine wirtschaftliche Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren zulassen. Es bestand daher die Notwendigkeit, das Kohlenstoffgerüst aus kürzeren Kohlenstoffketten aufzubauen.

Zunächst wurde versucht, die benötigten ω -Bromalkanole mit den entsprechenden Kettenlängen über eine Grignard-Reaktion herzustellen. Zur Kettenverlängerung sollte ein kurzkettiger ω -Bromalkohol mit einem α,ω -Dibromalkan über eine Grignard-Reaktion mit Dilithiumtetrachlorocuprat (II) als Katalysator gekuppelt werden. Die kurzkettigen ω -Bromalkanole sind für ungerade Kettenlängen kommerziell zu niedrigen Preisen erhältlich. Es wurde sich daher dazu entschieden, 3-Brompropan-1-ol (**L**) als ungeradzahlige Komponente zu verwenden. Für die Synthese des 17-Bromheptadecan-1-ol (**47**), welches als Edukt zur Herstellung von $[1-^{13}\text{C}_1]18$ -Hydroxyoctadecansäure gebraucht wird, benötigt man demnach neben dem 3-Brompropan-1-ol (**L**) auch 1,14-Dibromtetradecan (**44**) als geradzahlige Komponente. Dieses kann leicht aus Tetradecandisäure (**C**) hergestellt werden. Nach der Reduktion der Säure (**C**) zu Tetradecan-1,14-diol (**5**) mit Lithiumaluminiumhydrid, erfolgte die Bromierung

des Diols (**5**) unter Verwendung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

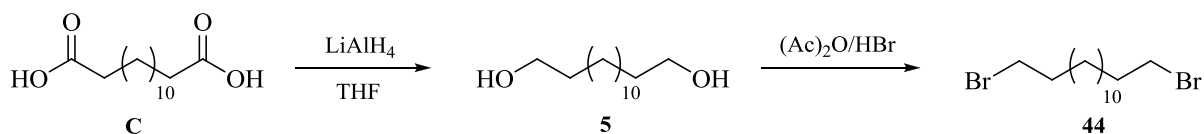


Abbildung 42: Schema zur Synthese von 1,14-Dibromtetradecan (**44**)

Da Grignard-Reagenzien durch Verbindungen, die aktiven Wasserstoff besitzen, zersetzt werden, muss die Hydroxygruppe des 3-Brompropan-1-ols (**L**) zur Durchführung der Grignard-Reaktion zunächst geschützt werden. Hierzu wurde die Hydroxygruppe durch die Addition von 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (DHP) mit einer Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe versehen. Der nächste Reaktionsschritt bestand darin, zur Kettenverlängerung das 2-(3-Brompropoxy)tetrahydropyran (**45**) über eine Grignard-Reaktion mit dem 1,14-Dibromtetradecan (**44**) umzusetzen. Bei der angestrebten Alkyl-Alkyl-Kupplung wurde Dilithiumtetrachlorocuprat (II) als Katalysator verwendet. Obwohl zahlreiche Versuche zur Herstellung des 2-(17-Bromheptadecoxy)tetrahydropyrans (**46**) unternommen wurden, konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Dabei wurden diverse Maßnahmen zum Starten der Grignard-Reaktion ergriffen. Diese umfassten beispielsweise das Anätzen des Magnesiums mit Iod oder Salzsäure, die Zugabe von Dibrommethan oder Dibrombutan, das Erhitzen des Ansatzes, die Verwendung von Ultraschall sowie das Wechseln des Lösungsmittels von Tetrahydrofuran zu Diethylether. Zudem wurde auf den Gebrauch von absolutem Lösungsmittel, wasserfreiem Edukt sowie Schutzgasatmosphäre geachtet. Da die Synthese der Verbindung **46** nicht gelang, konnte die Syntheseroute zur Markierung nicht genutzt werden. Das nachfolgende Syntheschema fasst die Reaktionsschritte des geplanten Synthesewegs zusammen.

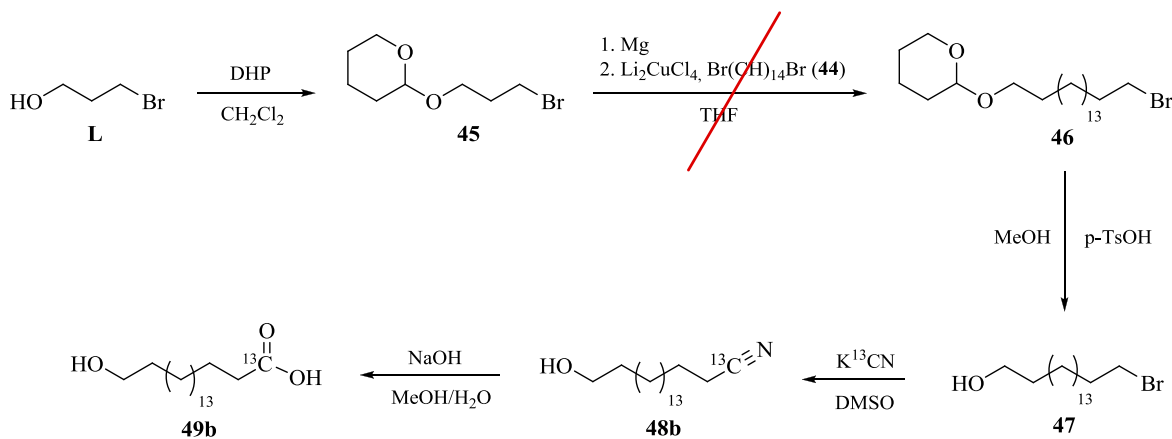


Abbildung 43: Schema zur Synthese von [1-¹³C₁]Hydroxyoctadecansäure (**49b**)

Die abschließenden Schritte des Synthesewegs hätten im Entschützen des 2-(17-Bromhepta-decoxy)tetrahydropyrans (**46**) unter Verwendung von *p*-Toluensulfonsäure in Methanol, der Umsetzung des dabei entstanden 17-Bromheptadecan-1-ols (**47**) mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zum ^{13}C -markierten Hydroxynitrils (**48b**) und der Hydrolyse des ^{13}C -Hydroxynitrils zur $[1\text{-}^{13}\text{C}_1]$ 18-Hydroxyoctadecansäure (**49b**) bestanden.

Alternativ wurde für die Darstellung der $[1\text{-}^{13}\text{C}_1]$ 18-Hydroxyoctadecansäure (**49b**) ein Syntheschema ausgehend von α,ω -Dienen entwickelt. Dieses konnte ebenfalls zur Herstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{22} und C_{30} (**60b**, **61b**) verwendet werden.

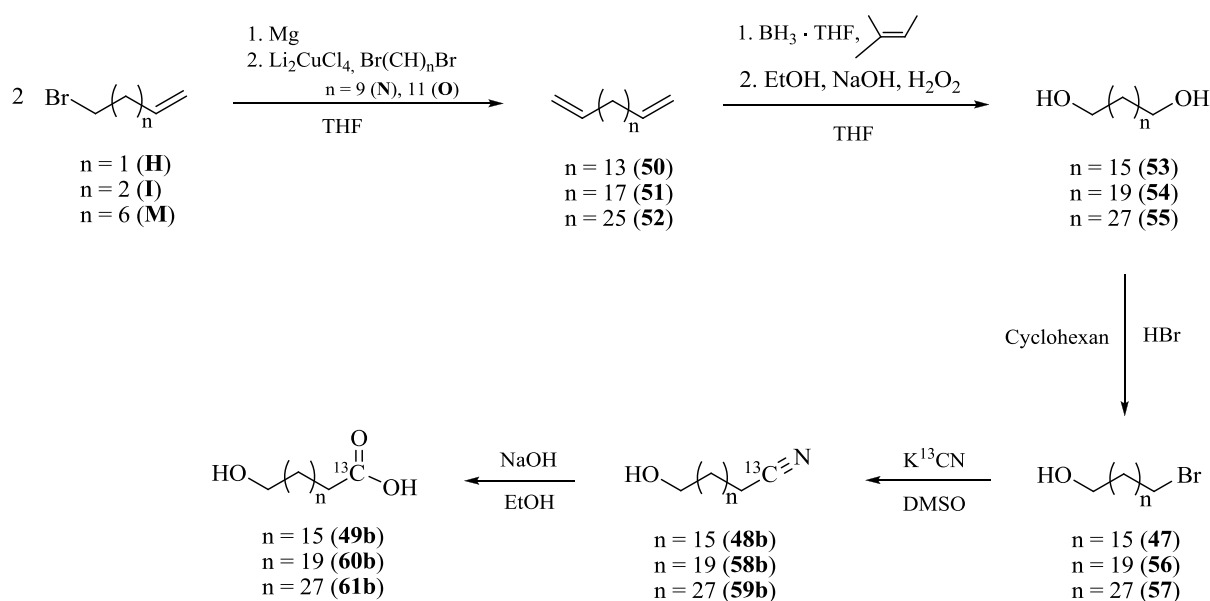


Abbildung 44: Schema zur Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30}

Ausgangspunkt hierfür war das kommerziell erhältliche 4-Brombut-1-en (**H**). Dieses wurde durch die Reaktion mit Magnesium in ein Grignard-Reagenz überführt, welches über eine doppelte Grignard-Kupplung mit 1,9-Dibromnonan (**N**) zur Reaktion gebracht wurde. Die Grignard-bis-Kupplung unter Verwendung von Dilithiumchlorocuprat(II) führte somit zur Entstehung von Heptadecan-1,16-dien (**50**) als Produkt. Durch die Variation der Kettenlängen der Edukte konnten auch die α,ω -Diene mit der Kettenlänge C_{21} und C_{29} synthetisiert werden. So erfolgte die Herstellung des Heneicosan-1-20-diens (**51**) aus den Edukten 5-Brompent-1-en (**I**) und 1,11-Dibromundecan (**O**), während zur Synthese des Nonacosan-1,29-diens (**52**) die Edukte 9-Bromnon-1-en (**M**) und 1,11-Dibromundecan (**O**) verwendet wurden. Im nächsten Reaktionsschritt wurden die entstandenen α,ω -Diene (**50** - **52**) mittels Hydroborierung durch Boran in Tetrahydrofuran sowie nachfolgender oxidativer Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid in α,ω -Diole (**53** - **55**) überführt. Zur Monobromierung der α,ω -Diole (**53**

- **55**) wurde konzentrierte Bromwasserstoffsäure in Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet. Die generierten ω -Bromalkanole (**47**, **56**, **57**) wurden anschließend mittels ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu ^{13}C -markierten ω -Hydroxyalkanolen (**48b**, **58b**, **59b**) umgesetzt. Während dieser nucleophilen Substitution wurde das ^{13}C -Label eingeführt, wodurch das Kohlenstoffgerüst um ein Kohlenstoffatom verlängert wurde. Dadurch entsprachen die Längen der Kohlenstoffketten den Kettenlängen der angestrebten Zielverbindungen. Zuletzt erfolgte die basische Hydrolyse der ^{13}C -markierten Nitrile (**48b**, **58b**, **59b**), wobei die entsprechenden ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (**49b**, **60b**, **61b**) entstanden. Die Umsetzung zur $[1-^{13}\text{C}_1]$ 18-Hydroxyoctadecansäure (**49b**) erfolgte mit Natriumhydroxid in einem Gemisch aus Methanol und Wasser. Zur Synthese der langkettigen $[1-^{13}\text{C}_1]$ 22-Hydroxydocosansäure (**60b**) und $[1-^{13}\text{C}_1]$ 30-Hydroxytriacontansäure (**61b**) wurde Natriumhydroxid in Ethanol gelöst. Für diese Kettenlängen verläuft die Umsetzung zur Carbonsäure unter Verwendung von Methanol und Wasser als Lösungsmittel nur unvollständig.

3.2.2.1 Synthese der α,ω -Diene

Die Darstellung der α,ω -Diene mit den Kettenlängen C_{17} , C_{21} und C_{29} (**50** - **52**) erfolgte über eine kupferkatalysierte Grignard-bis-Kupplung. Dabei wurde sich an einer Synthesevorschrift von Drescher et al. zur Synthese von langkettigen α,ω -Dienen orientiert.^[183]

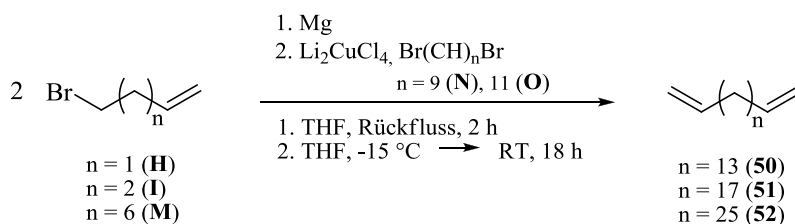


Abbildung 45: Schema zur Darstellung von α,ω -Dienen (**50** - **52**)

Zunächst wurden die kommerziell erhältlichen ω -Bromalkene (**H**, **I**, **M**) mit Magnesium in absolutem Tetrahydrofuran in die entsprechenden Grignard-Reagenzien überführt. Diese wurden anschließend mit den ebenfalls kommerziell erhältlichen α,ω -Dibromalkanen passender Kettenlänge (**N**, **O**) zu den α,ω -Dienen (**50** - **52**) gekuppelt. Eine frisch vor dem Gerbauch hergestellte Lösung aus Dilithiumtetrachlorocuprat(II) in absolutem Tetrahydrofuran diente als Katalysator. Abweichend zur Literaturstelle^[183] wurde Tetrahydrofuran als Lösungsmittel sowohl für die Bildung der Grignard-Reagenzien als auch für die anschließende Grignard-Reaktion verwendet. Die Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von

Diethylether zur Generierung der Grignard-Reagenzien zeigte keinerlei Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Sie hatte jedoch den Vorteil, dass lediglich ein Lösungsmittel absolutiert werden musste. Um die Bildung des Nebenproduktes aus der Grignard-mono-Kupplung zu vermeiden, wurden die ω -Bromalkene (**H**, **I**, **M**) im Überschuss zur α,ω -Dibromalkan-Komponente (**N**, **O**) eingesetzt. Zur Synthese wurde sich für die Verwendung eines 1,4-fachen molaren Überschusses entschieden. Verschlechterung der Ausbeute zu bewirken. Desweiteren wurde die Reaktionszeit auf 18 Stunden erhöht. GC/MS-Messungen zeigten, dass die Reaktion nach 3 Stunden nicht vollständig abgelaufen war. Zu diesem Zeitpunkt konnten noch Grignard-mono-Kupplungsprodukte und nicht umgesetztes α,ω -Dibromalkan (**N**, **O**) nachgewiesen werden. Die verlängerte Reaktionszeit ist mit der Verringerung der eingesetzten Stoffmenge an ω -Bromalkenen (**H**, **I**, **M**) sowie der niedrigen Starttemperatur von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ anstelle von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ begründbar. Durch das Mischen der Grignard-Reagenzien und des Kupferkatalysators bei tiefen Temperaturen sowie dem allmählichen Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur sollten laut Schlosser et al. weniger Nebenreaktionen durchlaufen werden.^[201] Aufgrund der erzielten positiven Effekte wurde sich daher für den Start der Grignard-Reaktion bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ entschieden. Auf den von Cahiez et al. beschriebenen Zusatz von N-Methyl-2-pyrrolidon zur Beschleunigung der Reaktion und Reduktion der Nebenprodukte wurde hingegen verzichtet, da dieses bereits bei der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Grignard-mono-Kupplung keinen positiven Einfluss auf den Reaktionsverlauf erzeugte (vgl. Kapitel 3.2.1.3).

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung zur Isolierung der Rohprodukte (**50** - **52**) mit Diethylether extrahiert. Zur Aufreinigung der α,ω -Diene **50** und **51** wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel durchgeführt. Dabei erwies sich die Abtrennung der Nebenprodukte, die in geringen Mengen während der Reaktion entstanden ($<5\%$), als schwierig. Stets auftretende Homokupplungen der jeweiligen Grignard-Reagenzien (**H**, **I**, **M**) führten zur Bildung kurzkettiger α,ω -Diene als Nebenprodukte. Zudem entstanden höhermolekulare α,ω -Diene, indem durch Transmetallierung Magnesium auf die intermediär gebildeten Grignard-mono-Kupplungsprodukte übertragen wurde. Das entstandene Grignard-Reagenz konnte anschließend mit einem weiteren Grignard-mono-Kupplungsprodukt zu langkettigen Nebenprodukten dimerisieren (vgl. Kapitel 3.2.1.3).

Bei den entstanden Produkten und Nebenprodukten handelte es sich demnach um α,ω -Diene, die sich lediglich in ihren Kettenlängen unterschieden, wodurch selbst mit dem unpolaren Laufmittel Petrolether keine gute Auftrennung der Verbindungen erzielt werden konnte.

Dünnschichtchromatogramme zeigten, dass sich die Substanzflecken nahe der Laufmittelfront befanden und unmittelbar aneinander angrenzten. Aufgrund dessen sowie der Farblosigkeit der Produkte und Nebenprodukte wurde das Eluat der säulenchromatographischen Trennung in vielen kleinen Fraktionen gesammelt. Die Detektion der Hauptprodukte (**50**, **51**) erfolgte, indem von allen Fraktionen GC/MS-Messungen angefertigt wurden. Da sich die Produkte und Nebenprodukte entsprechend ihrer Kettenlänge gaschromatographisch auftrennen und massenspektrometrisch detektieren ließen, konnte mit dieser Methode die Reinheit der Fraktionen bestimmt werden. Alle Fraktionen, die außer den Produkten (**50**, **51**) noch Nebenprodukte enthielten, wurden vereint und erneut säulenchromatographisch gereinigt. Falls nach der zweiten Reinigung immer noch viele Mischfraktionen vorlagen, erfolgte eine dritte säulenchromatographische Trennung. Mit dieser zeitintensiven Arbeitsweise konnten die Nebenprodukte vollständig entfernt und die α,ω -Diene mit den Zielkettenlängen (**50**, **51**) in hoher Reinheit erhalten werden.

Die Reinigung des langkettigen Nonacosa-1,28-diens (**52**) konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht säulenchromatographisch erfolgen. Daher wurde sich für eine Aufreinigung nach Drescher et al. entschieden.^[183] Diese erfolgte, indem das Rohprodukt (**52**) zunächst in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Diethylether gelöst wurde. Durch die Zugabe von Aceton wurde das Produkt (**52**) als Feststoff ausgefällt und Nebenprodukte durch Filtration abgetrennt. Obwohl diese Aufreinigungsmethode zunächst einfacher erscheint, wurde die eigens entwickelte säulenchromatographische Methode bevorzugt, da sich diese zur Abtrennung der höhermolekularen Nebenprodukte besser eignete.

Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten zusammen, die für die Darstellung der α,ω -Diene (**50** - **52**) erzielt wurden.

Tabelle 11: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Diene (**50** - **52**)

α,ω -Diene	50 C ₁₇	51 C ₂₁	52 C ₂₉
Ausbeute	71%	85%	77%

Mit dem beschriebenen Synthesevorgehen konnten die α,ω -Diene der Kettenlängen C₁₇, C₂₁ und C₂₉ (**50** - **52**) in guten Ausbeuten zwischen 71% und 85% erhalten werden. Sie entsprachen somit den Ausbeuten der zugrunde liegenden Literaturstelle, die sich zwischen 70% und 87% bewegten.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden GC/MS-Messungen durchgeführt, die sich aufgrund der gaschromatographischen Trennung der Produkte und Nebenprodukte besonders eigneten. Außerdem wurden IR-Spektren sowie ^1H - und ^{13}C -Spektren angefertigt. Von dem Feststoff Nonacos-1,28-dien (**52**) wurde zudem die Schmelztemperatur bestimmt.

3.2.2.2 Synthese der α,ω -Diole

Die Darstellung der α,ω -Diole mit den Kettenlängen C_{17} , C_{21} und C_{29} (**53** - **55**) resultierte ausgehend von den α,ω -Dienen entsprechender Kettenlänge (**50** - **52**). Die Reaktion erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Drescher et al. zur Herstellung langkettiger α,ω -Diole durch Hydroborierung und Oxidation von α,ω -Dienen.^[183]

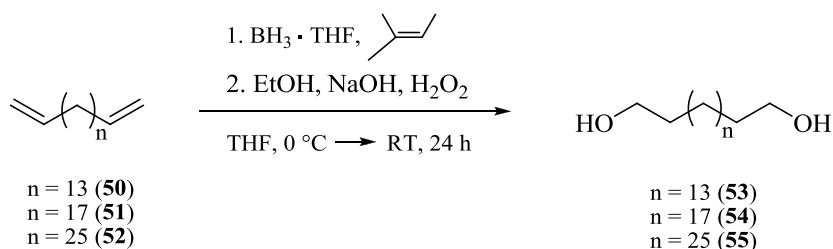


Abbildung 46: Schema zur Darstellung von α,ω -Diole (50 - 52)

Als Hydroborierungsreagenz wurde Bis(3-methylbut-2-yl)boran verwendet, welches auch als Disiamylboran bezeichnet wird. Dieses wurde vor der Verwendung frisch hergestellt, indem eine Boran-Tetrahydrofuran-Lösung mit 2-Methylbut-2-en versetzt und 3 Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurde. Boran und 2-Methylbut-2-en wurden dabei im Verhältnis 1:2 kombiniert. Das von Zweifel et al. entwickelte Hydroborierungsreagenz zeichnet sich vor allem durch eine hohe Selektivität gegenüber terminalen Kohlenstoffatomen von Doppelbindungen aus und eignet sich daher bestens für die Überführung terminaler Diene in die entsprechenden α,ω -Diole.^[202] Die Addition des sperrig substituierten Organoborans erfolgt regioselektiv nach Markovnikov an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom. Für die Verwendung von Reagenzien wie Diboran wurde durch die Addition des Boratoms an ein nicht terminales Kohlenstoffatom eines α,ω -Diens die Bildung geringer Mengen isomerer Alkohole beobachtet.^[202] Mit Disiamylboran verliefen die Hydroborierungen nahezu vollständig ohne diese Nebenreaktionen, da durch die sterischen Effekte die Selektivität für das terminale Kohlenstoffatom zusätzlich erhöht wurde.^[203] Die Verwendung des Hydroborierungsreagenz erschien daher als geeignet zur Darstellung der α,ω -Diole (**53** - **55**).

Nachdem das frisch hergestellte Disiamylboran mit den α,ω -Dienen **50** bis **52** versetzt wurde, wurde die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Vollständigkeit der Umsetzung mittels Dünnschichtchromatogrammen unter Verwendung von Petrolether als mobile Phase kontrolliert. Auf diese Weise sollten Nebenprodukte bei der nachfolgenden Oxidation durch nicht oder teilweise umgesetzte α,ω -Diene vermieden werden. Die Reaktionszeit für das langkettige Nonacosan-1,28-dien (**52**) wurde daraufhin auf 48 Stunden erhöht. Im Anschluss erfolgte die oxidative Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindungen durch Wasserstoffperoxid und Natronlauge. Die Mischung wurde für 3 Stunden bei 50 °C erhitzt, bevor die ausgefallenen α,ω -Dirole abfiltriert und getrocknet wurden. Zur Reinigung der Rohprodukte **53** und **54** wurde sich für eine Säulenchromatographie an Kieselgel entschlossen. Als geeignetes Laufmittelgemisch erwies sich Dichlormethan und Ethanol im Verhältnis 1:2. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Nonacosan-1,29-diols (**55**) war eine säulenchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes (**55**) nicht möglich. Drescher et al. gaben an, die synthetisierten langkettigen α,ω -Dirole durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Heptan und Methanol gereinigt zu haben.^[183] Versuche, das Nonacosan-1,29-diol (**55**) auf diese Weise zu kristallisieren, scheiterten, da sich die Verbindung sogar in den heißen Lösungsmitteln nur unzureichend löste. Es wurde sich daher für eine Kristallisation aus Tetrahydrofuran entschieden.

Zusammenfassend eignet sich die beschriebene Hydroborierung der α,ω - Diene (**50** - **52**) und die nachfolgende Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Natronlauge zur Darstellung der α,ω -Dirole mit den Kettenlängen C₁₇, C₂₁ und C₂₉ (**53** - **55**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten.

Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten zusammen, die für die Synthesen erzielt wurden.

Tabelle 12: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Dirole (53 - 55)

α,ω -Dirole	53 C ₁₇	54 C ₂₁	55 C ₂₉
Ausbeute	90%	88%	93%

Insgesamt wurden für die α,ω -Diole (**53** - **55**) Ausbeuten zwischen 88% und 93% erreicht. Dies entspricht der Literaturangabe von Drescher et al., die für die Darstellung ihrer α,ω -Diole Ausbeuten zwischen 82% und 95% erreichten.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Die ermittelten Schmelztemperaturen der α,ω -Diole (**53** - **55**) entsprachen den Literaturwerten.^[204] Von den α,ω -Alkandiolen **53** und **54** konnten zudem GC/MS-Messungen angefertigt werden. Durch die Gesamtheit der analytischen Messungen wurde die hohe Reinheit der synthetisierten Verbindungen bewiesen. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen keine isomeren Nebenprodukte enthielten. Sekundäre Alkohole als Nebenprodukte hätten mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert werden können. Die angefertigten Gaschromatogramme lieferten ebenfalls keine Hinweise auf isomere Nebenprodukte.

3.2.2.3 Synthese der ω -Bromalkohole

Die Darstellung der ω -Bromalkohole mit den Kettenlängen C_{13} , C_{17} , C_{21} und C_{29} (**41**, **47**, **56**, **57**) erfolgte durch die Monobromierung der zuvor synthetisierten α,ω -Diole analoger Kettenlängen (**40**, **53** - **55**). Als Bromierungsreagenz wurde konzentrierte Bromwasserstoffsäure verwendet. Die Reaktion der primären Alkohole folgt dem Mechanismus einer nucleophilen Substitution zweiter Ordnung. Bei der Hydroxygruppe handelt es sich jedoch um eine schlechte Abgangsgruppe. Im sauren Milieu wird diese durch die Protonierung zum Oxonium-Ion in eine bessere Abgangsgruppe überführt, sodass nachfolgend die Substitution durch ein Bromatom erfolgen kann.

Die Herstellung des 13-Bromtridecan-1-ols (**41**) ereignete sich in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Chong et al. zur einfachen Bromierung kurzkettiger α,ω -Diole in Toluol.^[200]

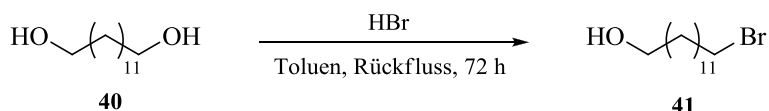


Abbildung 47: Schema zur Darstellung von 13-Bromtridecan-1-ol (**40**)

Zur Synthese wurde das Tridecan-1,13-diol (**40**) in Toluol gelöst und mit 1,15 Äquivalenten konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 36 Stunden

unter Rückfluss erhitzt. Darauf folgende Reaktionskontrollen anhand von GC/MS-Messungen zeigten, dass das Reaktionsgemisch neben dem monobromierten Produkt (**41**) noch Tridecan-1,13-diol (**40**) als Edukt und 1,13-Dibromtridecan als dibromiertes Nebenprodukt enthielt. Das Gemisch wurde daher erneut mit 0,15 Äquivalenten konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und für weitere 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Über die anschließende Bestimmung der Integrale der Peaks im GC/MS-Spektrum konnte eine Erhöhung der Produktmenge (**41**) von bis zu 5% bestätigt werden (insgesamt circa 78% Produkt). Im Laufe der Reaktion nahm die Lösung eine dunkelbraune bis schwarze Färbung an. Diese galt es während der Aufarbeitung zu entfernen, da es sich beim 13-Bromtridecan-1-ol (**41**) um einen weißen Feststoff handelt. Zunächst erfolgte die Extraktion des Produktes (**41**) aus der Reaktionslösung mit Diethylether. Zur Aufreinigung des bräunlich verunreinigten Rohproduktes (**41**) wurde eine Säulenchromatographie nach der Literaturvorschrift von Chong et al. durchgeführt.^[200] Ein Gemisch aus Diethylether und Petrolether im Verhältnis 1:1 diente dabei als mobile Phase. Da allerdings ein Teil der Verunreinigungen über die Säule wanderte, enthielt das Eluat farbige Begleitstoffe, die den erhaltenen Feststoff (**41**) hellgelb verfärbten. Es wurde sich daher für eine weitere säulenchromatographische Reinigung mit Essigsäureethylester und Petrolether im Verhältnis 1:7 entschieden, bei der das 13-Bromtridecan-1-ol (**41**) als weißer Feststoff in hoher Reinheit erhalten wurde.

Aufgrund der langen Reaktionszeit von 72 Stunden sowie der aufwendigen Reinigung des Rohproduktes (**41**) erfolgte die Darstellung der ω -Bromalkohole mit den Kettenlängen C₁₇, C₂₁ und C₂₉ (**47**, **56**, **57**) nach einem alternativen Syntheseweg. Es wurde sich für die Durchführung der Reaktionen in Cyclohexan mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entschlossen. Dazu wurde sich an den Literaturvorschriften von Yamashita et al. und Girlanda et al. orientiert.^[205,206]

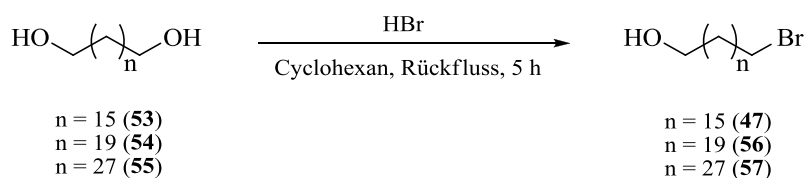


Abbildung 48: Schema zur Darstellung von ω -Bromalkoholen (**47**, **56** - **57**)

Zur Synthese wurden die α,ω -Diole **53** und **54** mit Cyclohexan versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden der Lösung, auf die Stoffmenge der Verbindung **53** bezogen, 2,00 Äquivalente konzentrierter Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Nachdem die Reaktionsmischung 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde, erfolgte die erneute Zugabe von 0,55

Äquivalenten konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Zuletzt wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachfolgend wurden anhand von GC/MS-Messungen die Anteile an monobromiertem Produkt (**47**), dibromiertem Nebenprodukt und Edukt in der Reaktionsmischung über die Peakflächen ermittelt. Darüber ergab sich ein Flächenanteil von 86% für das Produkt 17-Bromheptadecan-1-ol (**47**). Um ähnliche Werte für die Synthese des 21-Bromheneicosan-1-ols (**56**) zu erhalten, musste das langkettigere α,ω -Diol **54** aufgrund der schlechteren Reaktionsfähigkeit mit größeren Mengen konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt werden. Für die erste Zugabe wurden daher 3,5 Äquivalente und für die zweite Zugabe 1,83 Äquivalente konzentrierter Bromwasserstoffsäure verwendet. Die Extraktion aus der Reaktionslösung hingegen konnte für beide ω -Bromalkohole (**47**, **56**) mit Diethylether erfolgen. Im Gegensatz zur Synthese in Toluol nahm die Reaktionslösung mit Cyclohexan im Verlaufe der Reaktion nur eine schwache gelbliche Färbung an. Die Rohprodukte (**47**, **56**) wiesen dadurch zwar eine leichte hellbraune Färbung auf, die jedoch weitaus weniger intensiv ausfiel als die Färbung des Rohproduktes (**41**). Aufgrund der geringeren Verunreinigung durch farbliche Begleitstoffe wurde die Reinigung der Rohprodukte erleichtert, sodass eine einmalige säulenchromatographische Trennung ausreichte, um die Produkte (**47**, **56**) als weiße kristalline Feststoffe zu erhalten. Als Laufmittel erwies sich auch hier ein Gemisch aus Diethylether und Petrolether im Verhältnis 1:1 als geeignet. Zudem bildete die weitaus kürzere Reaktionszeit von 5 Stunden anstelle von 72 Stunden einen weiteren Vorteil gegenüber der Reaktion in Toluol.

Bei dem sehr langkettigen Nonacosan-1,29-diol (**55**) handelte es sich um das α,ω -Alkandiol, welches die geringste Reaktionsfähigkeit aufwies. Die Umsetzung zum Bromnonacosan-1-ol (**57**) erforderte daher die Verwendung größerer Mengen konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Zur Synthese des 29-Bromnonacosan-1-ols (**57**) wurde das Nonacosan-1,29-diol (**55**) zunächst in heißem Cyclohexan gelöst, bevor es mit 4,35 Äquivalenten konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt wurde. Im Anschluss erfolgte noch fünfmal die Zugabe von 4,35 Äquivalenten konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Abstand von jeweils einer Stunde, sodass sich eine gesamte Reaktionszeit von 6 Stunden ergab. Eine Extraktion des Rohproduktes (**57**) aus der Reaktionsmischung mit Diethylether war aufgrund dessen schlechter Löslichkeit nicht möglich. Es wurde sich daher dazu entschieden, die Reaktionslösung mit Wasser zu versetzen und den ausgefallenen Feststoff abzufiltrieren. Ebenfalls bedingt durch die unzureichende Löslichkeit des langkettigen Produktes (**57**) eignete sich das Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether, welches

zur Isolierung der ω -Bromalkohole (**41**, **47**, **56**) verwendet werden konnte, nicht für die säulenchromatographische Reinigung des 29-Bromnonacosan-1-ol (**57**). Es stellte sich jedoch heraus, dass das dibromierte Nebenprodukt säulenchromatographisch mit Petrolether als Laufmittel abgetrennt werden konnte. Nachfolgend gelang es, das Produkt (**57**) mittels Chloroform zu eluieren. Das sehr schlecht lösliche Nonacosan-1,29-diol (**55**) haftete währenddessen an der stationären Phase ohne eine Wechselwirkung mit dem Laufmittel einzugehen. Zur abschließenden Reinigung erfolgte eine Kristallisation aus Petrolether und Ethanol. Somit wurden geringe Mengen an Verunreinigungen entfernt, die zuvor im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgefallen waren. Da sich die langkettigen Verbindungen (**55**, **57**) nicht in die Gasphase überführen ließen, konnte keine Reaktionskontrolle anhand von GC/MS-Messungen durchgeführt werden. Es zeigte sich jedoch, dass durch eine Verlängerung der Reaktionszeit und eine Erhöhung der Menge an konzentrierter Bromwasserstoffsäure keine Steigerung der isolierten Ausbeute (**57**) erzielt werden konnte, sodass die Reaktion nach 6 Stunden abgebrochen wurde.

Generell wirkte es sich bei allen durchgeführten Synthesen positiv auf die Produktmenge aus, dem Reaktionsgemisch im Laufe der Reaktion erneut konzentrierte Bromwasserstoffsäure hinzuzufügen. Zusammenfassend gelang es für die Darstellung der ω -Bromalkohole mit den Kettenlängen C_{13} , C_{17} , C_{21} und C_{29} (**41**, **47**, **56**, **57**) spezifische Methoden zu entwickeln, die auf die Reaktionsfähigkeit der Edukte unterschiedlichster Kettenlängen angepasst waren. Anhand der beschriebenen Synthesen konnten die ω -Bromalkohole (**41**, **47**, **56**, **57**) in guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden. Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten zusammen.

Tabelle 13: Isolierte Ausbeuten der ω -Bromalkohole (41**, **47**, **56**, **57**)**

ω -Bromalkohole	41 C_{13}	47 C_{17}	56 C_{21}	57 C_{29}
Ausbeute	71%	77%	69%	55%

Insgesamt wurden für die Synthesen der ω -Bromalkohole (**41**, **47**, **56**, **57**) Ausbeuten zwischen 55% und 77% erzielt. Die Ausbeute für das 13-Bromtridecan-1-ol (**41**) umfasst einen Wert von 71% und fiel somit etwas geringer aus als die Ausbeute für das 17-Bromheptadecan-1-ol (**47**), die bei 77% lag. Ein Grund dafür könnte in der geänderten Syntheseweise liegen. Durch die Verwendung des Lösungsmittels Cyclohexan anstelle von Toluol

wurden neben einer kürzeren Reaktionszeit auch höhere Ausbeuten erzielt. Weiterhin erforderte das 13-Bromtridecan-1-ol (**41**) eine zweifache säulenchromatographische Aufreinigung, während für die Isolierung des Produktes **47** eine einfache Reinigung durch Säulenchromatographie ausreichte. Zudem kann eine Abnahme der Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge der Edukte (**53** - **55**) beobachtet werden. Im Allgemein zeigte sich im Laufe der vorliegenden Arbeit, dass die Reaktionen mit steigender Kettenlänge der Edukte schlechter abliefen. Dies wurde auch durch die ansteigenden Mengen an konzentrierter Bromwasserstoffsäure bestätigt, die für die Monobromierungen benötigt wurden. Bedingt durch die geringere Reaktionsfähigkeit erforderten Reaktionen mit höhermolekularen Edukten den Einsatz größerer Mengen konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Beim Betrachten der Ausbeute des 29-Bromnonacosan-1-ols (**57**) sollte zudem bedacht werden, dass dieses nach der säulenchromatographischen Aufreinigung noch einer Umkristallisation unterzogen wurde. In der Literatur wurden für die Synthesen von ω -Bromalkoholen mit deutlich weniger Kohlenstoffatomen Ausbeuten von 60% bis 87% angegeben.^[200,206] Bei den erzielten Ausbeuten handelt es sich daher um gute Ausbeuten.

Deutlich mehr Augenmerk als auf die Ausbeute wurde auf die Reinheit der Produkte (**41**, **47**, **56**, **57**) gelegt. Diese dienen im Folgeschritt nämlich als Edukte zur Bildung ^{13}C -markierter ω -Hydroxynitrile (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**) mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid. Die Stoffreinheit konnte für die Verbindungen **41**, **47** und **56** mittels GC/MS-Messungen bestätigt werden. Von allen dargestellten ω -Bromalkoholen (**41**, **47**, **56**, **57**) wurden IR-Spektren, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt sowie die Schmelztemperaturen bestimmt. Die Verbindungen **47**, **56** und **57** wurden zudem durch Elementaranalysen charakterisiert, die nahezu den berechneten Werten entsprachen (vgl. Kapitel 5). Durch die erfolgreiche Synthese des 29-Bromnonacosan-1-ols (**57**) gelang es außerdem, einen Stoff darzustellen, der bisher noch nicht in der Literatur bekannt war.

3.2.2.4 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile

Als Ausgangspunkt für die Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile mit den Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**) dienen die zuvor dargestellten ω -Bromalkohole entsprechender Kettenlängen (**41**, **47**, **56**, **57**). Zur Einführung des Isotops ^{13}C wurde eine nucleophile Substitution mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid durchgeführt. Zuvor erfolgte eine Optimierung der Reaktionen, wozu das deutlich kostengünstigere Kaliumcyanid mit natür-

licher Isotopenverteilung genutzt wurde. In Analogie zur Synthesevorschrift von Jiménez et al. für die Darstellung von 9-Hydroxynonanitril erwies sich Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel geeignet.^[207]

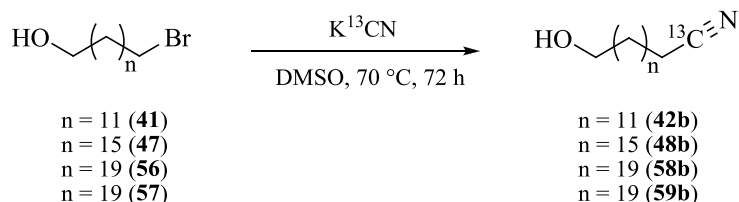


Abbildung 49: Schema zur Darstellung ¹³C-markierter ω-Hydroxynitrile (41, 47, 56, 57)

Zunächst wurde die Stoffmenge des eingesetzten Kaliumcyanids im Verhältnis zur Eduktstoffmenge von einem 3,00-fachen Überschuss auf einen 1,05-fachen Überschuss reduziert. Das teure ¹³C-markierte Kaliumcyanid konnte somit im nahezu äquimolaren Stoffmengenverhältnis zu den ω-Bromalkoholen (41, 47, 56, 57) eingesetzt werden, wodurch sich die Synthesekosten erheblich verringerten. Bedingt durch das Herabsetzen der Reaktantenmenge musste jedoch die Reaktionszeit neu angepasst werden. Jiménez et al. gaben an, zur Synthese des 9-Hydroxynonanitrils die Reaktionsmischung mit dem 3,00-fachen Überschuss an Cyanid-Ionen bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt zu haben.^[207] Da die verwendeten ω-Bromalkohole (41, 47, 56, 57) über deutlich längere Kohlenstoffketten verfügten und sich dementsprechend bei Raumtemperatur nicht im Dimethylsulfoxid lösten, wurde sich für die Durchführung der Reaktionen bei 70 °C entschieden. Für die Umsetzung des langkettigen 30-Bromtriacontan-1-ols (57) wurde die Reaktionstemperatur sogar auf 85 °C erhöht. Zudem wurde für die Nitrilsynthesen eine optimale Reaktionszeit von 3 Tagen ermittelt. Reaktionskontrollen, die für die Darstellung der ω-Hydroxynitrile 42, 48 und 58 mittels GC/MS-Messungen durchgeführt werden konnten, bestätigten eine vollständige Umsetzung der Edukte (41, 47, 56) unter den beschriebenen Bedingungen.

Nach Beendigung der Reaktion erfolgte die Extraktion der Rohprodukte (42, 48, 58) aus dem Reaktionsgemisch. Der von Jiménez et al. verwendete Diethylether erwies sich, aufgrund der schlechten Löslichkeit der zu extrahierenden Verbindungen (42, 48, 58), als ungeeignet. Es wurde sich stattdessen für den Gebrauch von Essigsäureethylester entschieden. Um die teuren ¹³C-Komponenten möglichst vollständig in die organische Phase zu überführen, wurde die Reaktionslösung anstelle der üblichen dreimal, viermal mit Essigsäureethylester extrahiert.

Die nachfolgende Reinigung der Rohprodukte (42, 48, 58) erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Dabei erwies sich ein Gemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether

im Verhältnis 3:1 als geeignet, um die geringfügigen gelblichen Verunreinigungen abzutrennen.

Das langkettige 30-Hydroxytriacontannitril (**59**) bedurfte einer alternativen Aufarbeitung. Aufgrund der schlechten Löslichkeit in Essigsäureethylester erfolgte die Extraktion des Rohproduktes (**59**) aus der Reaktionsmischung mit Chloroform. Zur darauffolgenden säulenchromatographischen Aufreinigung wurde ebenso Chloroform als mobile Phase verwendet. Das erhaltene Produkt (**59**) wies jedoch eine schwache hellgelbe Verfärbung auf, die durch die chromatographische Aufreinigung nicht vollständig entfernt werden konnte. Aufgrund dessen wurde sich dazu entschieden, eine weitere Reinigung durch Umkristallisation durchzuführen. Hierzu wurde das 30-Hydroxytriacontannitril (**59**) in Petrolether suspendiert, zum Sieden erhitzt und bis zur vollständigen Lösung mit Ethanol versetzt. Auf diese Weise konnte das 30-Hydroxytriacontannitril (**59**) ebenfalls als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden.

Anhand der entwickelten Synthesen gelang die Darstellung der ω -Hydroxynitrile mit den Kettenlängen C₁₄, C₁₈, C₂₂ und C₃₀ (**42**, **48**, **58**, **59**), sowohl für die unmarkierten (**a**) als auch für die ¹³C-markierten (**b**) Verbindungen, in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. Zudem gelang mit den Synthesen die erstmalige Herstellung der unmarkierten ω -Hydroxynitrile (**42a**, **48a**, **58a**, **59a**) sowie der ¹³C-markierten ω -Hydroxynitrile (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**), da diese alle bisher noch nicht in der Literatur erwähnt wurden. Die nachfolgende Tabelle fasst die erhaltenen Ausbeuten zusammen.

Tabelle 14: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxynitrile (42**, **48**, **58**, **59**)**

ω-Hydroxynitrile	42 C ₁₄	48 C ₁₈	58 C ₂₂	59 C ₃₀
a (unmarkiert)	95%	94%	95%	94%
b (¹³ C-markiert)	96%	95%	94%	95%

Für alle synthetisierten ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) wurden hervorragende Ausbeuten zwischen 94% und 96% isoliert. Jiménez et al. gaben an, mit ihrer Synthesevorschrift eine Ausbeute von 84% erzielt zu haben.^[207] Die erhaltenen Ausbeuten für die Verbindungen **42**, **48**, **58** und **59** übertreffen die in Literatur angegebenen Ausbeute deutlich, sodass die

Optimierung der Synthese sowie die Anpassung und Änderung der Aufarbeitungsmethoden als erfolgreich betrachtet werden können.

Neben der Ausbeute war die Stoffreinheit von großer Bedeutung, da die ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile im Folgeschritt zu ω -Hydroxycarbonsäuren hydrolysiert wurden. Diese sollten für bodenökologische Inkubationsexperimente verwendet werden. Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen sowie die Schmelztemperaturen bestimmt. Von den Verbindungen **42a**, **42b**, **48a**, **48b**, **58a** und **58b** konnten zusätzlich GC/MS-Messungen angefertigt werden. Zudem wurde die erfolgreiche Synthese für alle ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) durch Elementaranalysen bestätigt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $[1-^{13}\text{C}_1]18$ -Hydroxyoctadecannitril (**48b**).

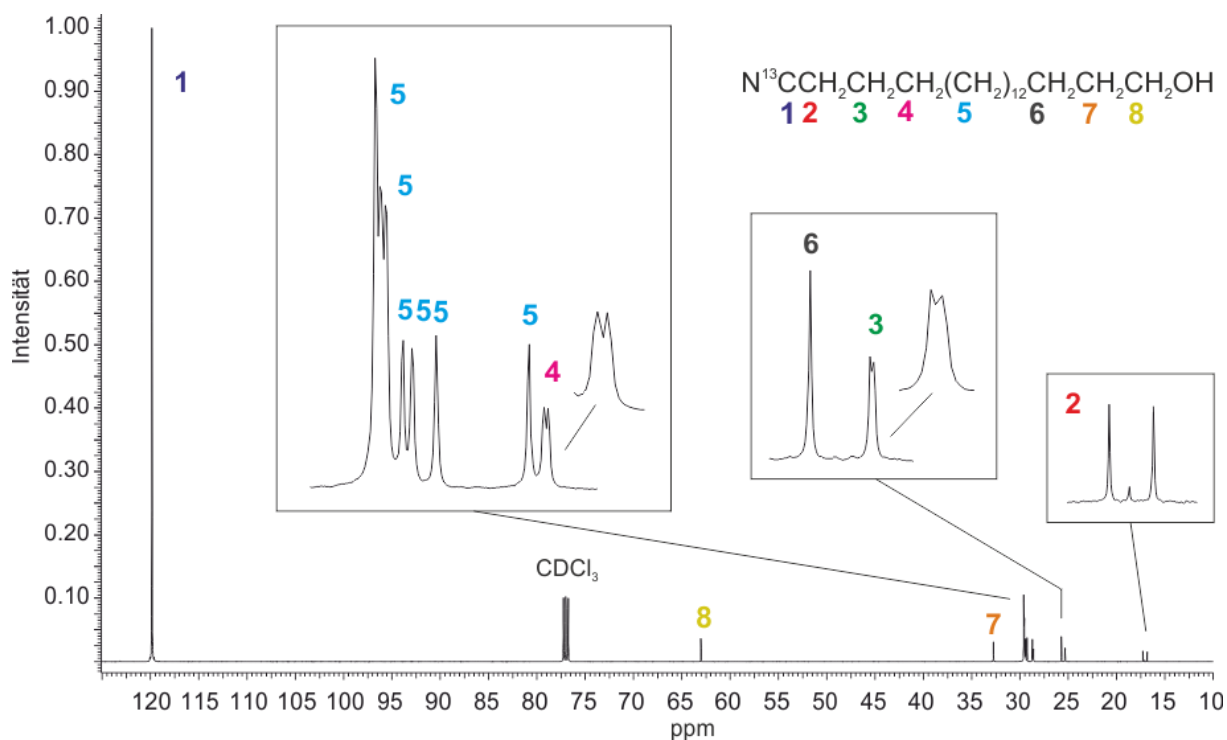


Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[1-^{13}\text{C}_1]18$ -Hydroxyoctadecannitril (**48b**)

Im Spektrum sind keine Verunreinigungen zu erkennen. Dies bestätigt die hohe Reinheit der synthetisierten Verbindungen. Der Peak mit der höchsten Intensität bei 119.84 ppm ist dem Kohlenstoffatom 1 der Nitrilgruppe zuzuordnen. Er bestätigt den erfolgreichen Einbau des Isotops ^{13}C . Das Kohlenstoffatom 2 spaltet aufgrund der Wechselwirkung mit dem Kohlenstoffatom 1 in ein Dublett bei 17.07 ppm auf. Die Kopplungskonstante der $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ über eine Bindung ist erwartungsgemäß groß und umfasst 55.53 Hz. Das Kohlenstoffatom 3 koppelt

über 2 Bindungen mit dem Kohlenstoffkern 1. Die resultierende Aufspaltung in ein Dublett wird bei 25.33 ppm angedeutet. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des Gerätes sowie der geringen Größe der ${}^2J_{13C/C}$ ist das Dublett nicht vollständig aufgelöst. Die zugehörige Kopplungskonstante ${}^2J_{13C/C}$ beträgt 2.41 Hz. Das Kohlenstoffatom 4 wechselwirkt über 3 Bindungen mit dem Kohlenstoffkern 1. Die Resonanz erscheint bei 28.63 ppm als angedeutetes Dublett. Für die zugehörige Kopplungskonstante ${}^3J_{13C/C}$ ergibt sich ein Wert von 3.62 Hz. Dies entspricht den Erwartungen, da die Kopplungskonstante ${}^3J_{13C/C}$ in der Regel etwas größer ausfällt als die Kopplungskonstante ${}^2J_{13C/C}$. Bei den Signalen um 29.40 ppm, die im Spektrum mit der Ziffer 5 gekennzeichnet sind, handelt es sich um die Kohlenstoffkerne im Ketteninneren des Kohlenstoffgrundgerüsts der Verbindung **48b**. Diese sind sich teilweise so ähnlich, dass sie überlagern und nicht mehr als einzelne Signale wahrgenommen werden können. Aus diesem Grund sind anstelle von 11 Peaks, die der Anzahl der Kohlenstoffatome im Ketteninneren entsprechen würden, nur 7 Peaks erkennbar. Das Signal bei 63.02 ppm ist dem terminalen Kohlenstoffatom 8 zugehörig, an welchem sich die Hydroxygruppe befindet. Bei dem Peak bei 32.76 ppm handelt es sich um die Resonanz des Kohlenstoffatoms 7, welches direkt benachbart zum Kohlenstoffatom 8 der Hydroxygruppe vorliegt. Zuletzt kann dem Kohlenstoffatom 6, welches sich in direkter Nachbarschaft zum Kohlenstoffatom 7 befindet, das Signal bei 25.70 ppm zugeordnet werden.

3.2.2.5 Synthese der ${}^{13}\text{C}$ -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren

Als Edukte zur Synthese der ${}^{13}\text{C}$ -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) dienten die vorab dargestellten analogen ω -Hydroxynitrile (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**). Zuvor erfolgte jedoch die Optimierung der Reaktionen anhand der Verwendung von ω -Hydroxynitrilen mit natürlicher Isotopenverteilung (**42a**, **48a**, **58a**, **59a**). Es wurde sich für eine basenvermittelte Verseifung der Nitrile entschieden. Die Reaktion verläuft über die Bildung von Säureamiden als Zwischenstufe, die im Folgeschritt unter der Freisetzung von Ammoniak zu Carbonsäuren umgesetzt wurden.^[118] Zwar verlaufen die sauer- und alkalisch katalysierte Nitrilhydrolyse mechanistisch nahezu identisch^[208], allerdings wurden für die alkalische Umsetzung weniger Nebenreaktionen durch die terminale Hydroxygruppe der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) erwartet. Unter sauren Bedingungen und hohen Temperaturen könnte die ω -Hydroxygruppe Veresterungs- und Veretherungsreaktionen eingehen, die durch die basische Nitrilverseifung ausgeschlossen werden sollten.

Die Umsetzung der ω -Hydroxynitrile **42** und **48** erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Nacsa et al. zur Darstellung von 6-Hydroxyheptansäure.^[209]

Zur Synthese wurden die ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**) in einem Gemisch aus Methanol und Natriumhydroxid-Lösung (5 mol/L) für 18 Stunden auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 7 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

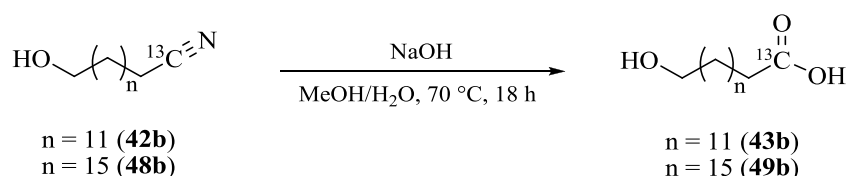


Abbildung 51: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (**43b**, **49b**)

Nacsa et al. gaben für beide Temperaturen eine Reaktionszeit von 5 Stunden an. Unter diesen Bedingungen konnte jedoch keine vollständige Umsetzung der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**) erzielt werden. Die höheren Kettenlängen und die damit einhergehende niedrigere Reaktionsfähigkeit der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**) erforderte eine Erhöhung der Reaktionszeiten auf 18 Stunden. Anhand von IR-Spektren, die von den Rohprodukten (**43**, **49**) aufgenommen wurden, konnte die vollständige Reaktion der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**) zu ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**) unter den angepassten Reaktionszeiten bestätigt werden.

Nach Beendigung der Reaktion extrahierten Nacsa et al. das Rohprodukt mit Essigsäureethylester aus der Reaktionsmischung.^[209] Dies war aufgrund der generell sehr schlechten Löslichkeit der Verbindungen **43** und **49** nicht möglich. Es wurde daher eine wässrige Aufarbeitung durchgeführt, indem das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht wurde, sodass nachfolgend die ausgefallenen Feststoffe abfiltriert werden konnten. Während Nacsa et al. auf eine Reinigung des Rohproduktes verzichteten^[209], wurde sich dazu entschieden, die erhaltenen ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**) durch eine Umkristallisation zu reinigen. Hierzu erwies sich ein Gemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether als geeignet. Zur Abtrennung unlöslicher Verunreinigungen, wurden die Rohprodukte (**43**, **49**) zuvor in Essigsäureethylester gelöst und heiß über eine Fritte filtriert. Um möglichst hohe Ausbeuten der ^{13}C -markierten Verbindungen zu erzielen, wurde während der Durchführung auf eine möglichst vollständige Überführung der Verbindungen geachtet. Aus diesem Grund wurden Glasgeräte häufig mit heißem Lösungsmittel nachgespült.

Zur Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{22} und C_{30} (**60**, **61**) wurde versucht identisch vorzugehen. Analoge Syntheseveruche mit Methanol und Natriumhydroxid-Lösung (5 mol/L) verliefen jedoch erfolglos. Auch eine Durchführung der Reaktion von Beginn an unter Rückfluss sowie eine Erhöhung der Reaktionszeit konnten keine vollständige Umsetzung der ω -Hydroxynitrile (**58**, **59**) zu ω -Hydroxycarbonsäuren (**60**, **61**) erzielen. Die nachfolgende Abbildung zeigt ein IR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes der Reaktion von 22-Hydroxydocosannitril (**58a**) in Methanol und Natriumhydroxid-Lösung (5 mol/L), welches für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurde.

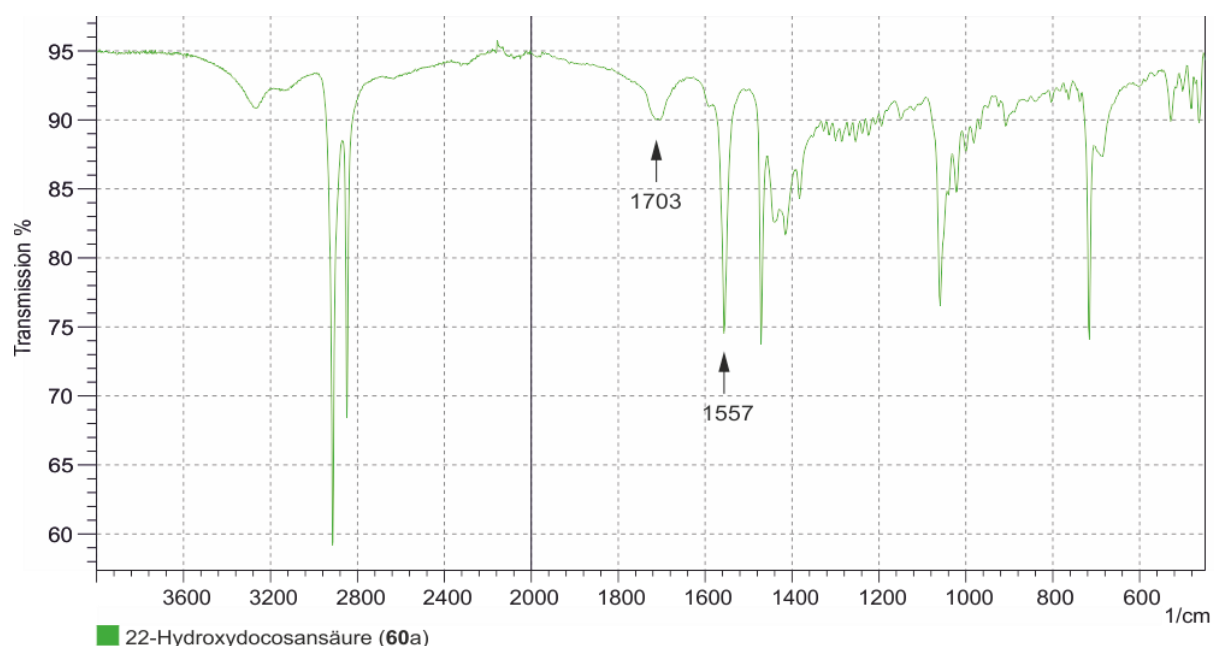


Abbildung 52: IR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (**60a**)

Ein kurzer Blick auf das Spektrum reicht, um zu erkennen, dass die Reaktion zur 22-Hydroxydocosansäure (**60a**) nicht vollständig abgelaufen ist. Zwar ist eine Bande bei 1703 cm^{-1} zu erkennen, die aus der Absorption der C=O-Valenzschwingung einer Carboxygruppe resultieren könnte^[172], jedoch müsste diese weitaus intensiver vorliegen (vgl. S.103, Abb. 53). Weiterhin befindet sich bei 1557 cm^{-1} eine Bande, die nicht dem Spektrum einer ω -Hydroxycarbonsäure zugeordnet werden kann. In diesem Bereich absorbieren N-H-Deformationsschwingungen von Aminen und Amiden.^[172] Letztere entstehen bei der Hydrolyse von Nitrilen als Zwischenstufe.^[208] Für ein Amid wäre jedoch auch eine intensive Absorption der C=O-Valenzschwingung zu erwarten, die im vorliegenden Spektrum nur sehr schwach ausfällt. Letztlich lässt das IR-Spektrum erheblich an der erfolgreichen Umsetzung des ω -Hydroxynitrils (**58a**) zur ω -Hydroxycarbonsäure (**60a**) zweifeln. Aufgrund dessen wurde sich für

eine andere Synthesemethode entschieden. Da diese erfolgreich war, wurde nicht weiter aufgeklärt, was bei der ersten Umsetzung passierte

Für die Darstellung der langkettigen ω -Hydroxycarbonsäuren (**60**, **61**) wurde sich an einer Synthesevorschrift von Coxon et al. zur Herstellung einer Carbonsäure mit 25 C-Atomen orientiert.^[193] Diese Autoren verwendeten eine Lösung aus Natriumhydroxid in Ethanol für die Nitrilverseifung.^[193] Darin lösten sich die ω -Hydroxynitrile (**58**, **59**) deutlich besser als in dem Gemisch aus Methanol und wässriger Natriumhydroxid-Lösung.

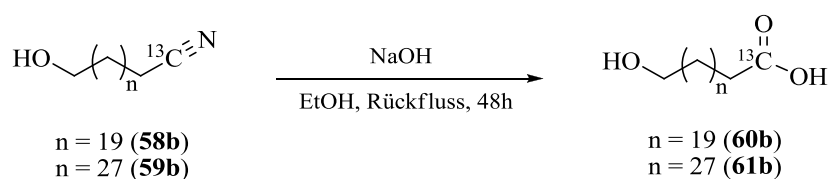


Abbildung 53: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (**60b**, **61b**)

Zunächst wurde die Stoffmengenkonzentration der ethanolischen Natriumhydroxid-Lösung zur Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren (**60**, **61**) von 0,75 mol/L auf 0,90 mol/L erhöht. Die Reaktionszeit von 3 Stunden erwies sich als unzureichend.^[193] Daher wurde die Reaktionsmischung zur Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren **60a** und **60b** für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionszeit für die Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren **61a** und **61b** wurde auf 48 Stunden erhöht. Mithilfe von IR-Spektren, die von den Rohprodukten (**60**, **61**) angefertigt wurden, konnte die vollständige Umsetzung der ω -Hydroxynitrile (**58**, **59**) unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen nachgewiesen werden. Das Verschwinden der Nitrilbande bei 2200 cm^{-1} und das Hinzukommen der intensiven Absorption bei 1700 cm^{-1} , die aus der C=O-Valenzschwingung der Carboxygruppe hervorgeht, bestätigten die erfolgreiche Synthese der Zielverbindungen (**60**, **61**) (vgl. S. 36, S. 103). Von der Extraktion der Rohprodukte aus der Reaktionslösung sowie der nachfolgenden säulenchromatographischen Trennung nach Coxon et al.^[193] wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit der ω -Hydroxycarbonsäuren **60** und **61** abgesehen. Stattdessen erfolgte die Aufarbeitung und Reinigung in Analogie zur entwickelten Vorgehensweise für die ω -Hydroxycarbonsäuren **43** und **49**.

Zusammenfassend lässt sich berichten, dass sich die modifizierten Synthesen zur Darstellung der unmarkierten sowie der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**43**, **49**, **60**, **61**) in hohen Ausbeuten und Reinheiten eignen. Bei den ^{13}C -markierten Zielverbindungen (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) handelt es sich zudem um neue Substanzen,

deren Darstellung noch nicht in der Literatur erwähnt wurde. Die nachfolgende Tabelle zeigt die isolierten Ausbeuten der Synthesen.

Tabelle 15: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxycarbonsäuren (43, 49, 60, 61)

ω -Hydroxycarbonsäure	43 C ₁₄	49 C ₁₈	60 C ₂₂	61 C ₃₀
a (unmarkiert)	86%	88%	89%	90%
b (¹³ C-markiert)	89%	91%	93%	87%

Insgesamt wurden für die ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**, **60**, **61**) sehr gute Ausbeuten zwischen 86% und 93% erzielt. Nacsa et al. erreichten für die Synthese der 6-Hydroxyheptansäure eine quantitative Ausbeute. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass Nacsa et al. auf eine Aufreinigung des bräunlich verfärbten Rohproduktes verzichteten. Coxon et al. gaben an, für die Nitrilhydrolyse nach säulenchromatographischer Reinigung eine Ausbeute von 73% erlangt zu haben.^[193] Die erzielten Ausbeuten der ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**, **60**, **61**) übertreffen diese deutlich.

Nachfolgend sollen die Ausbeuten der ¹³C-angereicherten ω -Hydroxycarbonsäuren (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) über 2 Synthesestufen betrachtet werden, bei denen es sich um die Nitrilsynthese und die Nitrilhydrolyse handelt.

Tabelle 16: Isolierte Ausbeuten der ¹³C-markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (43, 49, 60, 61) über 2 Stufen

ω -Hydroxycarbonsäure	43b C ₁₄	49b C ₁₈	60b C ₂₂	61b C ₃₀
Ausbeute	85%	87%	87%	83%

Die sehr guten Ausbeuten, die ab dem Einsatz des teuren ¹³C-markierten Kaliumcyanids erreicht wurden, liegen zwischen 83% und 87%. Dies bestätigt, dass durch die Entwicklung geeigneter Synthesen eine kostengünstige und effiziente Darstellung der ¹³C-markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) ermöglicht wurde.

Ebenfalls war es wichtig, die ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**, **60**, **61**) in hoher Reinheit darzustellen, um sie für bodenökologische Inkubationen zu verwenden. Zur Überprüfung der Reinheit wurden IR-Spektren, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Weiterhin

wurden die Schmelztemperaturen bestimmt und mit den Literaturwerten abgeglichen.^[210–212] Für die ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) wurden zudem Elementaranalysen zur Bestätigung der Reinheit angefertigt.

Die nachfolgende Abbildung vergleicht die IR-Spektren der unmarkierten und der ^{13}C -markierten 18-Hydroxyoctadecansäure (**60**).

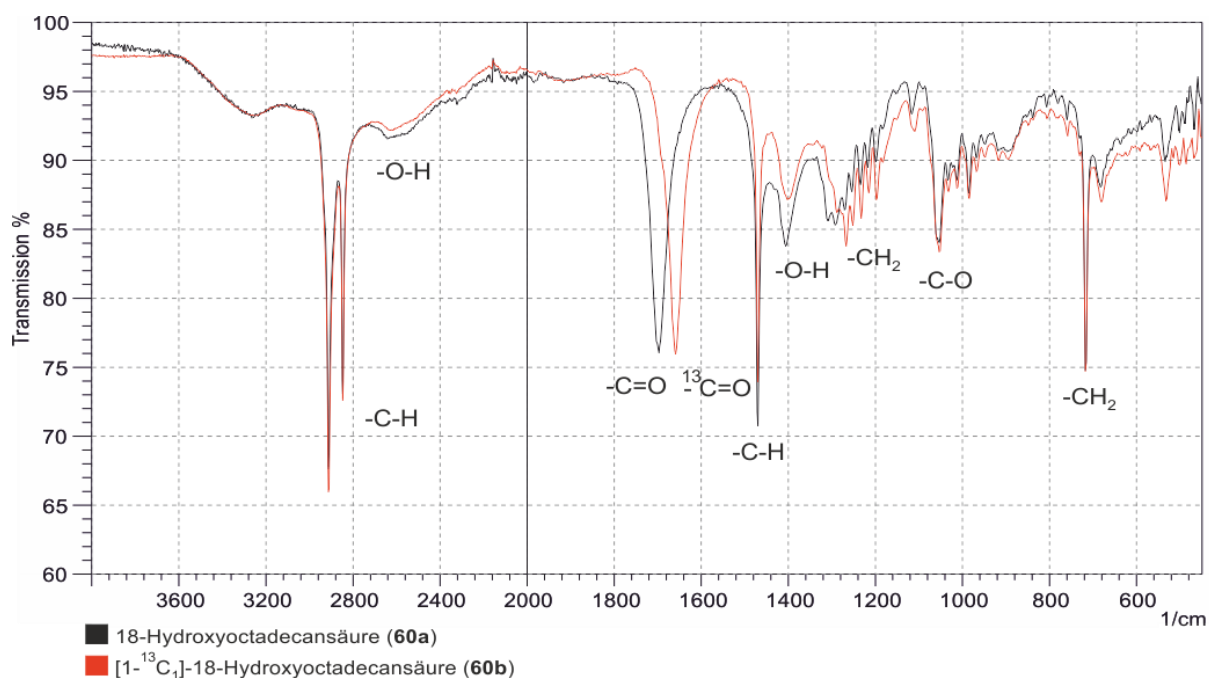


Abbildung 54: IR-Spektren von 18-Hydroxyoctadecansäure (60a) und [1- $^{13}\text{C}_1$]-18-Hydroxyoctadecansäure

Besonders charakteristisch für das IR-Spektrum von Carbonsäuren sind die Banden der C=O-Valenzschwingungen. Die Absorption tritt für die 18-Hydroxyoctadecansäure mit natürlicher Isotopenverteilung (**60a**) bei 1697 cm^{-1} auf. Im Falle der [1- $^{13}\text{C}_1$]-18-Hydroxyoctadecansäure (**60b**) erscheint die Bande bei 1659 cm^{-1} . Durch das schwere ^{13}C verschiebt sich die Absorption der Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen, wodurch die erfolgreiche ^{13}C -Markierung der Carboxylgruppe bestätigt wird. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die IR-Spektren bezüglich der Lage der anderen Banden nicht. Zwischen 3500 cm^{-1} und 2500 cm^{-1} erscheint die breite Bande der O-H-Valenzschwingungen, die charakteristisch für Carbonsäuren ist. Bei den Banden bei 2913 cm^{-1} und 2847 cm^{-1} handelt es sich um C-H-Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppen. Die Bande bei 1470 cm^{-1} ist den C-H-Deformationsschwingungen der Kohlenstoffkette zuzuordnen. Weiterhin absorbieren die O-H-Deformationsschwingungen der Hydroxygruppen bei 1406 cm^{-1} . Bei den Banden um 1250 cm^{-1} handelt es sich um Progressionsbanden. Diese treten bei langkettigen Verbindungen mit

polaren Endgruppen auf und resultieren aus C-H-Deformationsschwingungen. Eine charakteristische Bande von Alkoholen bildet die C-O-Valenzschwingung der Hydroxygruppe, die in den vorliegenden Spektren bei 1053 cm^{-1} auftritt. Die Bande bei 718 cm^{-1} resultiert aus -C-H-Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen des Kohlenstoffgerüsts. Diese CH_2 -rocking-Schwingungen sind charakteristisch für Kohlenstoffketten mit mehreren CH_2 -Gruppen.

3.2.3 Strategien zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (^{13}C -OH)

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand in der Entwicklung von Synthesestrategien zur Herstellung von ω -Hydroxycarbonsäuren, bei denen das terminale Kohlenstoffatom, an welches die Hydroxygruppe gebunden ist, durch den Einbau des Kohlenstoffisotops ^{13}C markiert ist. Es wurden die entsprechenden ω -Hydroxysäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} synthetisiert. Bei den ausgewählten Verbindungen handelt es sich um Beispiele für die allgemeine Anwendbarkeit der Synthesestrategie.

Bei den mehrstufigen Synthesen der ^{13}C -markierten Verbindungen wurde generell versucht, die ^{13}C -Markierung in einem möglichst späten Reaktionsschritt einzubauen, um Verluste der teuren ^{13}C -markierten Komponente durch Aufarbeitungsprozesse möglichst gering zu halten. Für die bereits beschriebenen Strategien zur Markierung der Carboxylgruppen der Dicarbonsäuren und der ω -Hydroxycarbonsäuren gelang es, das ^{13}C -Label erst bei der vorletzten Synthesestufe, der Nitrilsynthese, einzuführen. Demnach durchlief die ^{13}C -Komponente nur noch einen letzten Syntheseschritt vom ^{13}C -markierten Nitril zur ^{13}C -markierten Carbonsäure.

Für die Markierung des Kohlenstoffatoms der Hydroxygruppe war es nicht möglich, das ^{13}C -Label erst bei der vorletzten Synthesestufe einzubauen. Ein Hindernis bei der Entwicklung von geeigneten Markierungsstrategien war vor allem die Tatsache, dass bei den ω -Hydroxycarbonsäuren an einem Ende der Kette eine Carboxylgruppe und am anderen Kettenende eine Hydroxygruppe vorliegt. Die Einführung des ^{13}C -Isotops über ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid zur Markierung des hydroxylierten Kohlenstoffatoms ist daher mit mehr Schritten verbunden als die Markierung der Carboxylgruppe. Um eine primäre Alkoholgruppe zu generieren, müsste das ^{13}C -markierte Nitril zunächst zur ^{13}C -markierten Carbonsäure hydrolysiert und diese anschließend zum ^{13}C -markierten Alkohol reduziert werden. Dabei wird allerdings auch die unmarkierte Carboxylgruppe am anderen Kettenende reduziert, die eigentlich als Bestandteil der ω -Hydroxycarbonsäure bestehen bleiben sollte. Die Markierung des Kohlenstoffatoms der Hydroxygruppe mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid über eine Carbonsäure, die am terminalen Kohlenstoffatom bromiert ist oder über eine Tosylgruppe verfügt, ist daher nicht möglich. Dieser Syntheseweg wäre analog zur Markierungsstrategie der Carboxygruppen der ω -Hydroxycarbonsäuren gewesen, bei der ω -Bromalkohole mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zum ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitril und nachfolgend zur ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäure umgesetzt werden. Die Markierung des hydroxylierten Kohlenstoffatoms erfordert jedoch alternative Synthesewege.

Zuerst wurde der Versuch unternommen, die Markierung am Kohlenstoff der Hydroxygruppe ausgehend von der kommerziell erwerblichen Substanz 8-Chloroctan-1-ol (**P**) vorzunehmen. Das nachfolgende Syntheschema fasst die Reaktionsschritte des Synthesepfades zusammen.

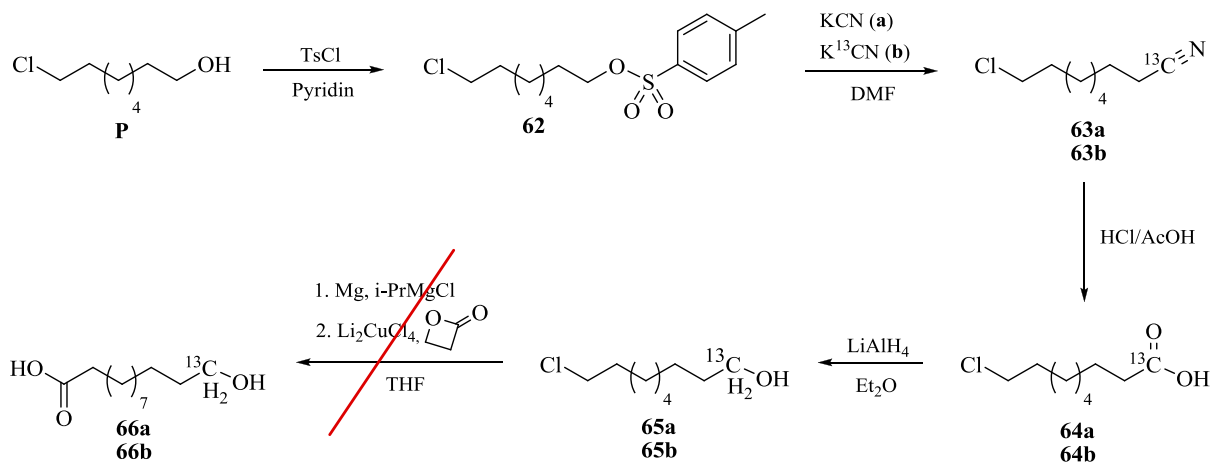


Abbildung 55: Schema zur ^{13}C -Markierung von ω -Hydroxycarbonsäuren am Kohlenstoffatom der Hydroxygruppe

Eingangs wurde die Synthesestrategie mit 8-Chloroctan-1-ol (**P**) als Edukt erprobt, bei dessen Verwendung 12-Hydroxydodecansäure (**66a**) entstehen sollte. Zur Grignard-Reaktion der letzten Synthesestufe wurde lediglich eine einzige Literaturstelle gefunden, die die Synthese von ω -Hydroxycarbonsäuren durch die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit Propiolacton beschreibt.^[212] Bevor die Anschaffung des teuren 10-Chloroctan-1-ols als Edukt zur Herstellung der $[14-^{13}\text{C}]14$ -Hydroxytetradecansäure (**96b**) erfolgte, wurde die Syntheseroute daher zuerst mit dem im Chemikalienbestand bereits vorhandenen 8-Chloroctan-1-ol (**P**) getestet. Wie bei allen entwickelten Syntheseideen erfolgte auch hier die Erprobung und Optimierung der Syntheseschritte mit unmarkierten Verbindungen. Daher wurde zunächst Kaliumcyanid mit natürlicher Isotopenverteilung verwendet. Die unmarkierten Verbindungen sind mit (**a**) und die entsprechenden ^{13}C -markierten Substanzen mit (**b**) gekennzeichnet.

Im ersten Schritt erfolgte die Umsetzung des 8-Chloroctan-1-ols (**P**) mit Tosylchlorid zu 8-Chlor-(4-methylbenzensulfonat)octanol (**62**). Nachfolgend wurde die Tosylgruppe nucleophil durch CN^- substituiert, sodass 9-Chlornonanenitril (**63a**) entstand. Die Verbindung **62** besitzt jedoch ergänzend zur Tosylgruppe an einem Kettenende, ein Chlor-Atom an dem anderen Kettenende, welches ebenfalls nucleophil substituiert werden kann. Bei der nucleophilen Substitutionsreaktion bildet die Tosylgruppe die bessere der beiden Abgangsgruppen. Um die Nebenreaktion zum Dinitril zu minimieren, wurde auf das Erhitzen der Reaktionsmischung verzichtet und die Reaktion stattdessen bei Raumtemperatur durchgeführt. Zudem

erfolgte die Zugabe des Kaliumcyanids portionsweise. Da jedoch trotzdem geringe Mengen des Nebenprodukts entstanden, fiel die Ausbeute an reinem Produkt (**63a**) deutlich niedriger aus als bei der Umsetzung der ω -Bromalkohole (**41**, **47**, **56**, **57**) zu ω -Hydroxynitrilen (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**), bei denen nur eine Abgangsgruppe, das Brom, substituiert werden konnte. So betrug die Ausbeute an 9-Chlornonannitril (**63a**) 74%, während die Ausbeuten für die ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile (**42b**, **48b**, **58b**, **59b**) bei 94 und 95% lagen. Im nachfolgenden Reaktionsschritt erfolgte die Hydrolyse des 9-Chlornonannitrils (**63a**) zur 9-Chlornonansäure (**64a**). Dafür wurde ein Gemisch aus konzentrierter Salz- und Essigsäure verwendet. Anschließend wurde die Carboxylgruppe mittels Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Diethylether zur Hydroxygruppe reduziert, sodass 9-Chlornonan-1-ol (**65a**) als Produkt entstand. Der letzte Reaktionsschritt bestand in der Synthese der 12-Hydroxydodecansäure (**66a**) über eine Grignard-Reaktion. Dazu wurde die Herstellung des Grignard-Reagenzes $\text{ClMgO}(\text{CH}_2)_2\text{MgCl}$ aus 9-Chlornonan-1-ol (**65a**) durch die Verwendung von Isopropylmagnesiumchlorid angestrebt. Das Grignard-Reagenz sollte laut Literatur unter Ringspaltung des Propiolactons zu 12-Hydroxydodecansäure (**66a**) reagieren. Dabei wurde Dilithiumtetrachlorocuprat als Katalysator verwendet. Da der Alkoxid-Teil des Grignard-Reagenzes keine Reaktion mit dem Propiolacton eingeht und der halogenierte Teil lediglich mit dem β -Kohlenstoffatom des Propiolactons reagiert, sollte die Reaktion zudem stereoselektiv verlaufen. Die Verwendung von $[1-^{13}\text{C}_1]$ 9-Chlornonan-1-ol (**65b**) hätte demnach zur Entstehung von $[12-^{13}\text{C}_1]$ 12-Hydroxydodecansäure geführt (**66b**). Da die Reaktion jedoch zunächst mit unmarkierten Verbindungen getestet wurde und auch nach mehreren Versuchen keine ω -Hydroxycarbonsäure als Produkt nachgewiesen werden konnte, wurde die vorgestellte Synthesestrategie verworfen. Zudem hätte die ^{13}C -Markierung der längerkettigen ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} (**98b** - **100b**) die Synthese der als Ausgangsstoffe benötigten ω -Chloralkan-1-ole erfordert, da diese nicht kommerziell erhältlich sind. Somit wäre der Syntheseaufwand um 2 weitere Stufen erhöht worden, insofern eine Synthese der ω -Chloralkan-1-ole über die Umsetzung entsprechender Dicarbonsäuren zu α,ω -Diolen und anschließender Monochlorierung der α,ω -Diole mit Thionylchlorid angestrebt worden wäre.

Es bestand daher die Notwendigkeit der Entwicklung einer geeigneten Syntheseroute zur Markierung der ω -Hydroxycarbonsäuren mit ^{13}C am terminalen hydroxylierten Kohlenstoffatom. Im weiteren Vorgehen wurde sich für einen Syntheseweg ausgehend von langkettigen ω -Bromalk-1-enen entschieden.

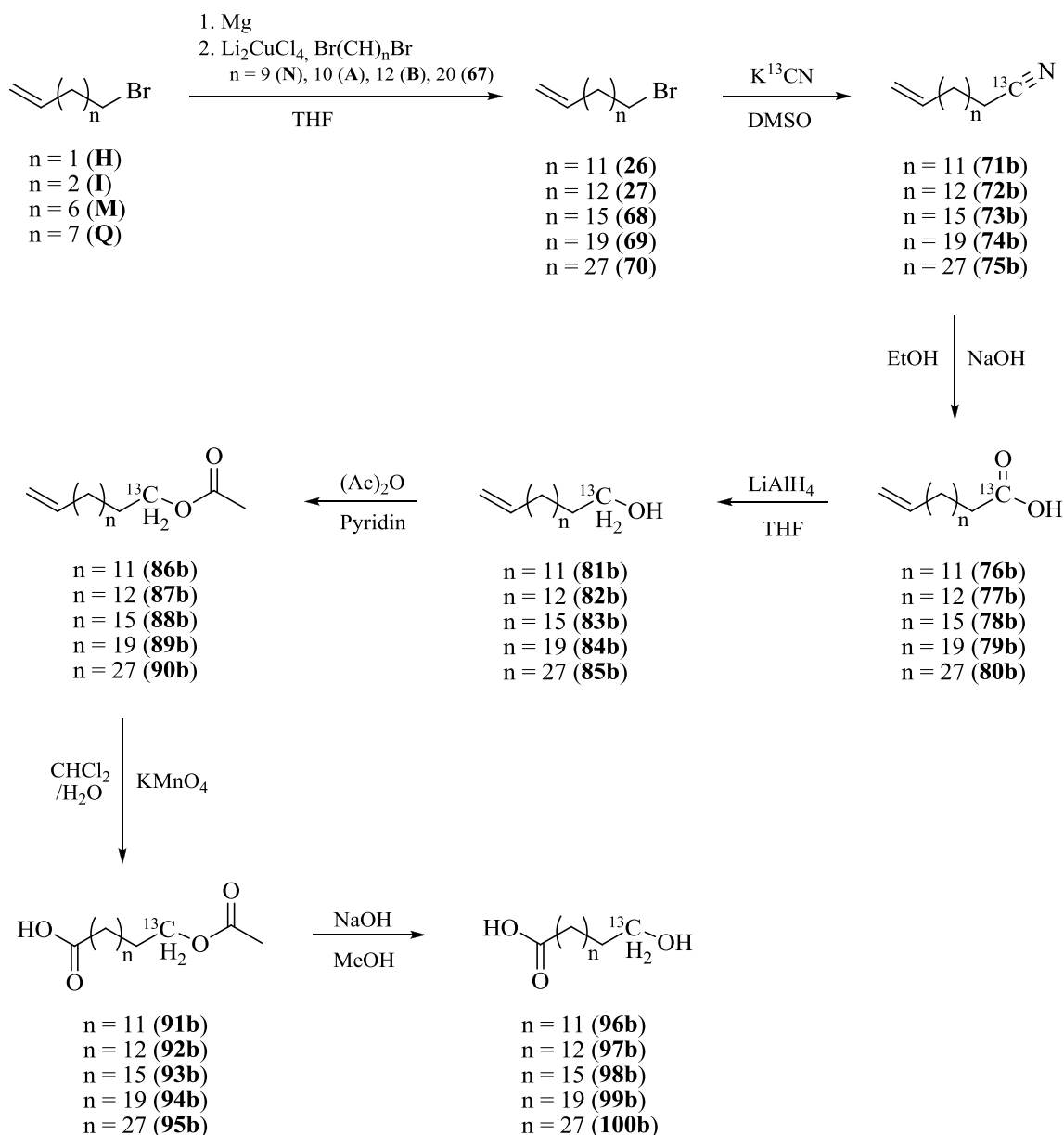


Abbildung 56: Schema zur ^{13}C -Markierung der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} am hydroxylierten Kohlenstoffatom

Da die benötigten Kettenlängen entweder gar nicht oder nur zu sehr hohen Preisen kommerziell erhältlich sind, erfolgte zunächst die Synthese der ω -Bromalk-1-ene (**26**, **27**, **68** - **70**) über Grignard-mono-Kupplungen. Die ω -Bromalk-1-ene **26** und **27** wurden bereits für die ^{13}C -Markierung der Dicarbonsäuren **41b** und **42b** hergestellt. Dafür wurde eine Synthesevorschrift entwickelt, die ebenfalls für die Herstellung der ω -Bromalk-1-ene (**68** - **70**) verwendet werden konnte. Durch die Mono-Kupplung der ω -Bromalkene (**M**, **Q**) mit den α,ω -Dibromalkanen (**B**, **N**, **67**) wurden die langkettigen ω -Bromalkene mit den Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} (**68** - **70**) als Produkte erhalten. Von den für die Synthesen benötigten Edukten konnte lediglich das zur Herstellung des 30-Bromtriacont-1-ens (**70**) benötigte 1,20-Dibrom-

eicosan (**67**) nicht kommerziell erworben werden. Dieses wurde folglich synthetisiert, indem Eicosandisäure (**F**) zu Eicosan-1,20-diol (**8**) reduziert und anschließend mittels einem Gemisch aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure sowie Essigsäureanhydrid bromiert wurde. Die Herstellung des 1,20-Dibromeicosans (**67**) erfolgte demnach analog zur Synthese des 1,14-Dibromtetradecans (**44**).

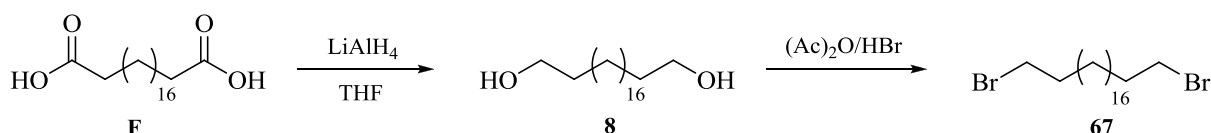


Abbildung 57: Schema zur Synthese von 1,20-Dibromeicosan

Zur Einführung des ^{13}C -Isotops wurden die synthetisierten ω -Bromalkene (**26**, **27**, **68** - **70**) einer nucleophilen Substitution mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid unterzogen, wobei das Bromatom durch $^{13}\text{CN}^-$ substituiert wurde. Dabei wurde das Kohlenstoffgrundgerüst um ein Kohlenstoffatom verlängert, wodurch die Kohlenstoffanzahl der Zielkettenlänge zunächst um ein Kohlenstoffatom überschritten wurde. Die als Produkte entstandenen ^{13}C -markierten ω -Alkenylnitrile (**71b** - **75b**) wurden im nächsten Schritt unter Verwendung von Natriumhydroxid in Ethanol zu ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren (**76b** - **80b**) hydrolysiert. Anschließend erfolgte die Reduktion der ω -Alkenylsäuren (**76b** - **80b**) mithilfe von Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether. Bevor die Doppelbindungen der ^{13}C -markierten ω -Alkenylalkohole (**81b** - **85b**) zu Carboxylgruppen oxidiert wurden, war es notwendig die Hydroxygruppe vor Oxidationsprozessen zu schützen. Daher wurde durch die Verwendung von Essigsäureanhydrid in Pyridin eine Acetylgruppe als Schutzgruppe an die Hydroxygruppe angebracht. Nachfolgend wurden die terminalen Doppelbindungen der ^{13}C -markierten ω -Alkenylacetate (**86b** - **90b**) mit Kaliumpermanganat im sauren Milieu oxidiert, sodass ^{13}C -markierte ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) entstanden. Da bei der Oxidation als weiteres Produkt Ameisensäure entstand, wurde die Kohlenstoffkette der ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) um ein Kohlenstoffatom verkürzt, sodass die Kettenlänge des Kohlenstoffgrundgerüsts nun der angestrebten Zielkettenlänge entsprach. Zuletzt erfolgte die Abspaltung der Acetyl-Schutzgruppe. Zur Freisetzung der Hydroxygruppe wurden die ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) bei Raumtemperatur in einer Lösung aus Natriumhydroxid in Methanol gerührt. Als Produkte entstanden ω -Hydroxycarbonsäuren, die am endständigen Kohlenstoffatom, an dem sich die Hydroxygruppe befindet, durch den Einbau des Kohlenstoffisotops ^{13}C markiert waren (**96b** - **100b**).

3.2.3.1 Synthese der α,ω -Dibromalkane

Die Synthese der α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{14} und C_{20} (**44**, **67**) erfolgte ausgehend von den α,ω -Diolen entsprechender Kettenlängen (**5**, **8**). Zunächst wurde versucht, die Bromierung in konzentrierter Bromwasserstoffsäure und Wasser durchzuführen. Geringe Mengen Schwefelsäure dienten dabei als Katalysator.^[213] Weiterhin wurden Bromierungsversuche mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure und konzentrierter Essigsäure unternommen.^[214] Zwar handelt es sich bei Hydroxygruppen generell um schlechte Abgangsgruppen, jedoch sollten diese durch die Säuren protoniert und somit in bessere Austrittsgruppen überführt werden. Da nucleophile Substitutionen dieser Art in der Regel langsam ablaufen, wurden die Reaktionen unter Rückfluss durchgeführt. Es zeigte sich jedoch, dass die α,ω -Dibromalkane (**44**, **67**) mit den beschriebenen Syntheseansätzen sogar nach langen Reaktionszeiten von bis zu 48 Stunden nur in geringen Ausbeuten von weniger als 50% erhalten werden konnten. GC/MS-Messungen, die von den erhaltenen Rohprodukten angefertigt wurden, bestätigten das Vorhandensein großer Mengen nicht umgesetzter α,ω -Dirole (**5**, **8**). Es wurde daher versucht, die Bromierung mit Phosphortribromid in Dichlormethan durchzuführen.^[215] Durch die Reaktion der Hydroxygruppen mit dem Phosphortribromid sollten diese in Dibromphosphitgruppen überführt werden. Da es sich dabei um gute Abgangsgruppen handelt, können sie leicht durch Bromidionen substituiert werden.^[171] Die auf diese Weise erzielten Ausbeuten lagen jedoch trotz Erhöhung der Reaktionszeit von 3 auf 24 Stunden ebenfalls unter 50%. Ein möglicher Grund könnte die schlechte Löslichkeit der Dirole (**5**, **8**) im Lösungsmittel Dichlormethan sein.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung der α,ω -Dibromalkane (**44**, **67**) bestand in der Verwendung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Auf diese Weise gelang eine vollständige Umsetzung der reaktionsträgen α,ω -Dirole (**5**, **8**) zu den entsprechenden α,ω -Dibromalkanen (**44**, **67**). Durch das Essigsäureanhydrid wurden die Hydroxygruppen zunächst verestert, sodass anschließend eine Substitution der Estergruppen durch Bromidionen stattfinden konnte. Die Darstellungen erfolgen in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Curvey et al. zur Bromierung von Hexadecan-1,16-diol.^[216]

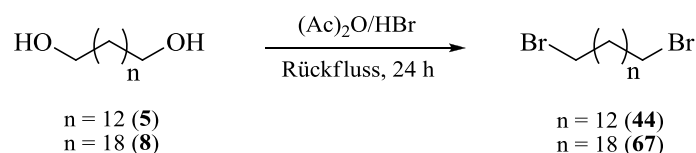


Abbildung 58: Schema zur Darstellung von α,ω -Dibromalkanen (**44**, **67**)

Zur Synthese wurden die α,ω -Dibromalkane (**44**, **67**) in einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und konzentrierter Bromwasserstoffsäure für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Rohprodukt **44** mittels Diethylether aus der Reaktionslösung extrahiert. Im Falle des α,ω -Dibromalkans **67** erwies sich eine Extraktion des Rohprodukts aus der Reaktionsmischung aufgrund der schlechten Löslichkeit als ungeeignet. Stattdessen wurde die Reaktionsmischung mit demineralisiertem Wasser versetzt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Währenddessen Curvey et al. das Rohprodukt ohne weitere Reinigung verwendeten, wurde sich dazu entschieden, die bräunlich verfärbten Rohprodukte **44** und **67** säulenchromatographisch an Kieselgel zu reinigen. Mit Petrolether als Laufmittel gelang die Abtrennung der farblichen Begleitstoffe, sodass die Verbindungen (**44**, **67**) anschließend als weiße kristalline Feststoffe erhalten wurden.

Anhand der beschriebenen Synthese gelang die Darstellung der α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{14} und C_{20} (**44**, **67**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. Für das 1,14-Dibromtetradecan (**44**) betrug die Ausbeute 97%. Die Ausbeute für das 1,20-Dibromeicosan (**67**) umfasste 91%. Diese Werte entsprechen ungefähr der Literatursausbeute von 95%, wobei Curvey et al. bei ihrer Synthese ohne säulenchromatographische Reinigung voringen.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen bestimmt. Diese zeigten keine Abweichung zu den Literaturwerten.^[217]

3.2.3.2 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylnitrile

Als Ausgangsverbindungen für die Synthese der unmarkierten sowie ^{13}C -angereicherten ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) dienten die ω -Bromalkene (**26**, **27**, **68** - **70**) entsprechender Kettenlängen. Die Optimierung der Synthesen erfolgte auch hier zunächst mit Kaliumcyanid mit natürlicher Isotopenverteilung. Aufgrund der positiven Erfahrungen bei den Dintril- und ω -Hydroxynitrilsynthesen (**34** - **36**, **42**, **48**, **58**, **59**) wurde sich für eine Synthese mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel entschieden. Zudem bestätigte eine Synthesevorschrift von Rosillo et al. zur Darstellung von Oct-7-ennitril die Eignung von ω -Bromalkenen als Edukte für nucleophile Substitutionen mit Kaliumcyanid.^[218]

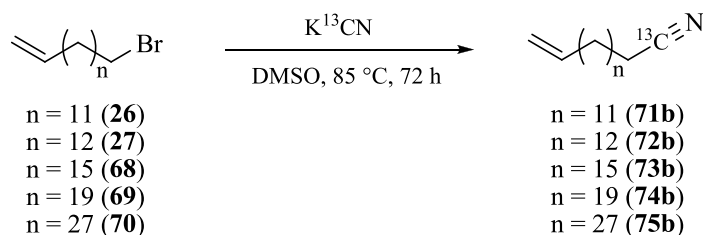


Abbildung 59: Schema zur Darstellung von ^{13}C -markierten ω -Alkenylnitrilen (**71 - 75**)

Um eine möglichst kostengünstige Synthese zu gestalten, wurde die Stoffmenge des eingesetzten Kaliumcyanids auf ein nahezu äquimolares Stoffmengenverhältnis reduziert. Schließlich wurde das teure Kaliumcyanid im 1,05-fachen molaren Überschuss zu den ω -Bromalkenen (**26**, **27**, **68 - 70**) eingesetzt. Dies erforderte ebenfalls eine Anpassung der Reaktionszeit von 15 Stunden.^[218] In Analogie zur Synthese der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) erfolgte eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 72 Stunden bei 85 °C. GC/MS-Messungen bestätigten die vollständige Umsetzung der ω -Bromalkene (**26**, **27**, **68**, **69**) zu den entsprechenden ω -Alkenylnitrilen (**71 - 74**) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Die Reaktionskontrolle für die langkettige Verbindung **75** erfolgte mittels kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen, da diese sich nicht in die Gasphase überführen ließ. Zur Extraktion der Rohprodukte (**71 - 75**) aus den Reaktionsmischungen erwies sich Essigsäureethylester als geeignet. Während Rosillo et al. von einer weiteren Aufreinigung des Oct-7-ennitril nach der Extraktion absahen^[218], wurde sich dazu entschieden, die Verbindungen (**71 - 75**) mittels Säulenchromatographie an Kieselgel zu reinigen. Angefertigte Dünnschichtchromatogramme der Rohprodukte zeigten einen Substanzfleck, der auf eine schwache Verunreinigung hinwies. Um eine optimale Trennung zu erhalten, wurde das Laufmittelgemisch so eingestellt, dass sich der Substanzfleck der Verunreinigung an der Laufmittelfront und der Substanzfleck des Produktes in der oberen Hälfte des Dünnschichtchromatogrammes befand, sodass der R_F -Wert ungefähr 0,7 betrug. Dies entsprach einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether in einem Verhältnis von circa 1:1. Wobei es sich bei der Verunreinigung handelte, konnte nicht aufgeklärt werden, da diese im Gaschromatogramm der GC/MS-Spektren der Rohprodukte nicht erkennbar war.

Eine säulenchromatographische Aufreinigung für das Hentriacont-30-ennitril (**75**) konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht erfolgen. Zur Reinigung erwies sich stattdessen eine Umkristallisation aus Petrolether als geeignet.

Die beschriebene Vorgehensweise ermöglicht die Darstellung der unmarkierten (**a**) sowie der ^{13}C -markierten (**b**) ω -Alkenylnitrile der Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} und C_{31} (**71 - 75**) in

hohen Ausbeuten und Reinheiten. Zudem gelang neben der erstmaligen Synthese der ^{13}C -angereicherten ω -Alkenylnitrile (**71b** - **75b**) die Darstellung der bisher ebenso literaturunbekannten ω -Alkenylnitrile natürlicher Isotopenverteilung mit den Kettenlängen C_{15} , C_{23} und C_{31} (**71a**, **74a**, **75a**). Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten für die Synthese der ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) zusammen.

Tabelle 17: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylnitrile (71 - 75)

ω -Alkenylnitrile	71 C_{15}	72 C_{16}	73 C_{19}	74 C_{23}	75 C_{31}
A (unmarkiert)	91%	90%	89%	92%	84%
B (^{13}C -markiert)	88%	86%	91%	95%	89%

Für alle ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) wurden sehr gute Ausbeuten zwischen 84% und 95% erzielt. Die zugrunde liegende Literatursausbeute von Rosillo et al. für Oct-7-enitril umfasste 94%. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass keine Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte. Im Falle der ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) wurde neben einer guten Ausbeute auch auf eine hohe Reinheit Wert gelegt. Die Zielverbindungen der Syntheseroute, Hydroxycarbonsäuren mit ^{13}C -Markierung am Kohlenstoffatom der terminalen Hydroxygruppe (**96b** - **100b**) sollen nämlich anhand von Inkubationsexperimenten zur Aufklärung von Lipidkreisläufen beitragen. Dies erfordert eine hohe Stoffreinheit.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden die dargestellten ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Untersuchungen unterzogen. Für die Verbindungen **71**, **72**, **73** und **74** konnte die Stoffreinheit zudem mittels GC/MS-Messungen bestätigt werden. Zur weiteren Charakterisierung wurden von den Feststoffen (**73** - **75**) die Schmelztemperaturen bestimmt. Die bisher noch nicht in der Literatur erwähnte Synthese der ω -Alkenylnitrile (**71a**, **74a**, **75a**, **71b** - **75b**), wurde zudem durch Elementaranalysen belegt. Diese entsprachen den berechneten Werten (siehe Kapitel 5).

3.2.3.3 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren

Die Darstellung der ω -Alkenylsäuren mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} und C_{31} (**76** - **80**) erfolgte durch die Hydrolyse der zuvor dargestellten ω -Alkenylnitrile entsprechender Kettenlängen (**71** - **75**). Bevor die Herstellung der ^{13}C -Verbindungen erfolgte, wurde die Synthese durch die Verwendung der ω -Alkenylnitrile natürlicher Isotopenverteilung (**71a** - **75a**) als Edukte optimiert. Weiterhin wurde sich aufgrund der guten Ergebnisse, die bei der Verseifung der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) erzielt wurden, dazu entschieden, für die Hydrolyse der ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) ebenfalls ethanolische Natriumhydroxid-Lösung zu verwenden.

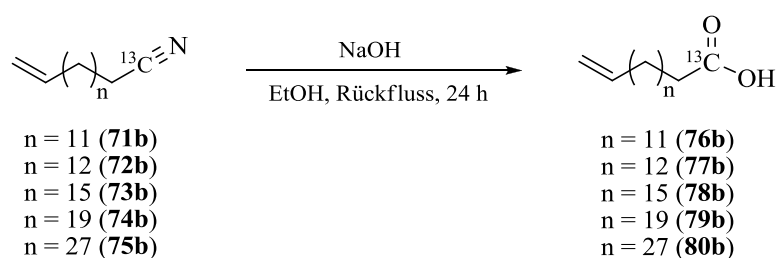


Abbildung 60: Schema zur Darstellung von ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren (**76b** - **80b**)

Die Reaktionsbedingungen wurden in Analogie zur Hydrolyse der ω -Hydroxynitrile (**42**, **48**, **58**, **59**) gewählt. So erfolgte die Synthese der ω -Alkenylsäuren (**76** - **80**), indem die ω -Alkenylnitrile (**71** - **75**) in ethanolischer Natriumhydroxid-Lösung (1 mol/L) für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurden. Im Falle der langkettigen Verbindungen (**73** - **75**) wurde die Reaktionszeit auf 48 Stunden erhöht. Zur Kontrolle der Reaktion wurden GC/MS-Messungen von den Rohprodukten (**76** - **79**) angefertigt. Diese bestätigten die erfolgreiche Umsetzung der ω -Alkenylnitrile (**73** - **75**) zu den gewünschten ω -Alkenylsäuren (**76** - **79**) unter den gegebenen Bedingungen. Die Reaktionskontrolle für die Verbindung **80** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Da sich die ^1H -NMR-Spektren des Eduktes (**75**) und des Produktes (**80**) sehr ähneln, eignete sich hierzu lediglich die ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Im ^{13}C -Spektrum konnte durch das Verschwinden des Nitrilpeaks bei 120 ppm und das Hinzukommen des Carboxylpeaks bei 180 ppm die vollständige Hydrolyse des ω -Alkenylnitrils (**75**) nachgewiesen werden. Für die ^{13}C -markierte Verbindung (**80b**) reichten aufgrund der ^{13}C -Anreicherung an der funktionellen Gruppe (Nitril- bzw. Carboxylgruppe) und die dadurch bedingte höhere Intensität der entsprechenden Peaks wenige Scans zur Reaktionskontrolle aus.

Da die ω -Alkenylsäuren (**76** - **80**) generell eine viel bessere Löslichkeit aufwiesen als die dargestellten Dicarbonsäuren (**3**, **4**, **20** - **24**, **37** - **39**) und die ω -Hydroxycarbonsäuren (**43**, **49**,

60, 61), konnten die kurzkettigen ω -Alkenylsäuren **76** und **77** nach Beendigung der Reaktion aus der Reaktionslösung extrahiert werden. Hierzu erwies sich Essigsäureethylester als geeignet. Zuvor wurde die Reaktionslösung jedoch mit demineralisiertem Wasser versetzt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, um die Carboxylgruppe zu protonieren. Im Falle der langkettigen ω -Alkenylsäuren (**78** - **80**) wurde auf eine Extraktion verzichtet und die ausgefallenen Feststoffe direkt aus der angesäuerten Reaktionslösung abfiltriert. Alle erhaltenen Rohprodukte (**76** - **80**) wiesen gelbliche bis rötliche Verfärbungen auf. Hierbei handelte es sich vermutlich um farbige Begleitstoffe, die aus der Oxidation von Natriumethanolat der Reaktionslösung zu Ethanal resultierten. Das entstandene Aldehyd kann im vorherrschenden stark alkalischen Milieu über Aldolkondensationen mit sich selbst reagieren. Polykondensationen führen schließlich zu farbigen Verbindungen.^[118,208] Diese galt es bei der Reinigung der Rohprodukte (**75** - **80**) erfolgreich abzutrennen. Für die kurzkettigen ω -Alkenylsäuren **76** und **77** erwies sich eine säulenchromatographische Reinigung mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether im Verhältnis 1:2 als geeignet. Die langkettigen ω -Alkenylsäuren **78, 79** und **80** konnten durch eine Umkristallisation gereinigt werden, indem sie aus einem Gemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether kristallisiert wurden.

Abschließend ermöglichten die entwickelten Synthesen die Darstellung der ω -Alkenylsäuren, sowohl in unmarkierter (**a**) als auch in ^{13}C -markierter Form (**b**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. Mit der erfolgreichen Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren **75b** bis **80b** gelang zudem eine erstmalige Darstellung dieser Verbindungen. Die folgende Tabelle zeigt die isolierten Ausbeuten, die für die durchgeführten Synthesen erhalten wurden.

Tabelle 18: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylsäuren (76 - 80)

ω -Alkenylsäure	76 C ₁₅	77 C ₁₆	78 C ₁₉	79 C ₂₃	80 C ₃₁
A (unmarkiert)	93%	90%	90%	93%	84%
B (^{13}C -markiert)	96%	94%	93%	91%	93%

Mit Ausnahme der Verbindung **80a** konnten für alle ω -Alkenylsäuren sehr gute Ausbeuten zwischen 90% und 96% erhalten werden. Die ω -Alkenylsäuren **80a** und **80b** wurden im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit synthetisiert. Es fällt auf, dass die Ausbeute der Verbindung **80a** mit einem Abstand von 6% die niedrigste Ausbeute darstellt. Ein möglicher Grund könnte sein, dass zur Umkristallisation der Hentriacont-30-ensäure zu viel Lösungsmittel

verwendet wurde, sodass das Produkt nicht vollständig ausfiel. Dies konnte nicht überprüft werden, da die Mutterlauge zeitnah nach der Abtrennung der Kristalle entsorgt wurde. Es kann jedoch angenommen werden, dass die Abweichung durch Verluste bei der Aufarbeitung hervorgeht, da die Ausbeute der analogen ^{13}C -Verbindung **80b** die Ausbeute der Verbindung **80a** um 9% überstieg.

Die Überprüfung der Stoffreinheit erfolgte anhand von IR-Spektren sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Weiterhin konnten von den kurzkettigen ω -Alkenylsäuren **76** und **77** GC/MS-Messungen angefertigt werden. Zudem wurden die Schmelztemperaturen aller synthetisierten Verbindungen (**76** - **80**) bestimmt. Insofern vorhanden, entsprachen diese den Literaturangaben.^[219,220] Die erfolgreiche Darstellung der ^{13}C -markierten ω -Alkenylsäuren (**76b** - **80b**), die bisher noch literaturunbekannt sind, wurde ergänzend durch Elementaranalysen bestätigt.

3.2.3.4 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylalkohole

Ausgangspunkt für die Synthese der ω -Alkenylalkohole mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} und C_{31} (**81** - **85**) waren die zuvor synthetisierten ω -Alkenylsäuren analoger Kettenlängen (**76** - **80**). Dabei erfolgte zunächst die Optimierung der Reaktion mit den unangereicherten ω -Alkenylalkoholen (**76a** - **80a**). Zur Reduktion der Carboxylgruppen wurde sich für die Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid entschieden, da dieses Reduktionsmittel bereits bei der vorangegangenen Darstellung von α,ω -Diolen (**5** - **9**) aus Dicarbonsäuren (**C** - **G**) gute Ergebnisse lieferte. Zudem nimmt das Lithiumaluminiumhydrid keine Hydrierung von isolierten elektronenreichen Doppelbindungen vor, sodass die endständige Doppelbindung der ω -Alkenylalkohole (**81** - **85**) bestehen bleibt.^[221]

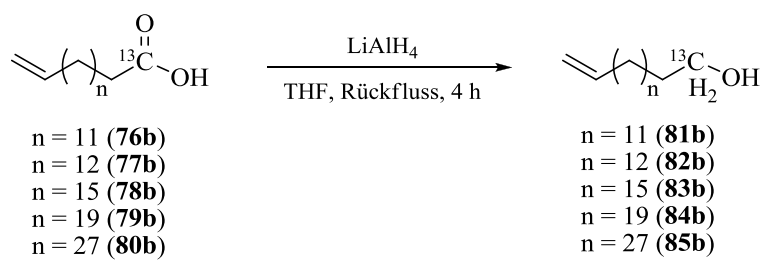


Abbildung 61: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Alkenylalkohole (**81b** – **85b**)

Die Reaktionsbedingungen wurden in Analogie zur Synthese der α,ω -Diole (**5** - **9**) ausgewählt. So wurde zunächst das Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran suspendiert, bevor bei 0 °C die Zugabe einer Lösung der ω -Alkenylsäuren (**75** - **80**) in absolutem Tetrahydrofuran erfolgte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Mittels IR-Spektren konnte bestätigt werden, dass die Reaktionsbedingungen geeignet waren, um sowohl die kurzkettigen als auch die langkettigen ω -Alkenylsäuren (**75** - **80**) zu reduzieren. Die vollständige Umsetzung zu ω -Alkenylalkoholen (**80** - **85**) wurde durch das Verschwinden der für Carbonsäuren charakteristischen C=O-Valenzschwingungsbande um 1700 cm⁻¹ sowie dem Erscheinen einer breiten Bande für die O-H-Valenzschwingung der Hydroxygruppen um 3300 cm⁻¹ erwiesen.

Zum Vernichten des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids wurde die Reaktionsmischung nach Beendigung der Reaktion tropfenweise mit demineralisiertem Wasser versetzt. Dabei entstanden neben elementarem Wasserstoff auch Lithiumhydroxid und wasserunlösliches Aluminiumhydroxid. Letzteres konnte durch Ansäuern der Suspension mit halbkonzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht werden. Da die entstandenen ω -Alkenylalkohole (**80** - **85**) über eine deutlich größere Löslichkeit als die α,ω -Diole (**5** - **9**) mit 2 Hydroxygruppen verfügten, konnten die Rohprodukte (**80** - **84**) durch eine Extraktion mit Diethylether aus der wässrigen Phase isoliert werden. Lediglich im Falle des langkettigen Hentriacont-30-en-1-ols (**85**) war das Lösungsvermögen in Diethylether unzureichend, sodass eine wässrige Aufarbeitung durchgeführt wurde. Hierzu wurde der Feststoff (**85**) direkt aus der angesäuerten Suspension abfiltriert.

Zur Reinigung der Rohprodukte **80** bis **84** wurde sich für eine Säulenchromatographie an Kieselgel entschieden. Für die kurzkettigen ω -Alkenylalkohole **80** und **81** erwies sich ein Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether im Verhältnis 1:5 als geeignet. Die säulenchromatographische Reinigung der langketterigen ω -Alkenylalkohole **82** und **83** bedurfte hingegen eines Laufmittelgemisches mit höherer Elutionskraft. Es wurde daher eine Mischung aus Diethylether und Petrolether im Verhältnis 1:1 als mobile Phase verwendet.

Das sehr langkettige Hentriacont-30-en-1-ol (**85**) erwies sich aufgrund der generell schlechten Löslichkeit als gänzlich ungeeignet für eine Säulenchromatographie. Zur Reinigung des Rohproduktes **85** erfolgte daher eine Kristallisation aus einem Gemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester.

Durch die beschriebene Vorgehensweise inklusive der produktspezifischen Aufarbeitungs- und Reinigungsmethoden gelang die Darstellung der ω -Alkenylalkohole mit natürlicher Iso-

topenverteilung (**81a** - **85a**) sowie der ^{13}C -angereicherten ω -Alkenylalkohole (**81b** - **85b**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. Ergänzend zu den bisher noch nicht in der Literatur erwähnten ^{13}C -markierten ω -Alkenylalkoholen (**81b** - **85b**) konnte auf diesem Weg erstmalig die Verbindung Hentriacont-30-en-1-ol (**85a**) erfolgreich dargestellt werden. Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten der durchgeführten Synthesen zusammen.

Tabelle 19: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylalkohole (**81** - **85**)

ω -Alkenylalkohole	81 C ₁₅	82 C ₁₆	83 C ₁₉	84 C ₂₃	85 C ₃₁
a (unmarkiert)	93%	94%	95%	92%	84%
b (^{13}C -markiert)	90%	92%	96%	94%	92%

Mit Ausnahme der Verbindung **85a** wurden für alle ω -Alkenylalkohole (**81** - **84**, **85b**) sehr gute Ausbeuten zwischen 90% und 96% erzielt. Dies bestätigt die Effizienz des entwickelten Synthesevorgehens zur Darstellung der ω -Alkenylalkohole. Die Synthese der Verbindungen **85a** und **85b** erfolgte im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit. Ähnlich wie bei Verbindung **80a** fällt die Ausbeute des ω -Alkenylalkohols **85a** um 8% niedriger aus als die Ausbeute der analogen ^{13}C -markierten Verbindung **85b**. Die Ausbeute ω -Alkenylalkohols **85b** entspricht hingegen den Ausbeuten, die für die anderen ω -Alkenylalkohole **81** bis **84** erzielt wurden. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Abweichung der Ausbeute für die Verbindung **85a** auf Verluste bei der Aufarbeitung und Reinigung zurückzuführen sind.

Zur Bestätigung der Stoffreinheit wurden IR-Spektren sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt. Zudem konnten von den ω -Alkenylalkoholen **81** bis **84** GC/MS-Messungen durchgeführt werden. Von allen Verbindungen (**81** - **85**) wurden die Schmelztemperaturen bestimmt und mit den Literaturangaben verglichen.^[222] Während das Pentadec-14-en-1-ol (**81**) in der Literatur als farblose Flüssigkeit^[223] beschrieben wurde, gelang es, die Verbindung mit der entwickelten Synthese in Form von farblosen Kristallen mit einem Schmelzbereich zwischen 35 °C und 36 °C darzustellen. Dies bestätigt zusätzlich, in welcher hohen Reinheit die ω -Alkenylalkohole (**81** - **85**) erhalten wurden. Die erfolgreiche Synthese der ω -Alkenylalkohole (**81b** - **84b**, **85**), die bisher noch nicht in der Literatur erwähnt wurden, wurde ergänzend durch Elementaranalysen bestätigt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $[1-^{13}\text{C}_1]\text{Hexadec-15-en-1-ol}$ (**82b**).

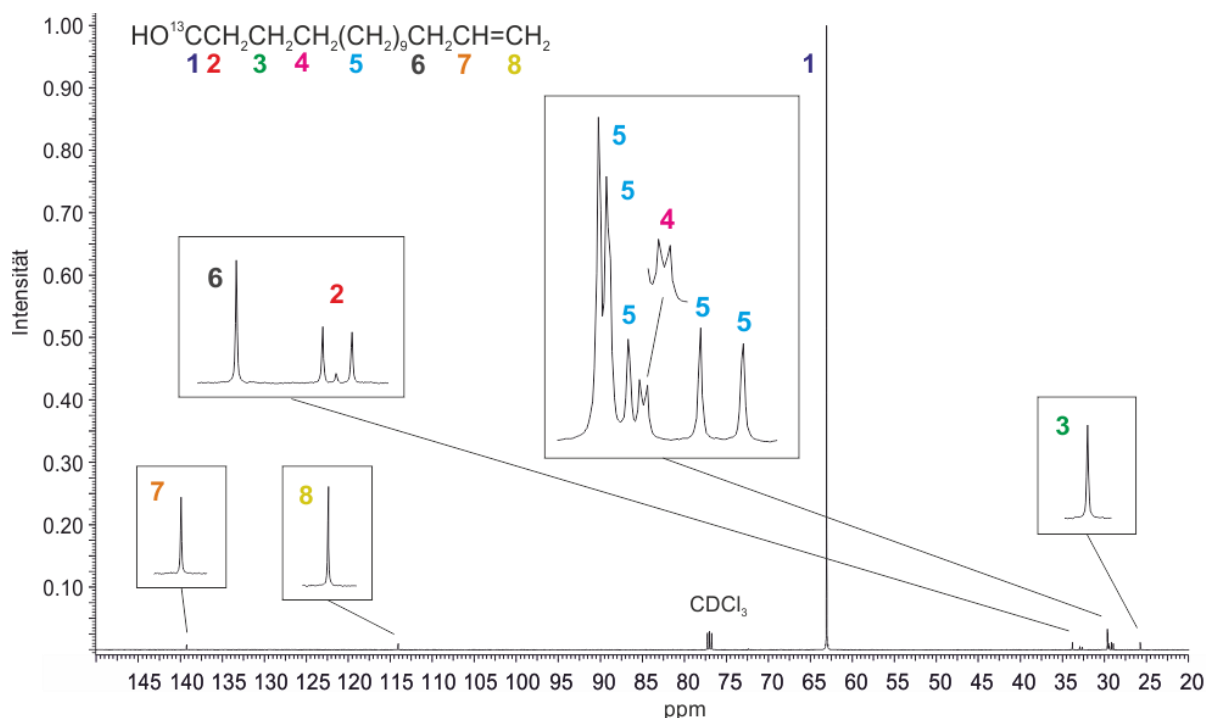


Abbildung 62: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[1-^{13}\text{C}_1]\text{Hexadec-15-en-1-ol}$ (**82b**)

Der intensive Peak bei 63.07 ppm kann dem Kohlenstoffatom 1, an dem sich die Hydroxygruppe befindet, zugeordnet werden. Durch die hohe Intensität des Signals wird die erfolgreiche Anreicherung der Molekülposition mit ^{13}C bestätigt. Die Resonanz des benachbarten Kohlenstoffatoms 2 spaltet aufgrund der Kopplung mit dem Kohlenstoffatom 1 in ein Dublett bei 32.80 Hz auf. Mit einem Wert von 37.42 Hz fällt die zugehörige Kopplungskonstante $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ erwartungsgemäß groß aus. Bei dem Peak bei 25.72 Hz handelt es sich um die Resonanz des Kohlenstoffatoms 3. Dieses koppelt zwar über 2 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1, jedoch ist die Aufspaltung des Signals in ein Dublett aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des NMR-Gerätes sowie der geringen Größe der Kopplung $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ nicht sichtbar. Das Signal bei 29.42 Hz kann aufgrund der angedeuteten Aufspaltung in ein Dublett dem Kohlenstoffatom 4 zugeordnet werden, welches über 3 Bindungen mit dem Kohlenstoffatom 1 wechselwirkt. Die zugehörige Kopplungskonstante $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ beträgt 3.62 Hz. Da die Kopplungskonstante $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ in der Regel etwas größer ausfällt als die Kopplungskonstante $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$, ist diese im Spektrum sichtbar während für die Kopplung $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}}$ keine Aufspaltung erkennbar ist. Alle Signale, die mit der Ziffer 5 gekennzeichnet sind, gehören zu

den Kohlenstoffatomen im Inneren der Kohlenstoffkette. Insgesamt handelt es sich dabei um 9 Kohlenstoffatome. Da sich diese teilweise sehr ähneln, überlagern manche Signale. Das Signal bei 33.81 ppm resultiert aus der Resonanz des Kohlenstoffatoms 6. Dieses befindet sich in direkter Nachbarschaft zu den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung (7, 8). Bei dem Peak bei 139.26 ppm handelt es sich um das Signal des Kohlenstoffatoms 7, welches das interne Kohlenstoffatom der Doppelbindung darstellt. Das Signal bei 114.05 ppm beschreibt die Resonanz des Kohlenstoffatoms 8, bei dem es sich um das terminale Kohlenstoffatom der endständigen Doppelbindung handelt. Zusammenfassend zeigen die Signale bei 114.05 ppm und 139.26 ppm das Vorhandensein der terminalen Doppelbindung und bestätigen somit, dass diese durch das Lithiumaluminiumhydrid nicht hydriert wurde.

3.2.3.5 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Alkenylacetate

Die Darstellung der ω -Alkenylacetate mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} und C_{31} (**86** - **90**) erfolgte ausgehend von den ω -Alkenylalkoholen entsprechender Kettenlänge (**81** - **85**). Zunächst wurde die Reaktion unter Verwendung der ω -Alkenylalkohole natürlicher Isotopenverteilung (**81a** - **85a**) als Edukte optimiert. Im nachfolgenden Schritt sollte die Doppelbindung mittels Kaliumpermanganat oxidiert und unter Freisetzung von Essigsäure in eine Carboxygruppe überführt werden. Dabei würde die endständige Hydroxygruppe der ω -Alkenylalkohole ebenfalls oxidiert.^[208] Aufgrund dessen besteht die Notwendigkeit, diese vor einer Oxidation zu schützen. Viele Schutzgruppen wie beispielsweise Tetrahydropyranyl- oder Silylether sind empfindlich gegenüber saurer Hydrolyse.^[171] Da die Oxidation der Doppelbindung im stark sauren Milieu stattfindet, sind diese Gruppen zum Schutz der Hydroxyfunktion ungeeignet. Es wurde sich daher dazu entschieden, die primäre Hydroxygruppe selektiv durch das Anbringen einer Acetylgruppe als Carbonsäureester zu schützen. Zur Acetylierung wurde Essigsäureanhydrid verwendet, welches unter Abspaltung von Essigsäure mit den ω -Alkenylalkoholen (**81** - **85**) zu den entsprechenden ω -Alkenylacetaten (**86** - **90**) reagiert. Zudem ermöglicht Essigsäureanhydrid eine kostengünstige Einführung von Schutzgruppen. Die Darstellung der ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) erfolgten in Anlehnung an eine Vorschrift von Tashiro et al. zur Herstellung von Hexadec-15-enylacetat.^[224]

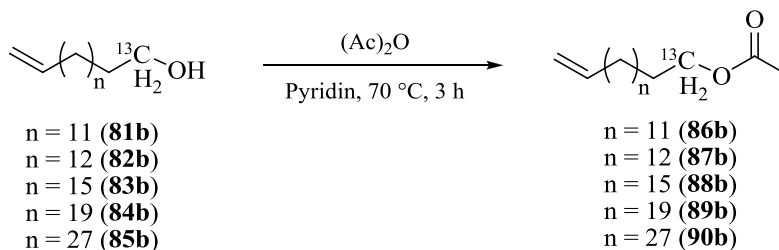


Abbildung 63: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Alkenylacetate (**86b** - **90b**)

Zur Synthese wurden ω -Alkenylalkohole (**81** - **85**) zunächst in Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung erfolgte die tropfenweise Zugabe von Essigsäureanhydrid. Währenddessen Tashiro et al. einen 2-fachen molaren Überschuss^[224] an Essigsäureanhydrid verwendeten, wurde sich für die Zugabe eines 6-fachen molaren Überschusses entschieden. Ebenso wurde die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 70 °C erhöht. Durch diese Änderungen gelang es, die Reaktionszeit von 15 Stunden auf 3 Stunden zu reduzieren. Außerdem wiesen vor allem die langkettigen Verbindungen **83**, **84** und **85** eine bessere Löslichkeit im heißen Lösungsmittel auf. Die vollständige Umsetzung der ω -Alkenylalkohole (**81** - **84**) unter den beschriebenen Bedingungen konnte mittels GC/MS-Messungen nachgewiesen werden. Für die langkettige Verbindung **85** erfolgte die Reaktionskontrolle anhand von ^1H -NMR-Spektroskopie. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und die Rohprodukte (**86** - **90**) mittels Diethylether extrahiert. Dieser löste die ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) genauso gut wie der von Tahiro et al. verwendete Essigsäureethylester.^[224] Da sich Diethylether aufgrund des niedrigeren Siedepunktes leichter durch Destillation entfernen ließ und zudem eine bessere Phasentrennung lieferte, wurde sich für dessen Verwendung zur Extraktion entschieden. Die ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) wiesen durch die Acetoxygruppe generell eine besser Löslichkeit als die ω -Alkenylalkohole (**81** - **84**) auf. Aufgrund dessen konnte sogar die langkettige Verbindung **85** zur Isolation aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden. Die Aufreinigung der Rohprodukte (**86** - **90**) erfolgte analog zur zugrunde liegenden Literaturvorschrift^[224] durch eine Säulenchromatographie an Kieselgel. Hierzu erwies sich ein Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether im Verhältnis 1:18 als geeignet. Die Reinigung des langkettigen Produktes **90** erforderte die Verwendung einer mobilen Phase mit etwas höherer Elutionskraft. Es wurde daher ein Laufmittelgemisch von Essigsäureethylester und Petrolether im Verhältnis 1:10 verwendet.

Die beschriebene Vorgehensweise ermöglichte die Darstellung der ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) sowohl in unmarkierter (**a**) als auch in ^{13}C -markierter Form (**b**) in hohen Ausbeuten und

Reinheiten. Auf diese Weise gelang neben der erstmaligen Darstellung der ^{13}C -markierten ω -Alkenylacetate (**86b** - **90b**), auch die erfolgreiche Synthese der bisher literaturunbekannten ω -Alkenylacetate **86a** sowie **88a** bis **90a** mit natürlicher Isotopenverteilung. Die nachfolgende Tabelle fasst die isolierten Ausbeuten zusammen, die für die ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) erzielt wurden.

Tabelle 20: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylacetate (86 - 90)

ω -Alkenylacetate	86 C ₁₅	87 C ₁₆	88 C ₁₉	89 C ₂₃	90 C ₃₁
a (unmarkiert)	91%	95%	97%	93%	86%
b (^{13}C -markiert)	94%	96%	94%	96%	84%

Für alle synthetisierten ω -Alkenylacetate (**86** - **89**), ausgenommen Verbindung **90**, konnten sehr gute Ausbeuten zwischen 91% und 97% erreicht werden. Dies entspricht den Erwartungen, da auch Tashiro et al.angaben, nahezu quantitative Ausbeuten erlangt zu haben.^[224] Für das ω -Alkenylacetat **90** wurden etwas geringere Ausbeuten erzielt als für die ω -Alkenylacetate (**86** - **89**). Sie umfassten 86% für Verbindung **90a** und 84% für Verbindung **90b**. Hierbei ist anzumerken, dass die ω -Alkenylacetate **90a** und **90b** im Rahmen einer Bachelorarbeit synthetisiert wurden. Abweichungen können aus Verlusten bei der Aufarbeitung und Reinigung resultieren. Die kernresonanzspektroskopischen Reaktionskontrollen der Rohprodukte **90** bestätigten nämlich die vollständige Umsetzung des ω -Alkenylalkohols **85** ohne die Entstehung von Nebenprodukten.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Von den Verbindungen **85** bis **89** konnten zusätzlich GC/MS-Messungen angefertigt werden. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen für alle Feststoffe (**87** - **90**) bestimmt. Überdies wurde die erfolgreiche Synthese für alle bisher noch nicht in der Literatur erwähnten ω -Alkenylacetate (**85**, **86b**, **87** - **90**) durch Elementaranalysen bestätigt.

Die nachfolgende Abbildung bietet einen Vergleich der IR-Spektren von Tricos-22-enylacetat (**89**) in unmarkierter (**a**) sowie in ^{13}C -markierter Form (**b**).

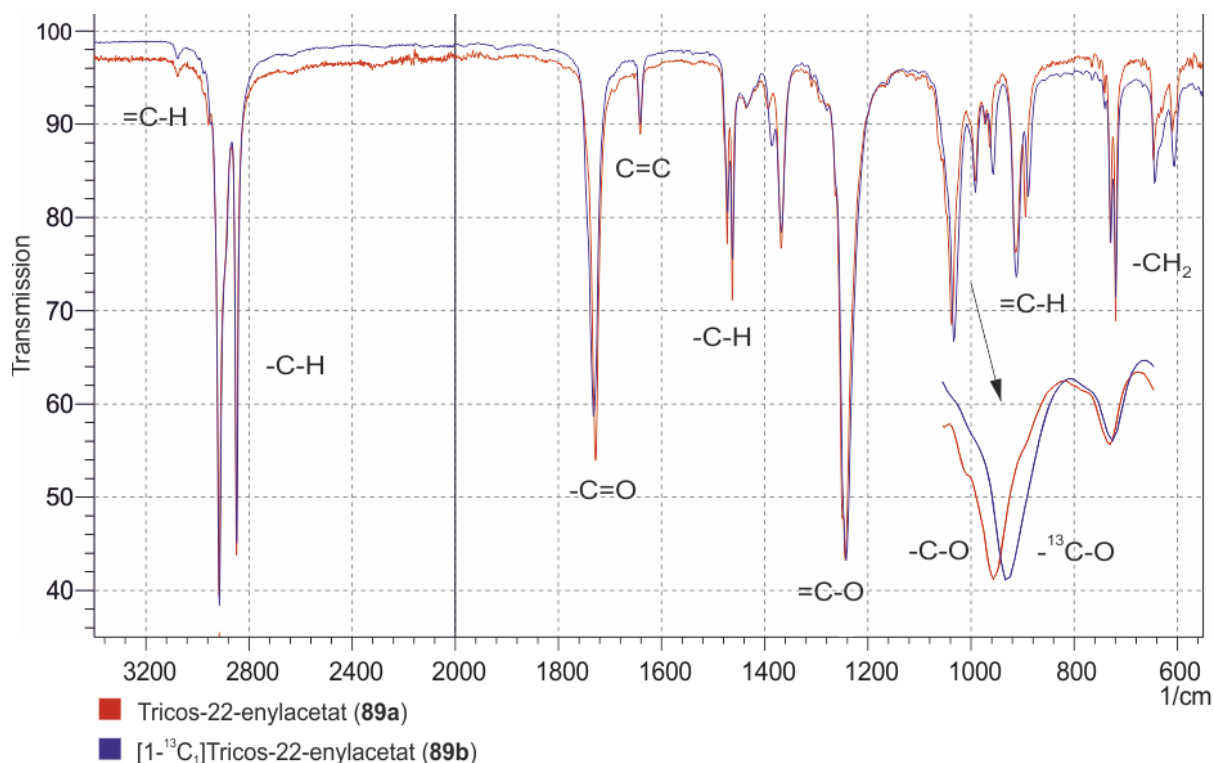


Abbildung 64: IR-Spektren von Tricos-22-enylacetat (89) und [1-¹³C₁]Tricos-22-enylacetat (89)

Die starke Bande bei 1732 cm^{-1} bestätigt die erfolgreiche Anbringung der Acetylgruppe. Es handelt sich dabei um die C=O-Valenzschwingung. Ebenfalls charakteristisch für die Acetoxygruppe ist die starke Absorptionsbande bei 1244 cm^{-1} , die aus der =C-O-Valenzschwingung der Estergruppe resultiert. Die Bande, die aus der Schwingung der Bindung des endständigen Kohlenstoffatoms des Alkylrestes und dem Sauerstoffatom der Acetoxygruppe hervorgeht, bestätigt die erfolgreiche Anreicherung mit ¹³C an der Molekülposition. So liegt die Absorptionsbande der -C-O-Valenzschwingung für das Tricos-22-enylacetat (89a) mit natürlicher Isotopenverteilung bei 1038 cm^{-1} . Im Falle des [1-¹³C₁]Tricos-22-enylacetat (89b) verschiebt sich die Absorption der -¹³C-O-Valenzschwingung durch das schwerere ¹³C-Atom zu niedrigeren Wellenzahlen. Die Bande erscheint bei 1033 cm^{-1} . Das Vorhandensein der Doppelbindung wird durch die C=C-Valenzschwingung bei 1641 cm^{-1} bewiesen. Eine weitere charakteristische Bande für endständige Doppelbindungen befindet sich bei 912 cm^{-1} . Sie resultiert aus den =C-H-Deformationsschwingungen, die an das terminale Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome. Bei 3077 cm^{-1} erscheint die Bande der =C-H-Valenzschwingungen. In direkter Nachbarschaft befinden sich die C-H-Valenzschwingungen der CH₂-Gruppen bei 2913 cm^{-1} und 2847 cm^{-1} . Die Bande bei 718 cm^{-1} ist den -C-H-Deformationsschwingungen der CH₂-Gruppen des Kohlenstoffgerüsts zuzuordnen. Solche CH₂-rocking-Schwingungen sind charakteristisch für Kohlenstoffketten mit mehreren CH₂-Gruppen.

3.2.3.6 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren

Den Ausgangspunkt für die Synthese der ω -Acetoxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**91** - **95**) bilden die ω -Alkenylacetate mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} , C_{23} und C_{31} (**86** - **90**). Da bei der Oxidation der Doppelbindung ein C-Atom abgespalten und die Kohlenstoffkette somit verkürzt wird, ist es notwendig, Edukte zu wählen, deren Kohlenstoffketten die Zielkettenlängen um ein C-Atom übersteigen. Vor der Synthese der ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**), erfolgte zunächst die Optimierung der Reaktion mit unmarkierten Verbindungen (**86a** - **90a**). Als Oxidationsmittel wurde Kaliumpermanganat ausgewählt. Eine Verwendung von Ruthenium- oder Osmiumtetroxid zur oxidativen Spaltung der Doppelbindungen wäre ebenfalls möglich gewesen.^[225] Aus Toxizitäts- und Kostengründen wurde sich jedoch für den Gebrauch von Kaliumpermanganat entschieden. Es bildet eine kostengünstige Alternative und verfügt über eine weitaus geringere Toxizität. Das Kaliumpermanganat überführt die Olefine (**86** - **90**) im ersten Schritt der Reaktion über die Bildung eines Metallacyclus in vicinale Diolen. Nachfolgend oxidieren die entstanden Diolen weiter zu Dicarboxyl-Verbindungen. In einem weiteren Schritt reagieren die Dicarboxyle unter Spaltung der ursprünglichen Doppelbindung zu Carbonsäuren. Dabei entsteht neben den ω -Acetoxycarbonsäuren (**91** - **95**) Ameisensäure als Nebenprodukt. Die Synthese der Verbindungen (**91** - **95**) erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von Lee et al. zur Darstellung von Nonadecansäure aus Eicos-1-en.^[226]

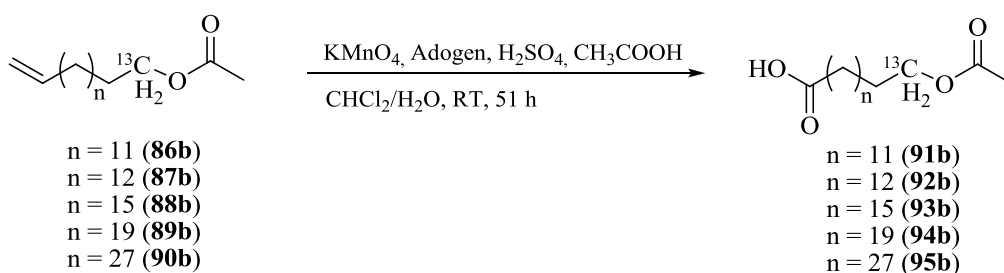


Abbildung 65: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**)

Für die oxidative Spaltung wurde zunächst eine zweiphasige Mischung aus demineralisiertem Wasser, konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Essigsäure, dem Phasentransferkatalysator Adogen, Dichlormethan sowie den darin gelösten ω -Alkenylacetaten (**86** - **90**) hergestellt. Diese wurde unter Eiskühlung portionsweise über 3 Stunden mit einem 3,0-fachen molaren Überschuss an Kaliumpermanganat versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde sich dazu entschieden, nach Ablauf der Zeit eine weitere Zugabe von 0,5 Mol-Äquivalenten Kaliumpermanganat zu tätigen, da dieses in wässriger Lösung einer teilweisen

Reduktion zu Braunstein unterliegt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Somit wurde die Reaktionszeit von 21 Stunden^[226] auf 75 Stunden erhöht. Die gewählten Bedingungen ermöglichten für alle, auch die langkettigen ω -Alkenylacetate (**86** - **90**) die Umsetzung zu ω -Acetoxycarbonsäuren (**91** - **95**), die durch kernresonanzspektroskopische Messungen bestätigt werden konnte. Zum Entfärben der violetten Reaktionslösung wurde diese nach Ablauf der Reaktionszeit mit Natriumhydrogensulfid versetzt. Die Bildung von Mangan(II)-Ionen führte zur Entstehung einer farblosen Lösung, wodurch die Aufarbeitung erheblich erleichtert wurde. Zur Isolation der Rohprodukte (**91** - **94**) wurden diese in Analogie zur Vorschrift von Lee et al. mit Dichlormethan aus der Reaktionsmischung extrahiert. Im Falle des ω -Alkenylacetats **95** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit keine Extraktion erfolgen. Stattdessen wurde zunächst das Dichlormethan des zweiphasigen Gemisches abdestilliert und der Feststoff **95** aus einer wässrigen Lösung abfiltriert. Zur Aufreinigung der Rohprodukte **91** bis **94** wurde sich für eine Säulenchromatographie an Kieselgel entschieden. Dünnschichtchromatogramme zeigten neben dem Produktfleck einen Substanzfleck, der auf eine geringe Menge einer Verunreinigung hindeutete. Dabei könnte es sich möglicherweise um eine Zwischenstufe der oxidativen Alkenspaltung handeln. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen lieferten Hinweise auf eine Carbonylverbindung. Diese gelang es mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Petrolether im Verhältnis 1:2 erfolgreich abzutrennen. Für die langkettige ω -Acetoxycarbonsäure **95** erwies sich eine Umkristallisation aus Petrolether und Essigsäureethylester als geeignet.

Anhand der entwickelten Vorgehensweise gelang die Darstellung der unmarkierten (**a**) und ¹³C-markierten (**b**) ω -Acetoxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₄, C₁₅, C₁₈, C₂₂ und C₃₀ (**91** - **95**) in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Somit konnten die bisher noch nicht in der Literatur erwähnten ¹³C-markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) erstmalig synthetisiert werden. Mit der erfolgreichen Synthese der unmarkierten ω -Acetoxycarbonsäure **95a** gelang zudem die Darstellung einer weiteren bisher literaturunbekannten Verbindung. Die folgende Tabelle fasst die bei den Synthesen erzielten Ausbeuten zusammen.

Tabelle 21: Isolierte Ausbeuten der ω -Acetoxycarbonsäuren (**91** - **95**)

ω -Acetoxycarbonsäuren	91 C ₁₄	92 C ₁₅	93 C ₁₈	94 C ₂₂	95 C ₃₀
a (unmarkiert)	80%	86%	83%	86%	82%
b (¹³ C-markiert)	75%	89%	85%	82%	81%

Mit Ausnahme der Verbindung **91b** konnten für alle ω -Acetoxycarbonsäuren (**91a**, **92** - **95**) gute Ausbeuten zwischen 80% und 89% erzielt werden. Die etwas niedrigere Ausbeute für Verbindung **91b** von lediglich 75%, ist mit einem Fehler bei der Aufarbeitung begründbar. Ein kleiner Teil des Extraktes wurde durch eine Undichtigkeit des Scheidetrichters auf die Tischplatte verschüttet und somit unbrauchbar. Die Synthese der entsprechenden unmarkierten Substanzen wurde mehrmals durchgeführt. Da sich das ¹³C-angereicherte Kaliumcyanid und das Kaliumcyanid mit natürlichem Isotopenverhältnis in ihrem Reaktionsverhalten nicht unterscheiden, ist daher davon auszugehen, dass ohne den Vorfall die Ausbeute von **91b** ähnlich der Ausbeute von **91a** ausgefallen wäre. Lee et al. gaben an, für die Synthese von Nonadecansäure nach Umkristallisation aus Chloroform Ausbeuten zwischen 75% und 77% erzielt zu haben.^[226] Durch die entwickelten Aufreinigungsstrategien für die ω -Acetoxycarbonsäuren (**91** - **95**) konnte somit eine Steigerung der Ausbeute im Vergleich zur Literaturausbeute erreicht werden.

Zur Überprüfung der Stoffreinheit wurden IR-Spektren sowie ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen. Weiterhin wurden die Schmelztemperaturen der Feststoffe (**91** - **95**) bestimmt und insofern vorhanden, mit den Literaturwerten abgeglichen.^[220] Für die bisher literaturunbekannte ω -Acetoxycarbonsäure **95a** sowie die ¹³C-markierten ω -Acetoxycarbonsäuren **91b** bis **95b** wurden zudem Elementaranalysen zur Bestätigung der Reinheit angefertigt.

Nachfolgend ist das ¹H-NMR-Spektrum der ¹³C-angereicherten Verbindung [15-¹³C₁]15-Acetoxy pentadecansäure (**92b**) dargestellt.

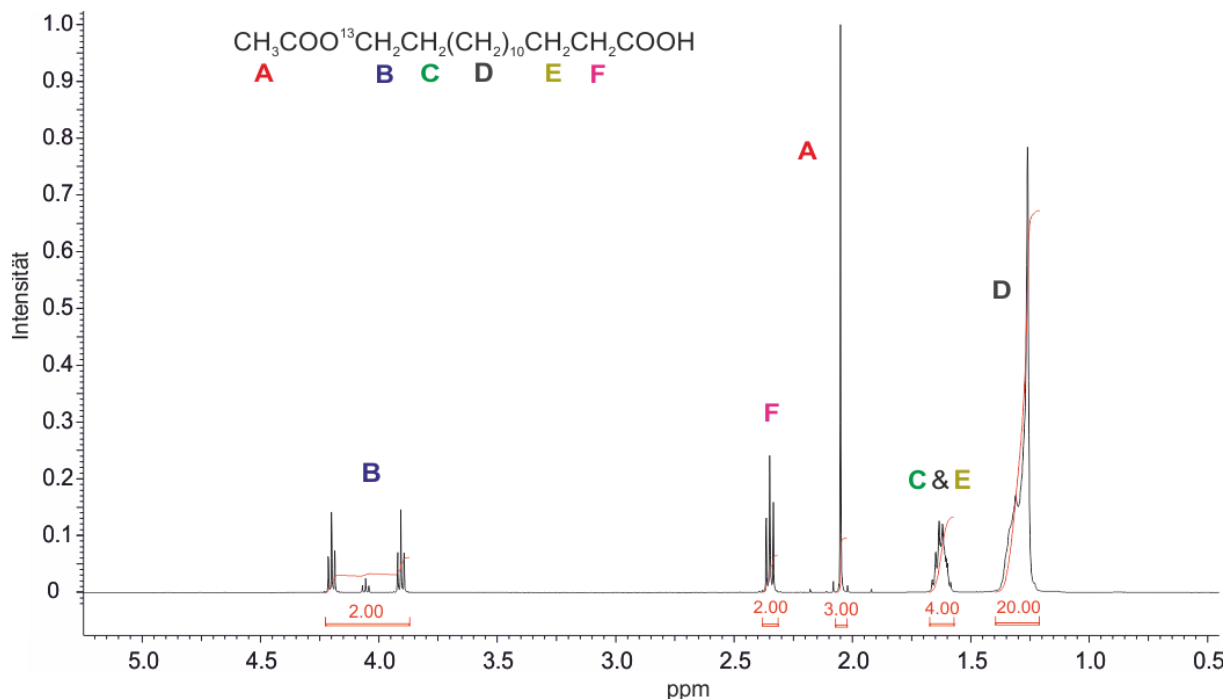


Abbildung 66: ^1H -NMR-Spektrum von $[15\text{-}^{13}\text{C}]15$ -Acetoxyptadecansäure (92b)

Ein Blick auf das Spektrum bestätigt, dass die Schutzgruppe bei der Reaktion nicht abgespalten wird und die Hydroxygruppe somit vor einer Oxidation geschützt wird. Die Resonanz der 3 Wasserstoffatome A der Acetoxygruppe erscheint bei 2.05 ppm als Singulett, da sie keine direkt benachbarten Wasserstoffkerne besitzen. Es wäre lediglich eine Kopplung über 5 Bindungen mit Wasserstoffatomen B möglich. Diese Fernkopplungen sind jedoch bei gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht sichtbar. In unmittelbarer Nähe des Singuletts befinden sich symmetrisch angeordnete Peaks geringer Intensität. Hierbei handelt es sich nicht um Verunreinigungen, sondern um Rotations-Seitenbanden sowie ^{13}C -Satelliten. Die Resonanz der Wasserstoffkerne B erscheint bei 4.06 ppm. Sie bestätigt die Anreicherung der Molekülposition, an welche die Acetoxygruppe bindet, mit dem Isotop ^{13}C . Durch den Einbau des Isotops ^{13}C wechselwirken die Wasserstoffatome B nicht nur über 3 Bindungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen C, sondern unterliegen zusätzlich einer direkten Kopplung mit dem ^{13}C -Atom. Die Resonanz der Wasserstoffkerne B erscheint daher als Dublett von Triplets. Durch die direkte ^1H - ^{13}C -Kopplung mit dem ^{13}C -Atom spaltet das Signal zunächst in ein Dublett auf. Die Kopplungskonstante $^1J_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}}$ ist erwartungsgemäß groß und umfasst 146.63 Hz. Aufgrund der Wechselwirkungen mit den benachbarten Wasserstoffkernen C spalten beide Linien des Dubletts in Triplets auf. Der Wert für die Kopplungskonstante $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ beträgt 6.87 Hz. Inmitten des Dubletts von Triplets befindet sich ein weiteres Triplett geringer Intensität. Dieses resultiert aus dem Restgehalt an ^{12}C -Atomen. Die Signale

der Wasserstoffatome C und E weisen ähnliche chemische Verschiebungen auf. Sie erscheinen daher zwischen 1.58 ppm und 1.68 ppm als gemeinsames Multiplett. Die Wasserstoffkerne F befinden sich in direkter Nachbarschaft zur Carboxygruppe. Sie wechselwirken mit den beiden benachbarten Wasserstoffatomen E und erscheinen daher als Triplet bei 2.35 ppm. Die zugehörige Kopplungskonstante umfasst einen Wert von 7.45 Hz. Das Multiplett zwischen 1.22 ppm und 1.40 ppm ist den Wasserstoffkernen D mittig der Kohlenstoffkette zuzordnen. Diese weisen sehr ähnliche chemische Verschiebungen auf, weshalb sie als gemeinsames Multiplett erscheinen.

3.2.3.7 Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren

Die Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**96b** - **100b**), die am terminalen Kohlenstoffatom der Hydroxygruppe ^{13}C -markiert sind, erfolgte ausgehend von den entsprechenden ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**). Zunächst wurde die Reaktion zur Entschützung der Hydroxygruppen mit unmarkierten Verbindungen (**91a**, **93a** - **95a**) getestet. Im Falle der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäure **97b** erfolgte keine vorherige Optimierung der Reaktion, da die Kettenlängen der ω -Acetoxycarbonsäuren **91** und **92** sich lediglich um ein Kohlenstoffatom unterscheiden. Anhand der vorausgegangenen Synthesestufen konnte gezeigt werden, dass sich die Verbindungen der Kettenlänge C_{15} und C_{16} hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens ähnlich sind. Zur Abspaltung der Schutzgruppe wurde sich für eine alkalische Esterhydrolyse entschieden, da diese im Gegensatz zu einer sauerkatalysierten Esterspaltung irreversibel ist. Zunächst wurde versucht, die Reaktion mit Lithiumhydroxid in einem Gemisch aus Wasser und Tetrahydrofuran nach Chiruta et al. durchzuführen.^[227] Dazu wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Abspaltung der Schutzgruppen konnte unter diesen Bedingungen jedoch nicht nachgewiesen werden. Ein möglicher Grund könnte die schlechte Löslichkeit der ω -Acetoxycarbonsäuren (**91** - **95**) in dem Lösungsmittelgemisch darstellen. Daraufhin wurde sich dazu entschieden, zur Esterhydrolyse Natriumhydroxid und Methanol zu verwenden. Als erstes wurde eine Mischung aus wässriger Natriumhydroxid-Lösung und Methanol bei Raumtemperatur getestet.^[228] Dadurch gelang die Abspaltung der Schutzgruppe vor allem für die kurzkettigeren ω -Acetoxycarbonsäuren (**91**, **93**). Noch bessere Ergebnisse konnten jedoch mit einer konzentrierteren Lösung aus Natriumhydroxid in Methanol erzielt werden. Die Vorgehensweise eignete sich nachweislich zur Darstellung der kurzkettigen als auch der

langkettigen ω -Hydroxycarbonsäuren (**91,92b, 93 -95**). Zur Synthese wurde sich an einer Synthesevorschrift von Tori et al. zur Verseifung von Acetoxygruppen orientiert.^[229]

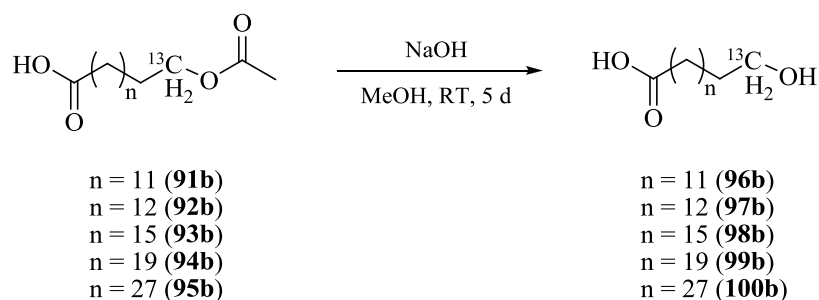


Abbildung 67: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (**91b -95b**)

Während Tori et al. eine methanolische Kaliumhydroxid-Lösung (0,89 mol/L) verwendeten, wurde sich in der Umsetzung der ω -Acetoxycarbonsäuren (**91, 92b, 93, 94**) für die Benutzung einer etwas höher konzentrierten methanolischen Natriumhydroxid-Lösung (1,13 mol/L) entschieden. Die angegebene Reaktionszeit^[229] von 12 Stunden erwies sich für die Darstellung ω -Hydroxycarbonsäuren (**91, 92b, 93, 94**) als unzureichend. Reaktionskontrollen erfolgten anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Im ^1H -NMR-Spektrum konnte die vollständige Verseifung der ω -Acetoxygruppen leicht durch das Verschwinden des intensiven Signalets bei 2.05 ppm detektiert werden. Das Signal resultiert aus der Resonanz der 3 Protonen der Acetoxygruppe und stellt somit einen eindeutigen Nachweis für die Schutzgruppe dar. Ebenso eigneten sich ^{13}C -NMR-Spektren zur Reaktionskontrolle. Während das Signal des Kohlenstoffatoms, an welches die Acetoxygruppe bindet bei 64.72 ppm erscheint, befindet sich die Resonanz des terminalen Kohlenstoffatoms, an welches die Hydroxygruppe bindet, bei 62.72 ppm. Im Falle der ^{13}C -markierte Verbindungen (**96, 97b, 98 - 100**) reichten aufgrund der ^{13}C -Anreicherung und der dadurch bedingten höheren Intensität der genannten Peaks sogar wenige Scans zur Reaktionskontrolle aus. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen bei Raumtemperatur konnte für die ω -Acetoxycarbonsäuren (**91, 92b, 93, 94**) eine vollständige Esterspaltung nachgewiesen werden. Die Entschützung der ω -Acetoxycarbonsäure **95** erforderte eine Konzentrationserhöhung der methanolischen Natriumhydroxidlösung auf 1,88 mol/L. Zudem erfolgte nach 5 Tagen die erneute Zugabe von Natriumhydroxid, da kernresonanzspektroskopisch noch Eduktspuren nachgewiesen werden konnten. Insgesamt erwies sich eine Reaktionszeit von 7 Tagen als geeignet. Währenddessen Tori et al. das Produkt ohne eine Aufarbeitung im nächsten Schritt oxidierten^[229], erfolgte die Aufreinigung für alle ω -Hydroxycarbonsäuren (**96, 97b, 98- 100**) einheitlich. Zunächst wurde die

Reaktionsmischung mittels halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht. Da die Säuren im Gegensatz zu den Anionen wasserunlöslich sind, konnten die ausgefallenen Feststoffe (**96**, **97b**, **98** - **100**) anschließend abfiltriert werden. Zur Reinigung erwies sich eine Umkristallisation aus Essigsäureethylester und Petrolether als geeignet.

Anhand der entwickelten Vorgehensweise gelang die Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Zudem erfolgte auf diesem Weg die erstmalige Synthese der bisher noch nicht in der Literatur erwähnten ω -Hydroxycarbonsäuren, deren terminales Kohlenstoffatom ^{13}C -angereicht vorliegt (**96b** - **100b**). Die nachfolgende Tabelle fasst die erzielten Ausbeuten zusammen.

Tabelle 22: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **100b**)

ω -Hydroxycarbonsäuren	96 C_{14}	97 C_{15}	98 C_{18}	99 C_{22}	100 C_{30}
a (unmarkiert)	85%	/	89%	94%	/
b (^{13}C -markiert)	89%	90%	93%	91%	62%

Ausgenommen von Verbindung **100b** konnten für die ω -Hydroxycarbonsäuren (**96**, **97b**, **98**, **99**, **100b**) gute Ausbeuten zwischen 85% und 94% erzielt werden. Im Falle der Verbindung **97a** wurde wie bereits erwähnt auf eine Durchführung der Reaktion verzichtet. Weiterhin wurde für die ω -Hydroxycarbonsäure **100a** aufgrund von Substanzmangel lediglich ein Testansatz mit wenigen Milligramm Edukt durchgeführt. Da zudem mehrmals Reaktionslösung für die Reaktionskontrollen entnommen wurde, konnte keine Bestimmung der Ausbeute erfolgen. Die Reaktion wurde somit nur qualitativ analysiert. Die Ausbeute der ^{13}C -markierten Verbindung **100b** weicht deutlich von den Ausbeuten ab, die für die anderen ω -Hydroxycarbonsäuren (**96**, **97b**, **98**, **99**) erzielt wurden. Sie umfasst lediglich 62%. Reaktionskontrollen bestätigten jedoch zuvor eine vollständige Esterhydrolyse. Daher wird angenommen, dass die Substanzverluste auf Verluste bei der Aufarbeitung zurückzuführen sind. Diese erfolgte für die Verbindung **100** im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit.

Nachfolgend sollen die Ausbeuten für die ^{13}C -angereicherten ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **100b**) über alle Synthesestufen betrachtet werden. Die Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **100b**) mit ^{13}C -Markierung am terminalen Kohlenstoffatom gestaltete sich als aufwendig und erfolgte über 6 Stufen.

Tabelle 23: Isolierte Ausbeuten der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **100b**) über 6 Stufen

ω -Hydroxycarbonsäuren	96 C ₁₄	97 C ₁₅	98 C ₁₈	99 C ₂₂	100 C ₃₀
B (^{13}C -markiert)	49%	57%	60%	64%	32%

Für die ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₅, C₁₈ und C₂₂ (**97b** - **99b**) konnten über 6 Stufen gute Ausbeuten zwischen 57% und 64% erzielt werden. Die Ausbeute für die Verbindung **96b** fällt mit 49% etwas niedriger aus. Dies kann damit begründet werden, dass für die Zwischenstufe der ω -Acetoxycarbonsäure **91b** die Ausbeute deutlich niedriger ausfiel als für die anderen ^{13}C -markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**92b** - **95b**). Ein Missgeschick bei der Aufarbeitung führte zu einer Ausbeute von lediglich 75%, während die anderen ω -Acetoxycarbonsäuren Ausbeuten zwischen 82% und 89% erzielt wurden. Der abweichende Wert begründet die etwas geringere Gesamtausbeute für die ^{13}C -markierte ω -Hydroxycarbonsäure **96b**.

Die Ausbeute für die im Rahmen einer betreuten Bachelorarbeit synthetisierten Verbindung **100b** weicht mit einem Wert von 32% deutlich von den erzielten Ausbeuten für die anderen ^{13}C -markierte ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **99b**) ab. Eine große Abweichung der Ausbeuten wurde für die Stufe des ω -Alkenylacetates **90b** mit 84% beobachtet, welche für die anderen Verbindungen (**86b** - **89b**) Werte von 94% bis 96% umfasste. Weiterhin ergab die Esterhydrolyse zur ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäure **100b** lediglich eine Ausbeute von 62%, während die ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren **95b** bis **99b** in guten Ausbeuten zwischen 89% und 93% erhalten wurden. Diese hohen Abweichungen resultieren in einer Gesamtausbeute für die Verbindung **100b** von lediglich 32%.

Zur Bestätigung der Reinheit wurden IR-Spektren sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt. Außerdem wurden die Schmelztemperaturen der Verbindungen (**96**, **97b**, **98** - **100**) bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen.^[210–212] Weiterhin wurde die erfolgreiche Synthese der bisher literaturunbekannten ω -Hydroxycarbonsäuren, deren terminales hydroxyliertes Kohlenstoffatom ^{13}C -angereichert vorliegt (**96b** - **100b**), durch Elementaranalysen bestätigt.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung [$18\text{-}^{13}\text{C}_1$]18-Hydroxyoctadecansäure (**98b**).

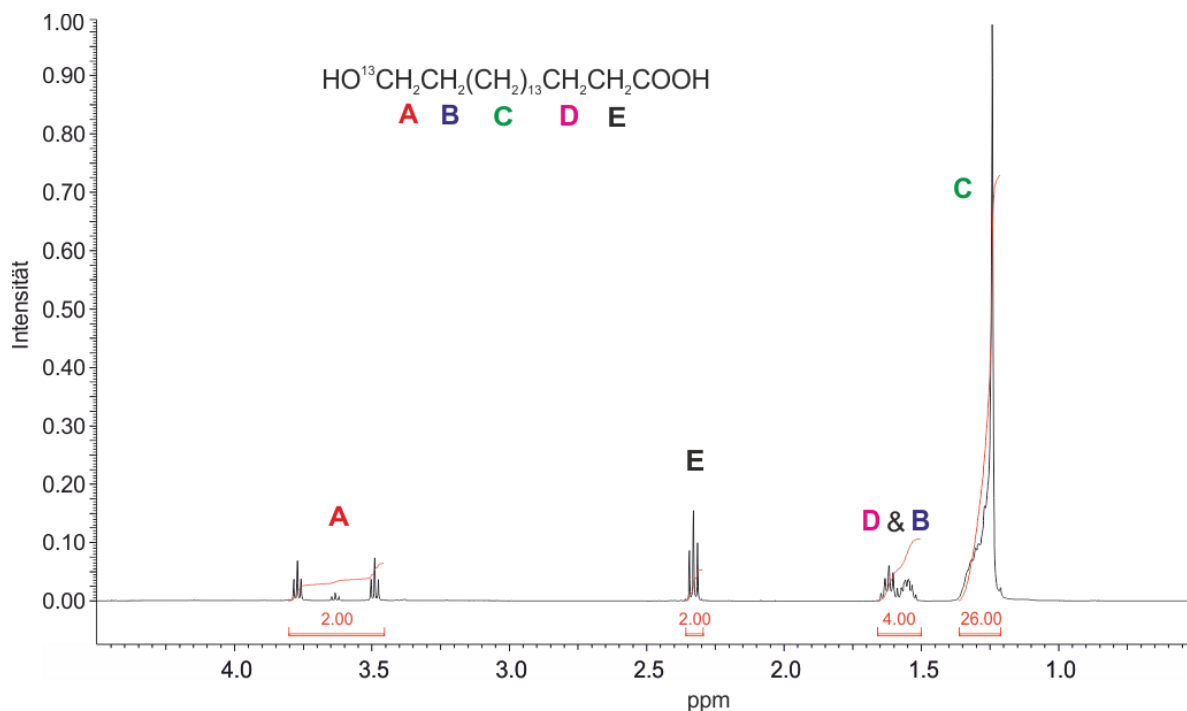


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektrum von $[18-^{13}\text{C}]18$ -Hydroxyoctadecansäure (98b)

Die Resonanz der Wasserstoffkerne A erscheint bei 3.65 ppm. Durch die Anreicherung des endständigen Kohlenstoffatoms mit dem Isotop ^{13}C unterliegen die Wasserstoffatome A einer direkten ^1H - ^{13}C -Kopplung. Aufgrund dessen spaltet das Signal zunächst in ein Dublett auf. Die zugehörige Kopplungskonstante $^1J_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}}$ umfasst 141.48 Hz. Weiterhin bewirkt die Wechselwirkung der Wasserstoffkerne A mit den Wasserstoffkernen B die Aufspaltung der beiden Linien des Dubletts in jeweils ein Triplet. Deren Kopplungskonstante $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ beträgt somit 6.87 Hz. Die Resonanz der Wasserstoffkerne A erscheint daher als Dublett von Triplets. Dies bestätigt die erfolgreiche Anreicherung mit ^{13}C an der Zielposition. Die Signale der Wasserstoffatome B und D erscheinen als gemeinsames Multiplet zwischen 1.53 ppm und 1.68 ppm. Die Wasserstoffkerne F befinden sich in direkter Nachbarschaft zur Carboxygruppe. Sie wechselwirken mit den beiden benachbarten Wasserstoffatomen E und erscheinen daher als Triplet bei 2.35 ppm. Die zugehörige Kopplungskonstante umfasst einen Wert von 7.45 Hz. Das Multiplet zwischen 1.50 ppm und 1.65 ppm ist den Wasserstoffkernen D und B mittig der Kohlenstoffkette zuzuordnen. Bei genauem Hinschauen erkennt man ein Quintett und ein Multiplet, die aneinander angrenzen. Diese weisen sehr ähnliche chemische Verschiebungen auf, weshalb sie als gemeinsames Multiplet erscheinen. Das Quintett kann der Resonanz der Wasserstoffatome D zugeordnet werden. Diese können über 3 Bindungen mit den Wasserstoffatomen der direkt benachbarten CH_2 -Gruppen wechselwirken. Die Wasserstoffkerne B koppeln zusätzlich über 2 Bindungen mit dem ^{13}C -Atom und erscheinen

daher als Multiplett. Bei dem Triplet bei 2.35 ppm handelt es sich um die Resonanz der Wasserstoffkerne E, die über 3 Bindungen mit den benachbarten Wasserstoffatomen D wechselwirken. Die zugehörige Kopplungskonstante ${}^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2}$ umfasst 7.45 Hz. Das Multiplett zwischen 1.22 ppm und 1.40 ppm gehört zu den Wasserstoffatomen C inmitten der Kohlenstoffkette. Diese weisen ähnliche chemische Verschiebungen auf und erscheinen daher als Multiplett.

3.3 Inkubationsexperiment mit ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)

3.3.1 Inkubationsexperiment

Um die mikrobielle Verwertung von Dicarbonsäuren, die in Cutin- und Suberin enthalten sind, im Boden zu untersuchen, wurde ein Inkubationsexperiment mit ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, durchgeführt. Hierzu wurden die ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{12} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) jeweils mit Auenboden, der an der Elbe bei Gallin entnommen wurde, vermischt und für 40 Tage bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ inkubiert. Die unmarkierten Dicarbonsäuren mit 12 und 18 Kohlenstoffatomen (**3a**, **21a**) dienten als Referenzen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. An den Inkubationstagen 3, 10 und 40 wurden Proben genommen, um eine Phospholipidfettsäureanalyse (PLFA-Analyse) durchzuführen. Zudem erfolgte an den Tagen 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40 der Inkubation die Entnahme einer Gasprobe, um die Anreicherung des CO_2 mit dem Isotop ^{13}C zu bestimmen (vgl. Kapitel 5.7).

3.3.2 Quantifizierung der Phospholipidfettsäuren (PLFA) und des CO_2

Die Identifizierung und Quantifizierung der in den Proben enthaltenen PLFA erfolgte anhand von GC/MS-Messungen. Detaillierte Angaben zum Temperaturprogramm der verwendeten Messmethode und dem Injektionsvolumen finden sich in Kapitel 5.7.3.

Zur Auswertung wurden die Peaks der extrahierten Fettsäuremethylester (FAME) mithilfe der bekannten Retentionszeiten von Standardsubstanzen identifiziert. Im Rahmen der PLFA-Derivatisierung wurden externe Fettsäurestandards (Mischung aus 29 Fettsäuren) in 5 unterschiedlichen Konzentrationen analog zu den PLFA-Proben mit Bortriflurid in Methanol methyliert (vgl. Kapitel 5.7). Nachfolgend wurden die Peaks der FAME für jedes Chromatogramm integriert und das Verhältnis zur Fläche des Internen Standards 2 (IS 2) bestimmt. Dieser wurde den Proben im letzten Schritt der Probenvorbereitung zugefügt, bevor die Überführung in die GC-Vials stattfand. Zur Quantifizierung der FAME wurde fettsäurespezifisch eine lineare Kalibrierkurve mit den 5 externen Standards steigender Konzentration erstellt. Weiterhin wurden für alle Proben die Wiederfindungsraten anhand der Fläche des Internen Standards 1 (IS 1) bestimmt, der zu Beginn der PLFA-Extraktion zugegeben wurde. Basierend auf diesem Wert konnte eine probenspezifische Korrektur der quantifizierten Mengen der extrahierten Fettsäuremethylester erfolgen. Final wurden die quantifizierten

PLFA entsprechend der Einwaage des Bodens auf Gehalt pro Gramm Trockengewicht des Bodens umgerechnet.

Die Quantifizierung des CO₂ der Gasproben erfolgte anhand von GC-Messungen. Außer den Proben wurden auch 4 Prüfgase mit bekanntem CO₂-Gehalt gemessen. Diese externen Standards enthielten 400 ppm, 1500 ppm, 3000 ppm und 4000 ppm CO₂. Informationen zu der verwendeten Messmethode befinden sich in Kapitel 5.7.3.

Im Anschluss an die Messungen wurden die CO₂-Peaks für jedes Chromatogramm integriert und die Flächen bestimmt. Zur Quantifizierung des CO₂ der Gasproben wurde eine quadratische Kalibrierkurve mit den 4 externen Standards steigender Konzentration erstellt. Zuletzt wurde mithilfe des quantifizierten CO₂ und des allgemeinen Gasgesetzes die Stoffmenge des CO₂, das in den Mikrokosmen insgesamt enthalten war, berechnet.

3.3.3 Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse der einzelnen Phospholipidfettsäuren wurden mittels GC-C-IRMS-Messungen ermittelt. Das verwendete Temperaturprogramm war identisch dem der GC/MS-Messungen (siehe Kapitel 5.7.3). Detaillierte Angaben zu den Messbedingungen der IRMS-Messungen sind ebenfalls in Kapitel 5.7.3 zu finden.

Der Abbau des Phasenmaterials der Säule, vor allem bei hohen Temperaturen, kann durch den zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoffatomen den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert verfälschen. Zur Driftkorrektur im Chromatogramm wurden lineare Regressionen aus den Referenzgas-Peaks um die FAME-Peaks berechnet. Die chromatographischen Drifte konnten nachfolgend entsprechend der Steigung dieser Regression korrigiert werden.^[230]

Weiterhin wurde nachgewiesen, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Abhängigkeit von der Probenmenge (Peakfläche) aber auch anderen Faktoren zu negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten tendieren.^[231] Höhere Injektionsmengen können beispielsweise zu unvollständigen Oxidationen in der Verbrennungseinheit des GC-C-IRMS führen. Dabei wird das leichtere Isotop ^{12}C bevorzugt oxidiert, währenddessen das schwere Isotop ^{13}C diskriminiert wird.^[232] Diese Isotopendiskriminierung bewirkt eine Fraktionierung der Isotope und eine Anreicherung des entstehenden CO₂-Gases mit dem Isotop ^{12}C . Der anschließend gemessene $\delta^{13}\text{C}$ -Wert entspricht somit nicht mehr dem ursprünglichen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis der injizierten Probe. Die Diskriminierung von ^{13}C konnte ebenfalls für Derivatisierungsreaktionen bestätigt werden, insofern diese unvollständig

abliefern. Zudem wird durch die Veresterung der Fettsäuren zusätzlicher Kohlenstoff in das Molekül eingebaut, wodurch das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnis verändert wird.^[233] Zur Korrektur der Werte wurden lineare und logarithmische Regressionen aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der externen Fettsäurestandards und ihren Flächen erstellt. Wenn beide Regressionen signifikant waren, wurde die mit der höheren Signifikanz angewendet. Da der ^{13}C -Wert des Derivatisierungsmittels Methanol unbekannt war, wurde die Korrektur der Werte nach Glaser und Amelung durchgeführt.^[233]

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gasproben wurden mittels IRMS-Messungen bestimmt. Details zur Durchführung der Messungen finden sich in Kapitel 5.7.3.

3.3.4 Kalkulation und statistische Analyse

Die Anreicherung der einzelnen PLFAs mit ^{13}C wurde in Anlehnung an das Mischmodell nach Gearing et al. berechnet, welches die beiden Formeln miteinander kombiniert.^[234]

$$[\text{C}]_{\text{PLFA}_{13\text{C mark.}}} \cdot r_{\text{PLFA}_{13\text{C mark.}}} = [\text{C}]_{\text{PLFA}_{\text{BG.}}} \cdot r_{\text{PLFA}_{\text{BG.}}} + [\text{C}]_{\text{aufgen.}_{13\text{C}}} \cdot r_{\text{zuges.}_{13\text{C}}}$$

$$[\text{C}]_{\text{PLFA}_{13\text{C mark.}}} = [\text{C}]_{\text{PLFA}_{\text{BG.}}} + [\text{C}]_{\text{aufgen.}_{13\text{C}}}$$

$[\text{C}]_{\text{PLFA}_{13\text{C mark.}/\text{PLFA}_{\text{BG.}/\text{aufgen.}_{13\text{C}}}}$ Kohlenstoffgehalt von PLFA in markierten Proben/unmarkierten Backgroundproben/aufgenommen aus zugesetzten ^{13}C -markierten Disäuren

$r_{\text{PLFA}_{13\text{C mark.}/\text{PLFA}_{\text{BG.}/\text{zuges.}_{13\text{C}}}}$ ^{13}C at% von PLFA in markierten Proben/unmarkierten Backgroundproben/zugesetzten ^{13}C -markierten Disäuren

$[\text{C}]_{\text{aufgen.}_{13\text{C}}}$ beschreibt die molare Menge an ^{13}C , das von den zugesetzten ^{13}C -Dicarbonsäuren stammt und in die jeweiligen Phospholipidfettsäuren eingebaut wurde. Diese Stoffmenge wurde durch die molare Menge der insgesamt applizierten jeweiligen ^{13}C -markierten Dicarbonsäure geteilt und mit 100 multipliziert. Daraus ergibt sich der prozentuale Anteil des ^{13}C -Einbaus in die PLFA bezogen auf die Menge der jeweiligen applizierten ^{13}C -markierten Dicarbonsäure.

Alle dargestellten Werte zeigen den mittleren Standardfehler des Mittelwerts (SEM) der 4 Replikate jeder Probe. Für die wiederholt gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde ein Ausreißertest nach Nalimov mit einem Signifikanzniveau von 95% durchgeführt. Weiterhin wurden alle präsentierten Daten einer einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA) unterzogen. Signifikante Unterschiede zwischen den Werten wurden mit dem Tukey Honest Significance Difference

(Tukey HSD) Post-Hoc-Test bestimmt. Das Signifikanzniveau wurde dabei ebenfalls auf 95% festgelegt.

Die Anreicherung des CO₂ mit ¹³C wurde in Analogie zu den PLFA-Proben ebenfalls mithilfe des Mischmodells nach Gearing et al. bestimmt^[234] Das Modell ermöglichte es, die molare Menge an ¹³C zu ermitteln, die von den applizierten ¹³C-Dicarbonsäuren stammte und mikrobiell zu ¹³CO₂ abgebaut wurde. Diese Stoffmenge wurde durch die molare Menge der insgesamt zugefügten ¹³C-markierten Dicarbonsäure dividiert und mit 100 multipliziert. Somit wurde der prozentuale Anteil der insgesamt applizierten ¹³C-Dicarbonsäure, der zu ¹³CO₂ verstoffwechselt wurde, bestimmt. Außerdem wurde der Fehler, der sich aus der Undichtigkeit der Gefäße ergab, mithilfe der quantifizierten CO₂-Mengen der dichten Glasflaschen korrigiert. Da die zuerst als Mikrokosmen verwendeten Zentrifugenröhrchen sich als undicht erwiesen, wurde das Experiment mit dichten Glasflaschen wiederholt, um die entstandenen CO₂-Mengen korrekt zu bestimmen (siehe Kapitel 5.6).

3.3.5 Mikrobielle Gruppierung

Mithilfe einer Faktorenanalyse konnten die unterschiedlichen PLFA in mikrobielle Gruppen eingeteilt werden. Die statistische Faktorenanalyse basierte auf den Mengen der jeweiligen PLFA, die anhand der GC/MS-Messungen ermittelt wurden. Alle ubiquitär vorkommenden Fettsäuren wurden ausgeschlossen. Dabei handelt es sich um gesättigte unverzweigte Fettsäuren mit Kohlenstoffketten aus 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, die in nahezu allen Mikroorganismen vorkommen und daher von geringer taxonomischer Bedeutung sind.^[141] Ebenfalls ausgeschlossen wurden Fettsäuren, deren detektierte Menge an der Nachweisgrenze lag. Die PLFA wurden zu mikrobiellen Gruppen zusammengefasst, wenn sie auf dem gleichen Faktor höher als 0,5 oder niedriger als -0,5 geladen waren. Anschließend erfolgte ein Abgleich mit Literaturdaten, die durch die Charakterisierung von Reinkulturen gewonnen wurden, um die mikrobielle Gruppierung der PLFA zu bestätigen.^[132,141]

Tabelle 24: Mikrobielle Gruppierung basierend auf einer Faktorenanalyse des Phospholipidfettsäure-Gehalts und dem Vergleich mit Reinkulturergebnissen

Gruppe	Abkürzung	PLFA	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Faktor 4
grampositive Bakterien 1	G+1	i15:0	-0,740779	0,609001	0,133415	0,056854
		a15:0	-0,753289	0,458254	0,305996	0,028865
grampositive Bakterien 2	G+2	i17:0	0,771369	0,435940	-0,209943	0,030672
		a17:0	0,904965	0,376244	0,001332	-0,035480
gramnegative Bakterien 1	G-1	18:1 ω 9c	-0,345976	-0,850972	-0,091087	0,316180
		18:1 ω 7c	-0,302294	-0,873827	-0,095277	0,310045
gramnegative Bakterien 2	G-2	16:1 ω 7c	-0,276995	-0,557065	0,077015	0,626315
Actinomyceten 1	Act 1	10Me17:0	0,850039	0,258779	0,036843	-0,260237
		10Me18:0	0,791717	0,561990	0,111281	-0,087584
Actinomyceten 2	Act 2	10Me16:0	-0,263468	-0,392972	-0,599725	-0,018669
Pilze/vesikuläre- arbuskuläre Mykorrhiza	P/VAM	16:1 ω 5c	0,900204	-0,119944	0,319729	0,179558
		18:2 ω 6,9	0,962637	0,140727	0,163242	-0,055385

Die Gruppierung der PLFA durch die Kombination von statistischer Faktorenanalyse und den Erkenntnissen aus Untersuchungen von Reinkulturen resultiert in der Bildung von 7 mikrobiellen Gruppen. Charakteristisch für grampositive Bakterien sind die Fettsäuren i15:0, i17:0, a15:0 und a17:0. Die Tabelle zur Faktorenanalyse zeigt, dass diese alle zwar auf den gleichen Faktor geladen sind, sich jedoch bezüglich der Faktorenladung entgegengesetzt verhalten. Es erfolgt daher die Zusammenfassung der PLFA i15:0 und a15:0 mit negativer Faktorenladung im Faktor 1 zur Gruppe der grampositiven Bakterien 1 (G+1). Die Fettsäuren i17:0 und a17:0 mit positiver Faktorenladung im Faktor 1 bilden die mikrobielle Gruppe der grampositiven Bakterien 2 (G+2). Kennzeichnend für gramnegative Bakterien sind die PLFA 18:1 ω 9c, 18:1 ω 7c und 16:1 ω 7c. Da die Fettsäuren 18:1 ω 9c und 18:1 ω 7c beide auf den Faktor 2 geladen wurden, wurden sie zur Gruppe der gramnegativen Bakterien 1 (G-1) kombiniert. Die PLFA 16:1 ω 7c hingegen wurde auf den Faktor 4 geladen, woraus die Bildung der Gruppe der gramnegativen Bakterien 2 (G-2) resultierte. Methylverzweigungen am zehnten Kohlenstoffatom vom Carboxylende sind repräsentativ für Bakterien der Gattung Actinomyces. Diesbezüglich wurden die beiden detektierten Fettsäuren 10Me17:0 und 10Me18:0 auf den gleichen Faktor geladen und zur Gruppe der Actinomyceten 1 (Act 1) zusammengeführt. Die PLFA 10Me16:0 hingegen wurde auf einem abweichenden Faktor geladen. Sie bildet die Gruppe der Actinomyceten 2 (Act 2). Bei den PLFA 18:2 ω 6 und 18:2 ω 9 handelt es sich um Biomarker für Bodenpilze. Da die Linolsäure (18:2 ω 6) auch in Pflanzen vorkommt, bildet diese nur einen zuverlässigen Pilzindikator, wenn pflanzliches Material in der Probe aus-

geschlossen werden kann. Aufgrund dessen wurde der Boden vor den Inkubationsexperimenten zur Abtrennung pflanzlicher Bestandteile gesiebt. Die PLFA 16:1 ω 5c weist ein hohes Vorkommen in vesikulären-arbuskulären Mykorrhiza auf. Sie wurde jedoch auch in gramnegativen Bakterien gefunden, weshalb sie nicht als generell-spezifisch für vesikuläre-arbuskuläre Mykorrhiza interpretiert werden kann. Da sich die pilzliche Fettsäure 18:2 ω 6,9 in diesem Datenset jedoch ähnlich der 16:1 ω 5c verhielt, das heißt bei der vorliegenden Faktorenanalyse beide auf den Faktor 1 geladen wurden, erfolgte die Zusammenfassung zur Gruppe der Pilze und vesikulären-arbuskulären Mykorrhiza (P/VAM).

3.3.6 Auswertung der Ergebnisse

Auswertung der Phospholipidfettsäure-Analyse

Alle dargestellten Diagramme zeigen den prozentualen Einbau der ^{13}C -Disäure in die PLFA der mikrobiellen Gruppen zu unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten bezogen auf die applizierte Gesamtmenge der jeweiligen ^{13}C -markierten Dicarbonsäure (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**). Nachfolgend abgebildet sind zunächst die Diagramme für die beiden Gruppen der grampositiven Bakterien G+1 und G+2.

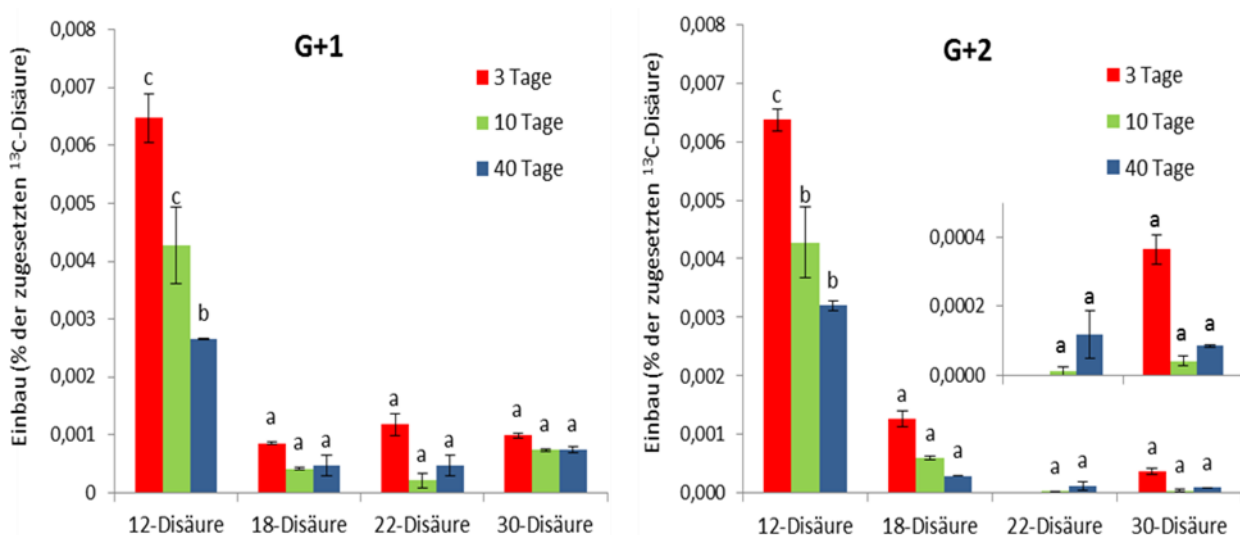


Abbildung 69: Einbau der ^{13}C -markierten Säuren in die PLFA der grampositiven Gruppen G+1 und G+2

Beide Gruppen der grampositiven Bakterien (G+1, G+2) können die Dicarbonsäure mit 12 Kohlenstoffatomen am effektivsten für den Aufbau ihrer PLFA nutzen. An Tag 3 betrug der Einbau in die PLFA für beide grampositiven Gruppen 0,0064% der ursprünglich zugesetzten

[1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**). Dieser Wert erscheint zunächst relativ niedrig. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Diagramme lediglich die Fettsäuren betrachten, die den jeweiligen Gruppen aufgrund der Faktorenanalyse zugeordnet wurden (G+1: i15:0, a15:0; G+2: i17:0, a17:0) und die Fettsäuren einen sehr kleinen Anteil der mikrobiellen Biomasse der jeweiligen Zellen darstellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die zugesetzten Dicarbonsäuren von den Mikroorganismen nicht nur für die Synthese der Zellmembran-Komponenten gebraucht werden, sondern auch zum Aufbau anderer Zellbestandteile verwendet werden können. So bestimmten Gunina et al. und Dippold et al. die ¹³C-Anreicherung der extrahierbaren mikrobiellen Biomasse und zeigten, dass lediglich ein Teil der mikrobiell genutzten ¹³C-Substanzen in die PLFA integriert wurde.^[31,235] Weiterhin wird ein Teil der ¹³C-angereicherten Disäuren zum Zwecke des Energiegewinns im Zitronensäurezyklus oxidiert, sodass ¹³C als ¹³CO₂ aus dem Boden entweicht. Die Menge an ¹³C-markierter Dicarbonsäure, die in die PLFA aufgenommen wurde, gibt demnach keine Information darüber, wieviel der applizierten Carbonsäuren insgesamt mikrobiell genutzt wurden. Zur Abschätzung der Kohlenstoffnutzung im Katabolismus, also der Veratmung der Fettsäuren zu CO₂, wurde das ¹³CO₂, das während der Inkubationsexperimente entstand, bestimmt. Auf die Ergebnisse wird im späteren Textverlauf eingegangen.

Für beide grampositive Gruppen (G+1, G+2) ist von Tag 3 bis Tag 40 eine deutliche Abnahme des ¹³C-Gehaltes in den PLFA zu erkennen. Der Einbau der ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**) in die Membranfettsäuren umfasst für die Gruppe G+1 an Tag 40 nur noch 0,0027% und für die Gruppe G+2 am gleichen Tag 0,0032% der applizierten Gesamtmenge. Die Menge der in die PLFA aufgenommenen ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**) hat sich im Vergleich zu Tag 3 halbiert. Dies zeigt, dass die Halbwertszeit der mikrobiellen PLFA in Böden kurz ist, wodurch ein hoher Umsatz dieser Zellbestandteile bestätigt wird. Nach dem Zelltod ereignet sich ein rascher Abbau der PLFA durch Phospholipasen. Da im Laufe des Inkubationsexperimentes keine erneute Zugabe ¹³C-markierter Dicarbonsäuren erfolgte, nahm die ¹³C-Anreicherung der PLFA mit der Dauer des Experimentes ab.

Die ¹³C-markierten Dicarbonsäuren mit 18, 22 und 30 Kohlenstoffatomen (**3b**, **21b**, **23b**) können von den beiden grampositiven Gruppen deutlich weniger effizient genutzt werden als die [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**). So fällt beispielsweise der Einbau der [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) in die PLFA der G+2 an Tag 3 fünfmal niedriger aus als die Inkorporation der ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**) zu diesem Zeitpunkt. Für die Gruppe G+1 und die anderen ¹³C-markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **39b**) ergeben sich ähnlich niedrige Werte.

In Analogie zur [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (**3b**) ist für diese ^{13}C -markierten Disäuren von Tag 3 bis Tag 40 ebenfalls eine Abnahme des ^{13}C -Einbaus in die PLFA zu erkennen. Dieser Trend kann jedoch statistisch nicht nachgewiesen werden.

Ein abweichendes Ergebnis präsentiert lediglich die [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) bezüglich der Aufnahme in die PLFA der Gruppe G+2 an Tag 3. Zu diesem Zeitpunkt konnte keine Inkorporation der ^{13}C -markierten Docosandisäure (**23b**) in die Membranfettsäuren nachgewiesen werden. Nach einer Inkubationsdauer von 10 und 40 Tagen zeigte sich hingegen, dass geringe Mengen der applizierten [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) in die PLFA aufgenommen wurden. Statistisch ist kein Unterschied zwischen den Werten der Tage 10 und 40 nachweisbar. Es ist jedoch ein Trend dahin gehend erkennbar, dass die Aufnahme der ^{13}C -Säure in die PLFA mit der Inkubationsdauer zunimmt. Bei der Docosandisäure handelt es sich um eine α,ω -Dicarbonsäure, die besonders häufig in großen Mengen im Suberin von Pflanzen zu finden ist.^[21,236] Dies führt zur Annahme, dass diese Säure besonders resistent gegen den Abbau durch Mikroorganismen ist und daher einen häufigen Bestandteil der hydrophoben Schutzschicht darstellt. Es ist möglich, dass die Mikroorganismen der G+2 keine Enzyme aufweisen, die auf den Abbau- oder die Transformation der [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) spezialisiert sind. Wie sich an den Aufnahmen anderer mikrobieller Gruppen zeigt, kommt es im Laufe der Zeit doch zu einem teilweisen Umsatz der ^{13}C -Docosandisäure (**23b**). Enzymatisch gespaltene Bruchstücke und Metabolisierungsprodukte der [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) können dabei von den Mikroorganismen der G+2 Gruppe für den Aufbau ihrer PLFA genutzt werden. Dies kann erklären, warum die ^{13}C -Anreicherung der PLFA, die der Gruppe G+2 zugeordnet wurden, erst nach längerer Inkubationsdauer erfolgt.

Nachfolgend sind die Diagramme zum Einbau der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) in die PLFA der gramnegativen Bakteriengruppen G-1 und G-2 dargestellt.

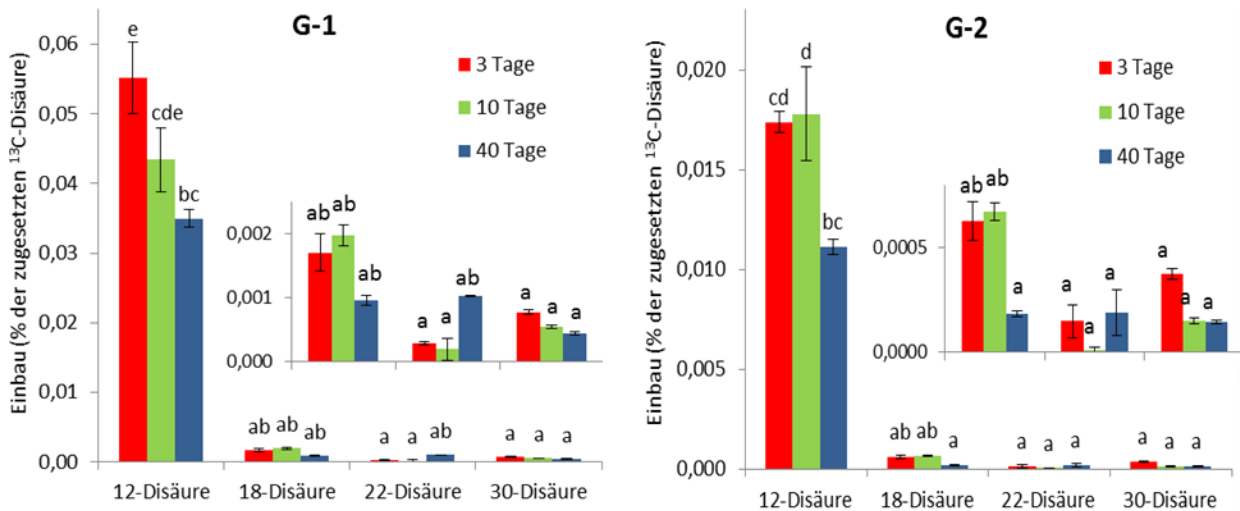


Abbildung 70: Einbau der ^{13}C -markierten Säuren in die PLFA der gramnegativen Gruppen G-1 und G-2

Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass die gramnegativen Gruppen (G-1, G-2) in Analogie zu den grampositiven Gruppen (G+1, G+2) die kurzkettige $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) am effizientesten zum Aufbau ihrer PLFA nutzen können. Weiterhin fällt auf, dass die gramnegativen Gruppen weitaus höhere Mengen der ^{13}C -markierten Dodecandisäure in ihre PLFA eingebaut haben als die grampositiven Bakteriengruppen. So waren nach 3 Tagen fast 0,0551% der applizierten $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) in die Membranfettsäuren der Gruppe G-1 inkorporiert. Die Gruppe G-1 nutzt somit fast neunmal mehr $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) für den Einbau in ihre PLFA (0,0064%) als die Gruppen der grampositiven Bakterien G+1 und G+2. Für die Gruppe G-2 beträgt dieser Wert 0,0174%. Von Tag 3 zu Tag 40 ist im Diagramm eine Abnahme des ^{13}C -Einbaus in die PLFA zu erkennen, die jedoch statistisch nicht nachgewiesen werden kann.

Verglichen mit den anderen mikrobiellen Gruppen waren die gramnegativen Bakteriengruppen G-1 und G-2 in der Verwertung der $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) am aktivsten. Sie konnten die ^{13}C -markierten Dodecandisäure (**3b**) am besten nutzen und die höchste Aufnahme in ihre PLFA erreichen, was auch ihren hohen Umsatz bestätigt. Dies passt gut zur Beobachtung von Griffith et al., dass gramnegative Bakterien am schnellsten auf die Zugabe von organischen Molekülen in speziellen gut verfügbaren Kohlenstoffquellen reagieren.^[237] Dadurch verschaffen sie sich einen Vorteil gegenüber anderen mikrobiellen Gruppen.^[237]

Die ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit 18, 22 und 30 Kohlenstoffatomen (**21b**, **23b**, **39b**) wurden in deutlich geringeren Mengen als die $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) in die PLFA

der gramnegativen Gruppen G-1 und G-2 eingebaut. Sie entsprechen ungefähr der Größenordnung die für die grampositiven Gruppen (G+1, G+2) ermittelt wurde. Zudem ist ein Trend für die [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) und die [1,30-¹³C₂]Triacontandisäure (**39b**) erkennbar, nachdem der ¹³C-Gehalt der PLFA mit steigender Inkubationsdauer abnimmt. Statistisch konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede der Werte bestätigt werden. Die [1,22-¹³C₂]Docosandisäure (**23b**) verhält sich gegensätzlich, was möglicherweise auf die bereits angesprochene höhere Resistenz dieser Disäure gegenüber mikrobiellem Abbau zurückzuführen ist.

Das folgende Diagramm zeigt die Aufnahme der ¹³C-markierten Disäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) in die PLFA der Gruppe der Pilze und vesiculären-arbuskulären Mykorrhiza (Pilze/VAM).

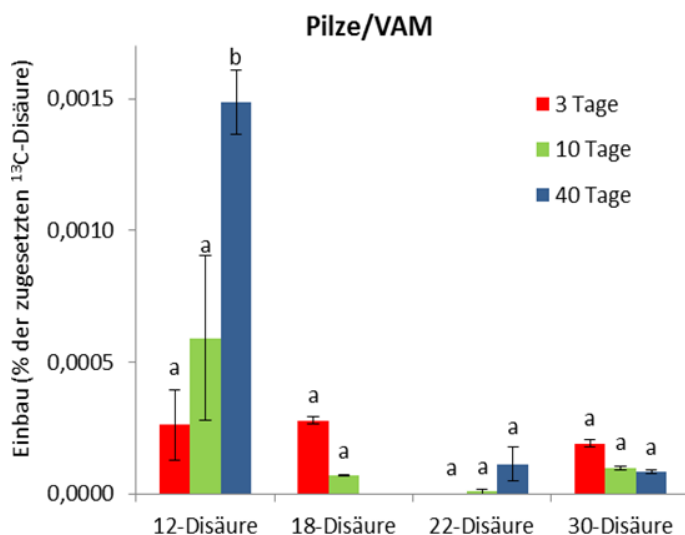


Abbildung 71: Einbau der ¹³C-markierten Säuren in die PLFA der eukaryotischen Gruppe Pilze/VAM

Wie auch alle anderen bisher betrachteten mikrobiellen Gruppen, kann auch die Gruppe der Pilze/VAM die [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) am effizientesten für den Aufbau ihrer Membranfettsäuren verwenden. Die Menge der ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**), die in die PLFA inkorporiert wurde, fiel jedoch viel geringer aus als bei den grampositiven und gramnegativen Bakteriengruppen (G+1, G+2, G-1, G-2). Sie umfasste nach einer Inkubationszeit von 40 Tagen lediglich 0,0015% der applizierten Gesamtmenge. Der prozentuelle Höchstwert für die Inkorporation der [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) in die PLFA der Pilze/VAM fiel somit 36 mal niedriger aus als für die Gruppe der gramnegativen Bakterien G-1 an Tag 3. Dies entspricht den Erkenntnissen von Gunina et al., die feststellten, dass niedermolekulare organische Substanzen im Allgemeinen in höheren Mengen in die PLFA von Bakterienzellen als in die PLFA von Eukaryoten eingebaut werden.^[235] Somit unter-

scheiden sich die hier eingesetzten Disäuren nicht wesentlich von anderen niedermolekularen, bisher als Tracer eingesetzten, Substanzen.

Entgegen dem Verhalten der prokaryotischen Gruppen nahm die Menge der ^{13}C -markierten Dodecandisäure, die in die PLFA aufgenommen wurde, mit steigender Inkubationsdauer zu. Die eukaryotischen Zellen der Pilze und vesikulären-arbuskulären Mykorrhiza sind in ihrem Aufbau größer und komplexer als die Bakterienzellen, wodurch sie über einen langsameren Umsatz verfügen.^[238] Dementsprechend dauert die Anreicherung der PLFA der Eukaryoten mit ^{13}C länger.^[239]

In Analogie zu den betrachteten Bakteriengruppen konnte die Gruppe der Pilze und vesikulären-arbuskulären Mykorrhiza die ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit 18, 22 und 30 Kohlenstoffatomen (**21b**, **23b**, **39b**) deutlich weniger effizient für den Aufbau ihrer PLFA nutzen als die $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**). Zwischen den genannten ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **39b**) waren keine signifikanten Unterschiede in der Menge des Einbaus in die PLFA erkennbar.

Im Folgenden ist das Diagramm zum Einbau der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) in die PLFA der Gruppen der Actinomyceten (Act 1, Act 2) abgebildet.

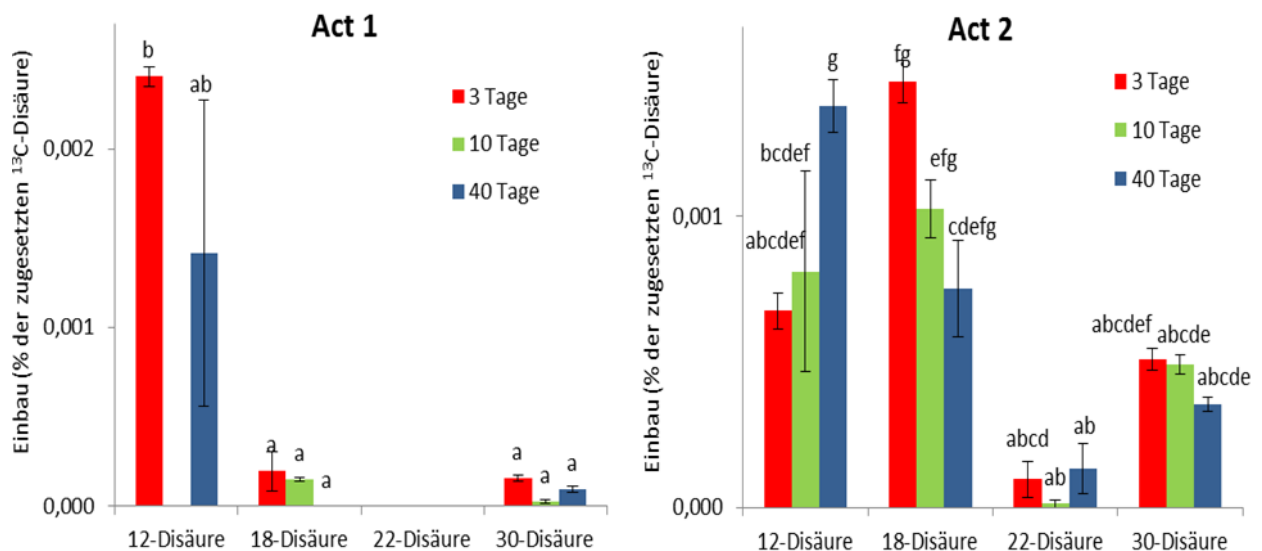


Abbildung 72: Einbau der ^{13}C -markierten Säuren in die PLFA der Gruppen der Actinomyceten Act1 und Act2

Bei Actinomyceten handelt es sich um grampositive Bakterien, die nicht nur als Einzelzellen vorkommen können, sondern häufig ein fadenförmiges Geflecht bilden. Sie gehören zwar zu den Prokaryoten, können in ihrem Verhalten aber auch Eukaryoten ähneln. Die Gruppe Act 1 konnte wie auch alle anderen Mikroorganismengruppen die $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**)

am besten zum Einbau in ihre PLFA nutzen. Die maximal aufgenommene Menge ist jedoch relativ gering und betrug an Tag 3 0,0024% der applizierten [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**). Währenddessen für Tag 10 kein Wert ermittelt werden konnte, scheint die Menge an inkorporierter ¹³C-markierter Dodecandisäure (**3b**) nach 40 Tagen geringer zu sein als nach 3 Tagen. Demnach würde sich die Gruppe Act 1 in ihrem Umsatz wie Bakterien verhalten. Dieser Trend ist jedoch statistisch nicht nachweisbar. Zudem fällt der Fehlerbalken bei Tag 40 sehr groß aus.

Die ¹³C-markierten Dicarbonsäuren mit 18 und 30 Kohlenstoffatomen (**21b**, **39b**) werden in deutlich geringeren Mengen in die PLFA der Gruppe Act 1 aufgenommen. Es ist ein Trend erkennbar, nachdem der ¹³C-Gehalt der Membranfettsäuren mit steigender Inkubationsdauer abnimmt. Statistisch konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den Werten festgestellt werden. Für die [1,22-¹³C₂]Docosandisäure (**3b**) konnte keine Inkorporation in die PLFA der Gruppe Act 1 nachgewiesen werden. Ein Grund hierfür könnte die bereits zuvor erwähnte hohe Resistenz der Säure gegenüber mikrobiellem Abbau sein.

Die Gruppe Act 2 war in der Verwertung der [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) sowie der [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) am aktivsten. Beide Dicarbonsäuren wurden zu maximal 0,0014% der applizierten Gesamtmenge in die PLFA eingebaut. Währenddessen die ¹³C-Anreicherung der PLFA bezüglich der [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) nach 40 Inkubationstagen signifikant zugenommen hatte, ist für die [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) ein Trend zur Abnahme der ¹³C-Anreicherung mit steigender Inkubationsdauer erkennbar. Demnach verhalten sich die Actinomycceten Act 2 betreffend der [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) wie eukaryotische Zellen, da die ¹³C-Anreicherung mit fortschreitender Zeit zunimmt. Eine solche Beobachtung kann jedoch auch auf die Aufnahme nicht der ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**) selbst, sondern der Nekromasse oder der Metabilisierungsprodukte der Disäure zurückzuführen sein. Eine Präferenz der Verwendung von Metaboliten und Nekromasse durch Actinomycceten wurde bereits von Apostel et al. nachgewiesen.^[240] Bezüglich der [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) entspricht das Verhalten der Act 2 allerdings dem typischen Verhalten prokaryotischer Zellen mit einer schnellen Umsatzdynamik.

Die maximale Menge der [1,30-¹³C₂]Triacontandisäure (**39b**), die zum Aufbau der PLFA von den Act 2 verwendet wurde, umfasst ein Drittel der Menge der in die PLFA aufgenommenen [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) und [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**). Im Diagramm nimmt mit steigender Inkubationsdauer der ¹³C-Gehalt der PLFA ab. Demnach entspricht das Verhalten der Gruppe Act 2 bezüglich der [1,30-¹³C₂]Triacontandisäure (**39b**) dem prokaryo-

tischer Zellen. Die [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) wies die geringste Verwertung zum Aufbau der PLFA der Gruppe Act 2 auf. Zwischen den unterschiedlichen Inkubationsdauern bestanden keine signifikanten Unterschiede. Die Tatsache, dass die [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) für die Actinomycetengruppe Act 2 ebenfalls in deutlich geringeren Mengen nutzbar ist als die anderen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren, bestätigt die Annahme, dass die Docosandisäure besonders resistent gegen den Abbau durch Mikroorganismen ist.

Nachfolgend dargestellt ist ein zusammenfassendes Diagramm für den Einbau der ^{13}C -Disäuren in alle detektierten PLFA zu den unterschiedlichen Inkubationsdauern. Betrachtet wurden alle Fettsäuren, die auch in der Standardmischung vorhanden sind (vgl. Kapitel 5).

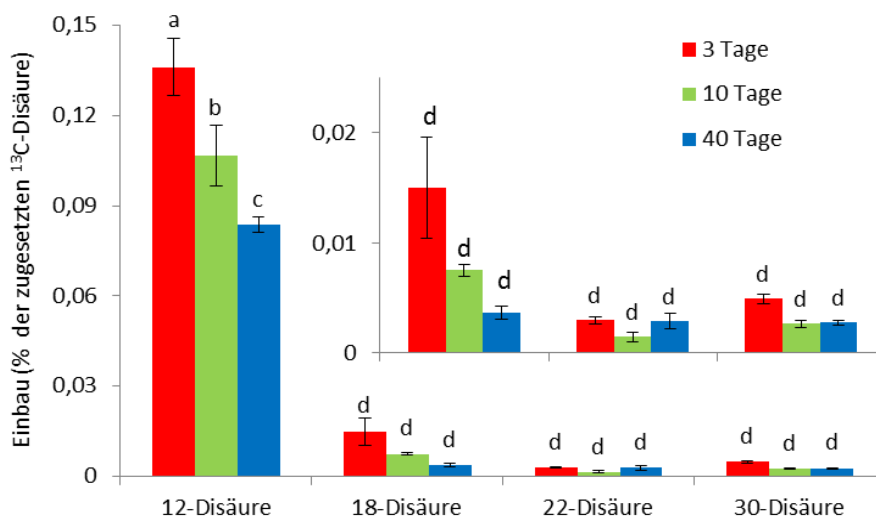


Abbildung 73: Einbau der ^{13}C -markierten Säuren in die PLFA von Mikroorganismen

Das Diagramm zeigt, dass insgesamt 0,136% der zugesetzten [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (**3b**) von Mikroorganismen in ihre PLFA eingebaut wurde. Alle anderen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren wurden in weitaus geringeren Mengen zum Aufbau von Membranfettsäuren genutzt. Die [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (**3b**), bei der es sich um die applizierte Carbonsäure mit der kürzesten Kohlenstoffkette handelt, kann offensichtlich von den Mikroorganismen am besten verwertet werden. Es scheint, als verfügten die Mikroorganismen über Enzyme, die diese Kettenlänge besonders effektiv nutzen können. Die signifikante Abnahme des ^{13}C -Gehaltes mit ansteigender Inkubationsdauer bestätigt, dass es sich bei den Hauptkonsumenten der Säure um Bakterienzellen mit hohem Umsatz handelt. Dies deutete daraufhin, dass Dicarbonsäurekohlenstoff, wenn er mikrobiell aufgenommen wurde, eine kurze Verweildauer im Boden zeigen wird. Gunina et al. führten ähnliche Versuche mit ^{13}C -markiertem Palmitat

durch.^[235] Die Menge des Palmitats, das von den Mikroorganismen in die PLFA eingebaut wurde, war jedoch verglichen mit den ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren deutlich höher. Beim Palmitat handelt es sich um das am häufigsten vorkommende Fettsäureanion in Bakterien und Pilzen, welches zudem eine Vorstufe für die Synthese komplexerer Fettsäuren darstellt.^[241] Dies begründet vermutlich die höhere mikrobielle Verwertbarkeit des Palmitats.

Die Diagramme zur ^{13}C -Inkorporation der unterschiedlichen mikrobiellen Gruppen zeigen, dass die gramnegativen Bakteriengruppe G-1 mengenmäßig die meiste $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) in ihre PLFA integrierte.

Weiterhin wurden die ^{13}C -angereicherten Dicarbonsäuren der Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} (**21b**, **23b**, **39b**) wurden von den Mikroorganismen in deutlich geringeren Mengen in die PLFA eingebaut. Zwar weisen die Werte zum Einbau der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren bezüglich der unterschiedlichen Kettenlängen und Inkubationsdauern keine signifikanten Unterschiede auf, jedoch sind Trends erkennbar. Betrachtet man die Balken des Diagramms, scheint es, als würde die $[1,18-^{13}\text{C}_2]$ Octadecandisäure (**21b**) in größeren Mengen von den Mikroorganismen verwendet werden als die längerkettige $[1,30-^{13}\text{C}_2]$ Triacandisäure (**39b**). Weiterhin ist für beide Säuren ein Trend zur Abnahme des ^{13}C -Gehaltes mit steigender Inkubationsdauer erkennbar, was auf eine überwiegende Nutzung durch Bakterien mit schnellem Kohlenstoffumsatz hindeuten könnte.

Es sieht aus, als würde die $[1,22-^{13}\text{C}_2]$ Docosandisäure (**23b**) in geringeren Mengen als die anderen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mikrobiell verwertet werden. Ein Trend zur Abnahme der ^{13}C -Inkorporation mit steigender Inkubationsdauer ist nicht erkennbar. Dies entspricht der Vermutung zur höheren Stabilität der Docosandisäure, selbst wenn sie dem mikrobiellen Metabolismus zugeführt wurde.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass alle applizierten ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mikrobiell genutzt wurden. Die $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) konnte von den unterschiedlichen Mikroorganismengruppen, ausgenommen der Gruppe Act 2, mit großem Abstand am effizientesten zum Aufbau ihrer PLFA verwendet werden. Ein Grund hierfür könnte die höhere Wasserlöslichkeit der Dodecandisäure (**3**) und ihre damit verbundene partielle Verfügbarkeit aus der Bodenlösung sein. Generell nimmt die Löslichkeit der Disäuren mit steigender Kettenlänge ab. Für die Gruppe Act 2 zeigte sich, dass diese Actinomyceten die $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) und $[1,18-^{13}\text{C}_2]$ Octadecandisäure (**21b**) zu gleichen Anteilen in ihre Membranfettsäuren einbauten. Allgemein wurde festgestellt, dass die grampositiven und gramnegativen Bakteriengruppen (G+1, G+2, G-1, G-2) die mengenmäßig höchste

Inkorporation der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren erreichten. Dies lässt sich mit ihrem höheren Umsatz gegenüber eukaryotischen Zellen begründen. Mit Ausnahme der Docosandisäure (**23b**), ist ein Trend dahin gehend erkennbar, dass die Verwertbarkeit der Dicarbonsäuren für die Mikroorganismen mit steigender Kettenlänge abnimmt. Dieses Erkenntnis geht mit ihrer abnehmender Löslichkeit in Wasser einher. Auffällig ist, dass die Docosandisäure dieser Regel nicht folgt, sondern besonders resistent gegen mikrobielle Zersetzung zu sein scheint. Dies liefert einen wichtigen Hinweis auf die potentielle Coevolution des pflanzlichen und mikrobiellen Metabolismus. Die höchste Abundanz derjenigen Dicarbonsäuren im Suberin, welche die geringste mikrobiell Abbaubarkeit und Verwertbarkeit aufweist, deutet klar darauf hin, dass hier Defizite im mikrobiellen Metabolismus die Entwicklung der Cutin- und Suberinzusammensetzung gesteuert haben. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung des Kreislaufes der Cutin- und Suberinmonomere im Boden.

Auswertung der $^{13}\text{CO}_2$ -Werte

Die nachfolgenden Diagramme zeigen den prozentuellen Anteil der applizierten ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**), der von den Mikroorganismen zu $^{13}\text{CO}_2$ veratmet wurde, bezogen auf die unterschiedlichen Zeitpunkte der Gasprobenentnahme während des Inkubationsexperimentes. Hierbei ist anzumerken, dass auf die Darstellung der Werte für die an Tag 40 entnommen Gasproben verzichtet wurde. Diese zeigten für alle 4 ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) deutlich erhöhte $^{13}\text{CO}_2$ -Mengen im Vergleich zu den anderen Zeitpunkten. Es wird vermutet, dass die Entnahmemenge oder der Entnahmepunkt fehlerhaft waren. Die genaue Ursachenklärung setzt jedoch die erneute Durchführung des Experimentes voraus. Im Falle der Wiederholung der Inkubation wäre es sinnvoll, den Inkubationszeitraum signifikant auf beispielsweise 60 Tage zu verlängern und die Gasprobenentnahme in geringeren Abständen von 2 Tagen durchzuführen. Erst nach der erneuten Durchführung des Experimentes kann mit Sicherheit geklärt werden, ob die Abweichungen durch Fehler bei der Gasprobenentnahme resultierten, oder ob die von den Mikroorganismen veratmete Menge ab Tag 40 tatsächlich wieder zunimmt.

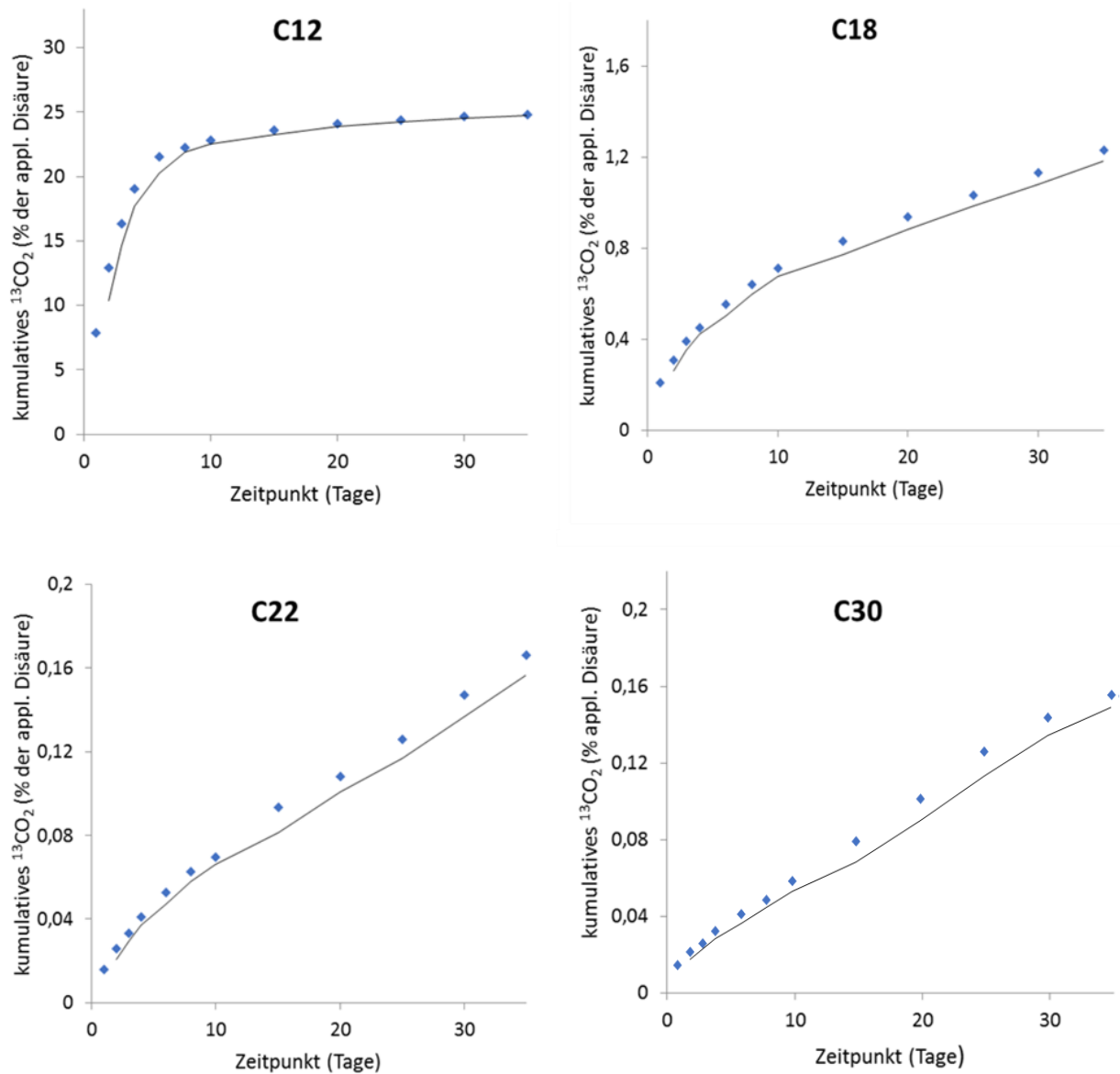


Abbildung 74: Kumulatives ¹³CO₂ aus dem Boden

Die Diagramme zeigen den prozentualen Anteil der ¹³C-markierten Dicarbonsäuren, die mikrobiell zu ¹³CO₂ verstoffwechselt wurden, bezogen auf applizierte Gesamtmenge ¹³C-markierter Disäuren (Kettenlängen C₁₂, C₁₈, C₂₂ und C₃₀) zu unterschiedlichen Zeitpunkten.

Beim Betrachten der Diagramme fällt auf, dass die [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) mit großem Abstand am effizientesten von den Mikroorganismen verstoffwechselt werden konnte. Nach 35 Tagen Inkubationsdauer wurden insgesamt 25% der ursprünglich zuge-setzten ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**) zu ¹³CO₂ veratmet. Der größte Teil davon wurde über den Zeitraum von 6 Tagen verstoffwechselt. Bis zum Tag 6 wurden insgesamt 22% der applizierten [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) von den Mikroorganismen katabolisch genutzt. In dem Zeitraum von Tag 6 bis Tag 35 erfolgte lediglich eine Erhöhung des Wertes auf insgesamt 25%. Die Menge der ¹³C-markierten Dodecandisäure (**3b**), die mikrobiell veratmet wurde, wurde im Laufe des Experimentes täglich geringer. Da sich das kumulative ¹³CO₂ von

Tag 30 bis Tag 35 um lediglich 0,3% erhöhte, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Wert auch nach längerer Inkubationsdauer kaum noch angestiegen wäre.

Die Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} (**21b**, **23b**, **30b**) konnten von den Mikroorganismen in deutlich geringeren Mengen zum Energiegewinn verstoffwechselt werden. Von der applizierten $[1,18-^{13}C_2]$ Octadecandisäure (**21b**) wurden bis zum Tag 40 lediglich 1,56% mikrobiell veratmet. Für die $[1,22-^{13}C_2]$ Docosandisäure (**23b**) ergab sich nach dieser Zeitspanne ein noch geringerer Wert von 0,21%. Die $[1,30-^{13}C_2]$ Triacotandisäure (**39b**) wurde in ähnlich geringen Mengen katabolisch genutzt. Nach 35 Tagen konnten nur 0,19% der zugesetzten ^{13}C -Triacotandisäure (**39b**) von den Mikroorganismen abgebaut werden. Die täglich verstoffwechselte Menge der $[1,18-^{13}C_2]$ Octadecandisäure (**21b**) und der $[1,22-^{13}C_2]$ Docosandisäure (**23b**) wird ab Tag 10 erkennbar geringer. Für die $[1,30-^{13}C_2]$ Triacotandisäure (**39b**) scheint die veratmete Menge über die komplette Zeitspanne gleichbleibend zu sein. Die Kurve des kumulativen $^{13}CO_2$ verläuft für diese Disäure von Tag 1 bis Tag 40 nahezu linear.

Insgesamt brauchen die Mikroorganismen mehr Zeit zum Abbau der längerkettigen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**). Im Gegensatz zu der Dodecandisäure (**3b**), die deutlich schneller von den Mikroorganismen verstoffwechselt wird, ist für die Kurve des kumulativen $^{13}CO_2$ bei den genannten Disäuren keine Annäherung an einen Endwert erkennbar. Es sieht so aus, als würden die ^{13}C -markierten Disäuren (**21b**, **23b**, **30b**) auch nach Ablauf der 35 Tage Inkubationszeit weiter mikrobiell abgebaut werden. Dies könnte damit begründbar sein, dass die ^{13}C -Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) im Vergleich zur ^{13}C -Dodecandisäure (**3b**) nach dieser Zeitspanne noch in deutlich größeren Mengen im Boden vorliegen.

Ein Grund für den langsameren Abbau der ^{13}C -markierten Disäuren (**21b**, **23b**, **30b**) könnte, wie bereits bei den PLFA-Ergebnissen erwähnt, die Wasserlöslichkeit darstellen, die mit steigendem Molekulargewicht der Dicarbonsäuren abnimmt. Die hydrophobe Wirkung des Kohlenstoffgerüsts nimmt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zu. Demnach weist die kurzkettige Dodecandisäure (**3b**) die höchste Verfügbarkeit aus der Bodenlösung auf, wodurch sie für die Mikroorganismen besser verfügbar ist.

Es ist ein Trend dahingehend erkennbar, dass die Menge der applizierten ^{13}C -markierten Dicarbonsäure, die mikrobiell zu $^{13}CO_2$ veratmet wird, mit steigender Kettenlänge der ^{13}C -Disäuren abnimmt. Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen der PLFA-Analysen. Auch dort wurde die ^{13}C -Dodecandisäure (**3b**) verglichen mit den anderen applizierten ^{13}C -markier-

ten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) von den Mikroorganismen mengenmäßig am meisten in ihre PLFA eingebaut.

Durch die Bestimmung der katabolischen Kohlenstoffnutzung ist es möglich, die gesamte Kohlenstoffmenge, die mikrobiell genutzt wurde, abzuschätzen. Dabei handelt es sich sowohl um den Anteil der jeweiligen applizierten ^{13}C -markierten Dicarbonsäure, der von den Mikroorganismen zum Zwecke der Energiegewinnung zu $^{13}\text{CO}_2$ veratmet wurde (katabolische Prozesse), als auch um den Anteil der ^{13}C -markierten Dicarbonsäure der zum Aufbau von mikrobieller PLFA oder anderen Zellbestandteilen verwertet wurde (anabolische Prozesse).^[242] Der prozentuelle Anteil der zugefügten ^{13}C -markierten Disäure, die von den Mikroorganismen veratmet wurde (Katabolismus), konnte über die Anreicherung des $^{13}\text{CO}_2$ mit dem Isotop ^{13}C bestimmt werden. Innerhalb unterschiedlicher Waldökosysteme kann die Kohlenstoffnutzungseffizienz (CUE) zwischen 20% und 80% variieren.^[243] Der im Boden ermittelte CUE-Wert beträgt durchschnittlich 50%.^[244] Im weiteren Verlauf des Textes wird daher eine Kohlenstoffnutzungseffizienz (CUE) von 50% angenommen. Dieser Wert beschreibt den Anteil der ^{13}C -Disäure, der anabolisch verwertet wurde bezogen auf die Menge der ^{13}C -markierten Dicarbonsäure, die insgesamt mikrobiell genutzt wurde.

$$\text{CUE} = \frac{{}^{13}\text{C}_{\text{Biomasse}}}{{}^{13}\text{C}_{\text{Biomasse}} + {}^{13}\text{CO}_2} \times 100$$

Demnach ist bei einer Kohlenstoffnutzungseffizienz (CUE) von 50% die Menge der ^{13}C -markierten Dicarbonsäure, die zum Aufbau mikrobieller Biomasse verwendet wurde, gleich der Menge, die zur Respiration genutzt wurde. Die Addition der prozentuellen Anteile der katabolischen und der anabolischen Kohlenstoffnutzung ergeben bezogen auf die applizierte Gesamtmenge der jeweiligen ^{13}C -markierten Dicarbonsäure, den Anteil der insgesamt mikrobiell genutzt wurde.

Von der dem Boden zugefügten [1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (**3b**) wurden insgesamt 25% mikrobiell veratmet. Bei einer angenommenen CUE von 50% liegt der Anteil der insgesamt mikrobiell genutzten ^{13}C -Dodecandisäure (**3b**) bezogen auf die applizierte Gesamtmenge bei 50%. Die anderen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) wurden in weitaus geringeren Mengen mikrobiell verwertet. Für die mikrobielle Gesamtnutzung der [1,18- $^{13}\text{C}_2$]Octadecandisäure (**21b**) ergab sich ein Wert von lediglich 3,12%. Bezüglich der applizierten [1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandisäure (**23b**) wurden insgesamt nur 0,42% mikrobiell verwertet. Für die [1,30- $^{13}\text{C}_2$]Triacontandisäure (**39b**) lag dieser Wert bei 0,38%.

Verglichen mit den prozentuellen Anteilen der applizierten ^{13}C -markierten Fettsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **30b**), die von den Mikroorganismen in ihre PLFA eingebaut wurden, ist der Anteil der ^{13}C -Dicarbonsäuren, der katabolisch genutzt wurde, um zwei Größenordnungen größer. Während 25% der applizierten $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) veratmet wurden, wurden nur 0,136% der ^{13}C -Disäure zum Aufbau von PLFA verwendet. Dies bestätigt, wie bereits zu Beginn des Kapitels 3.3.6 erwähnt, dass der Einbau in die PLFA lediglich einen kleinen Teil der gesamten mikrobiellen Verwertung widerspiegelt.

Parallel zur Verwertung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **30b**) durch Mikroorganismen wird ein Teil der ^{13}C -Dicarbonsäuren in die unbelebte organische Bodensubstanz (Humus) eingebaut. Aufgrund ihrer großen Oberfläche stellt die organische Substanz des Bodens einen wichtigen Sorbenten für organische und anorganische Stoffe dar. Sie enthält hydrophobe Bereiche, die mit den hydrophoben Kohlenstoffketten der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **30b**) wechselwirken und diese somit stabilisieren können.^[245] Hinzukommend können Veresterungen stattfinden, sodass ein Teil der ^{13}C -Dicarbonsäuren kovalent an die organische Substanz gebunden wird. Die Bindung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren an die organische Bodensubstanz wirkt einem weiteren mikrobiellen Abbau entgegen. Letztlich führen die Stabilisierungsprozesse zu einer deutlichen Verlangsamung der mikrobiellen Abbaurate.^[245] Dies könnte die Annäherung der Kurve des kumulativen $^{13}\text{CO}_2$, das die katabolische Nutzung der ^{13}C -Disäuren (**3b**, **21b**) durch Mikroorganismen beschreibt, an einen Endwert erklären. Im Falle der $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) wurden nach 35 Tagen Inkubationsdauer 25% der ursprünglich zugesetzten ^{13}C -markierten Dodecandisäure (**3b**) mikrobiell zu $^{13}\text{CO}_2$ veratmet. Das Diagramm zeigt, dass nach 6 Tagen bereits 22% der applizierten ^{13}C -Dodecandisäure verstoffwechselt wurden und bis zum Tag 35 lediglich eine Erhöhung des Wertes um 3% stattfand. Wie bereits erwähnt, ergibt sich mit der angenommenen CUE von 50% für die mikrobielle Gesamtnutzung der $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) ein Wert von 50%. Die Ergebnisse führen zur Annahme, dass die verbleibenden 50% der ursprünglich zugesetzten $[1,12-^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) an die organische Bodensubstanz gebunden wurden und daher mikrobiell nicht abgebaut werden können.

Die längerkettigen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) werden von den Mikroorganismen deutlich langsamer zu $^{13}\text{CO}_2$ abgebaut. Im Gegensatz zu der Dodecandisäure (**3b**) ist für die Kurve des kumulativen $^{13}\text{CO}_2$ bei den genannten Disäuren keine Annäherung an einen Endwert erkennbar, weshalb angenommen wird, dass sie auch nach der Inkubationszeit von 35 Tagen weiter mikrobiell abgebaut werden. Aufgrund der zeitgleich verlaufenden

Stabilisierung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) durch die Bindung an die organische Bodensubstanz ist jedoch anzunehmen, dass die mikrobielle Gesamtnutzung dieser Disäuren auch nach längerer Inkubationsdauer deutlich niedriger ausfallen wird als für die ^{13}C -Dodecandisäure (**3b**).

Abschließend zeigen die Ergebnisse, dass die mikrobielle Verwertbarkeit für die ^{13}C -markierte Dodecandisäure (**3b**) mit Abstand am höchsten ist. Es sieht aus, als verfügten die Mikroorganismen über Enzyme, die diese Kettenlänge besonders effektiv nutzen können. Die Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **30b**) mit den Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30} sind deutlich resistenter gegen mikrobielle Zersetzung. Das hohe Vorkommen langkettiger Dicarbonsäuren, vor allem in der pflanzlichen Schutzschicht Suberin, deutet somit auch hier klar daraufhin, dass Defizite im mikrobiellen Metabolismus die Cutin- und Suberinzusammensetzung im Laufe der Evolution gesteuert haben.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Biopolyester Cutin und Suberin bilden hydrophobe Grenzbarrieren, die sich im Laufe der Evolution der Landpflanzen entwickelt haben.^[3] Zwar bot der neue Lebensraum den Pflanzen viele Vorteile für ihre Entwicklung, wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid und Licht in größeren Mengen als die aquatischen Habitate, jedoch erforderte die terrestrische Lebensweise auch spezifische Anpassungen an die neuen Umweltfaktoren.^[4] Der geringe Wassergehalt der Atmosphäre und die begrenzten Wasserressourcen im Boden verlangten effektive Schutzvorrichtungen, die sowohl ober- als auch unterirdische Pflanzenorgane vor unkontrolliertem Wasserverlust schützen.^[5] Bei der Cuticula handelt es sich um eine wachsartige Schicht auf der Außenseite primärer oberirdischer Pflanzenorgane. Sie bildet eine hydrophobe Grenze zwischen dem Pflanzengewebe sowie der Umwelt und bietet somit Schutz vor unkontrollierter Transpiration.^[6] Den Hauptbestandteil dieser Grenzfläche bildet das Biopolymer Cutin. Zudem entwickelten sich im Laufe der Evolution Rhizoide und Wurzeln als spezifische Organe zur kontrollierten Aufnahme von Wasser und Mineralien.^[9] Durch die Einlagerung der wachsartigen Substanz Suberin in die Zellwände definierter Zellen des Wurzelgewebes entsteht eine hydrophobe Barriere zwischen der Pflanze und der Bodenumgebung.^[8] Suberinisierte Zellwände ermöglichen somit einen geregelten Wasser- und Nährstoffhaushalt. Das artübergreifende Vorkommen in allen höheren Pflanzen unterstreicht die Wichtigkeit der Grenzflächenbildner für die Pflanzenwelt.^[12]

Chemisch gesehen handelt es sich bei Cutin und Suberin um Biopolyester.^[11] Den größten Bestandteil der Biopolymere bilden langkettige α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Weitere Monomere sind langkettige aliphatische Fettsäuren, Alkan-1-ole, α,ω -Alkandiole sowie der dreiwertige Alkohol Glycerin. Suberin verfügt zusätzlich über aromatische Domänen, die überwiegend aus Zimtsäure-Derivaten bestehen.^[9] Die Kohlenstoffketten der aliphatischen Bausteine können Kettenlängen von bis zu 32 Kohlenstoffatomen aufweisen.^[62] Durch Verknüpfung der monomeren Bausteine über Esterbindungen entstehen die makromolekularen Grenzflächenbildner. Generell können α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren, die zu den Hauptbestandteilen der Polyester gehören, als typische Biomarker für Cutin und Suberin angesehen werden.^[246]

Der mikrobielle Abbau der Makromoleküle wurde bisher unzureichend erforscht. Zur Entschlüsselung des Abbaus ist es notwendig, den Kreislauf der monomeren Bestandteile im Boden zu betrachten. Zwar ermöglichen Biomarkerstudien bereits eine detaillierte Zuordnung der Lipide zur Quellvegetation, jedoch ist das Wissen über die Prozesse des Lipidumsatzes durch Mikroorganismen noch begrenzt. Als besonders hilfreich bei der Entflechtung des komplexen Netzwerks erwiesen sich Inkubationsversuche mit isotope markierten Substanzen.^[29] Vor allem die positionsspezifische ^{13}C -Markierung von Lipiden ermöglicht neue Einblicke in die Abläufe von Lipidkreisläufen. So können Informationen über die quantitativen Anteile der mikrobiellen Neusynthese einzelner Verbindungen sowie der Transformation und dem intaktem Recycling vorhandener Lipide erlangt werden.^[31]

Problematisch ist jedoch der Mangel an kommerziell erhältlichen ^{13}C -markierten Verbindungen, sodass auch entsprechende Cutin- und Suberinbausteine nicht verfügbar waren. Ein Ziel der Arbeit war daher die Synthese positionsspezifisch markierter α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren. Bei den Zielverbindungen handelte es sich um Dicarbonsäuren der geradzahigen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} , deren Carboxygruppen ^{13}C -angereicht sind. Eine weitere Zielstellung umfasst die Synthese von ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} mit ^{13}C -Markierung an der Carboxygruppe. Zudem galten als Zielverbindungen ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} , C_{22} und C_{30} , deren terminales hydroxyliertes Kohlenstoffatom mit ^{13}C angereicht ist.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden alle Ziele erreicht und die 19 Zielcarbonsäuren erfolgreich dargestellt.

Zwar waren die analogen unmarkierten Zielverbindungen zumeist kommerziell erhältlich und die Synthesewege literaturbekannt, jedoch konnten diese Wege nicht zur Isotopenmarkierung genutzt werden. Vor allem für die Dicarbonsäuren verläuft die großtechnische Herstellung vorwiegend über Biotransformationsprozesse.^[123] Diese bieten allerdings keine Möglichkeit zur Einführung des ^{13}C -Isotopes, da die Kohlenstoffkette bezüglich der Kohlenstoffatome unverändert bleibt. Die Herstellung der isotope markierten Verbindungen erforderte daher die Entwicklung spezieller auf die jeweiligen Zielsubstanzen individuell angepasste Syntheserouten, die die Verwendung von einfachen ^{13}C -angereicherten Edukten ermöglichten.

Für die einzelnen Syntheseschritte wurde sich an den Literaturvorschriften orientiert, die die Synthese von Verbindungen beschreiben, die den Zielverbindungen strukturell ähnlich sind. Häufig wiesen diese Variationen bezüglich funktioneller Gruppen oder kürzerer Kettenlängen

auf. Die Reaktionen wurden daher zunächst unter der Verwendung analoger unmarkierter Edukte auf die Zielverbindungen angepasst und optimiert. Vor allem die Darstellung langkettiger Substanzen, die sich häufig reaktionsträger verhielten als die entsprechenden Verbindungen kürzerer Kettenlänge und eine deutlich schlechtere Löslichkeit aufwiesen, erforderten angepasste Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungen. Aufgrund der generell hohen Kosten der isotopenangereicherten Ausgangsverbindungen wurde zudem darauf geachtet, möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen. Außerdem wurde bei den mehrstufigen Synthesen die ^{13}C -Markierung in einem möglichst späten Schritt der Syntheseroute eingeführt. Auf diese Weise konnte vermieden werden, dass es bereits bei den Aufarbeitungsprozessen der Vorstufen zu Verlusten der teuren ^{13}C -angereichertern Zwischenprodukte kam. Weiterhin wurde eine hohe Stoffreinheit angestrebt. Diese war wichtig, um ausschließen zu können, dass Verunreinigungen die Ergebnisse von späteren Inkubationsexperimenten oder anderen bodenchemischen Versuchen stören. Die Bestätigung der Reinheit erfolgte anhand einer Kombination unterschiedlicher Analysemethoden. So wurden von allen ^{13}C -markierten Verbindungen IR-, ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen und die Schmelztemperaturen der Feststoffe bestimmt. Falls möglich wurden GC/MS-Messungen durchgeführt. Weiterhin konnte die Reinheit durch Elementaranalysen bestätigt werden.

Die Einführung des Kohlenstoffisotops ^{13}C gelang bei allen Zielverbindungen durch die Verwendung von ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid (99 at%). Dies kann als besonders vorteilhaft betrachtet werden, da ^{13}C -Kaliumcyanid im Vergleich zu vielen anderen ^{13}C -markierten Verbindungen relativ kostengünstig erhältlich ist. Trotzdem ist es weitaus teurer als Kaliumcyanid mit natürlicher Isotopenverteilung. Der Molpreis von unmarkiertem Kaliumcyanid liegt bei ungefähr 0,70 €/mol, währenddessen ^{13}C -markiertes Kaliumcyanid 18.000 €/mol kostet.^[125,126]

Zur Darstellung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{12} und C_{14} (**3a**, **3b**) wurden die α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{10} und C_{12} (**A**, **B**) verwendet. Diese wurden durch eine nucleophile Substitution mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu den entsprechenden ^{13}C -markierten Dinitrilen (**1b**, **2b**) umgesetzt. Dabei wurde die Kohlenstoffkette um jeweils 2 ^{13}C -Atome verlängert, sodass die Kettenlänge der Zielkettenlänge entsprach. Durch eine sauerkatalysierte Nitrilhydrolyse mit Salzsäure konnten die Zielverbindungen (**3b**, **4b**) erhalten werden.

Die Synthese der ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} und C_{24} (**20b** - **24b**) erfolgte aus unmarkierten α,ω -Dicarbonsäuren, deren Kettenlänge um 2

Kohlenstoffatome kürzer war als die Kohlenstoffkette der Zielverbindungen. Eine Darstellung aus α,ω -Dibromalkanen war nicht möglich, da die entsprechenden Verbindungen nicht kommerziell erhältlich sind. Zunächst wurden die α,ω -Dicarbonsäuren (**C** - **G**) durch Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden α,ω -Diolen (**5** - **9**) reduziert. Mittels Tosylchlorid erfolgte eine Umsetzung zu α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**10** - **14**). Somit wurden die Hydroxygruppen in bessere Abgangsgruppen überführt. Nachfolgend wurde die Tosylgruppe nucleophil durch $^{13}\text{CN}^-$ substituiert, sodass ^{13}C -markierte Dinitrile (**15b** - **19b**) entstanden, deren Kettenlängen den Zielkettenlängen entsprachen. Diese wurden unter saurer Katalyse zu den angestrebten ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren (**20b** - **24b**) hydrolysiert. Die Synthese der ^{13}C -markierten Tetracosandisäure (**24b**) erfolgte, indem zunächst Docosandisäure (**G**) über den beschriebenen Syntheseweg aus Eicosandisäure (**F**) hergestellt wurde.

Für die ^{13}C -Markierung der langkettigen α,ω -Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{26} , C_{28} und C_{30} (**37** - **39**) eigneten sich die bereits vorgestellten Syntheserouten jedoch nicht, da die dazu notwendigen Edukte nicht kommerziell erhältlich waren. Es wurde sich daher dazu entschieden, geeignete langkettige Edukte aus kürzeren Kohlenstoffketten aufzubauen. Dazu wurden kurzkettige ω -Bromalkene (**H**, **I**) in die analogen Grignard-Reagenzien überführt und über eine Grignard-mono-Kupplung mit den α,ω -Dibromalkanen (**A**, **J**) gekuppelt. Nachfolgend erfolgte die Kupplung der verlängerten ω -Bromalkene (**25** - **27**) mithilfe des Grubbs-I-Katalysators zu langkettigen α,ω -Dibromalkanen (**28** - **30**). Im nächsten Reaktionsschritt wurde die interne Doppelbindung der α,ω -Dibromalkanen (**28** - **30**) mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff hydriert. Die entstandenen α,ω -Dibromalkane (**31** - **33**) wurden anhand einer nucleophilen Substitution mit ^{13}C -markiertem Kaliumcyanid zu den entsprechenden ^{13}C -markierten Dinitrilen (**34b** - **36b**) umgesetzt. Abschließend erfolgte eine saure Nitrilhydrolyse mit Schwefelsäure, sodass die ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**37b** - **39b**) als Zielverbindungen entstanden.

Mit den 3 beschriebenen Syntheserouten gelang die Herstellung der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren der geradzahigen Kettenlängen C_{12} bis C_{30} in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die unterschiedlichen Kettenlängen und der Mangel an kommerziell erhältlichen Edukten, erforderten die Entwicklung spezifischer Synthesestrategien in Abhängigkeit der Produktkettenlängen. Mit Ausnahme der Verbindung **18b** konnten die ^{13}C -markierten Dinitrile (**1b**, **2b**, **15b** - **19b**, **34b** - **36b**) in sehr guten Ausbeuten von 91% bis 97% aus den entsprechenden α,ω -Dibromalkanen (**A**, **B**, **31** - **33**) und α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (**10** - **14**) erhalten werden. Die anschließende Nitrilhydrolyse lieferte die ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**) in ebenfalls sehr guten Ausbeuten zwischen 80% bis 93%.

Zur ^{13}C -Markierung der Carboxygruppe der ω -Hydroxycarbonsäure mit der Kettenlänge C_{14} (**43b**) wurde Tridecandisäure (**K**) als Edukt verwendet. Diese wurde zunächst mittels Lithiumaluminiumhydrid zu Tridecan-1,13-diol (**40**) reduziert. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgte eine Monobromierung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Toluol, wobei 13-Bromtridecan-1-ol (**41**) gebildet wurde. Nachfolgend wurde der entstandene ω -Bromalkohol (**41**) durch eine nucleophile Substitution mit ^{13}C -Kaliumcyanid zum entsprechendem ^{13}C -markiertem ω -Hydroxynitril (**42b**) umgesetzt. Die Kettenlänge entsprach nun der Kettenlänge der Zielsubstanz. Zuletzt erfolgte eine alkalische Nitrilhydrolyse mit Natriumhydroxid in Methanol und Wasser, sodass die Zielverbindung $[1-^{13}\text{C}_1]14$ -Hydroxytetradecansäure (**43b**) entstand. Auf eine sauerkatalysierte Hydrolyse wurde verzichtet, um Veretherungen und Veresterungen als Nebenreaktionen zu verhindern.

Die beschriebene Synthesestrategie konnte nicht zur Darstellung der ω -Hydroxycarbonsäuren mit der Kettenlänge C_{18} , C_{22} und C_{30} , die an der Carboxygruppe ^{13}C -markiert sind (**49b**, **60b**, **61b**), verwendet werden. Leider waren die entsprechenden α,ω -Dicarbonsäuren mit ungeraden Kettenlängen kommerziell nicht verfügbar. Es wurde sich daher dazu entschieden, die Verbindungen (**49b**, **60b**, **61b**) ausgehend von α,ω -Dienen (**50** - **52**) zu synthetisieren, deren Kohlenstoffgerüst um ein Kohlenstoffatom kürzer ist als das der Zielverbindung. Diese wurden dargestellt, indem zunächst die ω -Bromalkene (**H**, **I**, **M**) in die analogen Grignard-Reagenzien überführt wurden und anschließend über eine Grignard-bis-Kupplung mit den α,ω -Dibromalkanen (**N**, **O**) zu den α,ω -Dienen (**50** - **52**) umgesetzt wurden. Nachfolgend wurden die α,ω -Diene (**50** - **52**) hydroboriert und anschließend mittels Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden α,ω -Diolen (**53** - **55**) oxidiert. Es erfolgte die Monobromierung der α,ω -Diolen (**53** - **55**) durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure in Cyclohexan. Die entstandenen ω -Bromalkohole (**47**, **56**, **57**) konnten mittels ^{13}C -Kaliumcyanid in die entsprechenden ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile (**48b**, **58b**, **59b**) überführt werden. Durch die Verlängerung um ein Kohlenstoffatom wurden die Zielkettenlängen erreicht. Abschließend wurden die angestrebten ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (**49b**, **60b**, **61b**) durch die alkalische Hydrolyse der ω -Hydroxynitrile (**48b**, **58b**, **59b**) mit Natriumhydroxid in Ethanol erhalten.

Die beiden entwickelten Synthesestrategien ermöglichten die Darstellung der an den Carboxylgruppen ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{18} , C_{22} und C_{30} (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. So wurden die ^{13}C -markierten ω -Hydroxynitrile in sehr guten Ausbeuten von 94% bis 96% erhalten. Für die ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren konnten ebenfalls sehr gute Ausbeuten zwischen 87% und 93% erzielt werden.

Zuletzt erfolgte die Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₄, C₁₅, C₁₈, C₂₂ und C₃₀ (**96b** - **100b**), deren terminales hydroxyliertes Kohlenstoffatom ¹³C-angereichert ist. Dazu wurden ω -Bromalkene analoger Kettenlängen (**26**, **27**, **68** - **70**) über Grignard-mono-Kupplungen hergestellt. Diese wurden im nächsten Schritt mit ¹³C-markiertem Kaliumcyanid umgesetzt, sodass ¹³C-markierte ω -Alkenylnitrile (**71b** - **75b**) entstanden. Somit wurde die Kettenlänge der Zielverbindungen zunächst um ein Kohlenstoffatom überschritten. Anschließend erfolgte die Hydrolyse der ¹³C-markierten ω -Alkenylnitrile (**71b** - **75b**) mit Natriumhydroxid in Ethanol. Die entstandenen ¹³C-markierten ω -Alkenylsäuren (**76b** - **80b**) wurden mit Lithiumaluminiumhydrid zu ¹³C-markierten ω -Alkenylalkoholen (**81b** - **85b**) reduziert. Unter der Verwendung von Essigsäureanhydrid in Pyridin wurde die Hydroxygruppe der ¹³C-markierten ω -Alkenylalkohole (**81b** - **85b**) acetyliert, um sie vor Oxidationen zu schützen. Im nächsten Schritt wurde die Doppelbindung der ¹³C-markierten ω -Alkenylacetate (**86b** - **90b**) mit Kaliumpermanganat im sauren Milieu oxidiert, sodass sich ¹³C-markierte ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) bildeten. Da bei der oxidativen Spaltung Methansäure entstand, wurde die Kettenlänge um ein Kohlenstoffatom verkürzt, wodurch sie der Zielkettenlänge entsprach. Zur Freisetzung der Hydroxygruppen wurden die ¹³C-markierten ω -Acetoxycarbonsäuren (**91b** - **95b**) mit einer Lösung aus Natriumhydroxid in Methanol versetzt.

Anhand der entwickelten Synthesestrategie konnten sowohl die kurzkettigen ω -Hydroxycarbonsäuren (**96b** - **98b**) als auch die langkettigen ω -Hydroxysäuren (**99b**, **100b**) dargestellt werden, deren terminale Kohlenstoffatome ¹³C-angereichert sind. Für alle Synthesestufen, mit Ausnahme der Verbindungen **91b** und **100b**, wurden sehr gute Ausbeuten zwischen 84% und 96% erreicht.

Zusammenfassend konnte die Synthese aller Zielverbindungen (**3b**, **4b**, **20b** - **24b**, **37b** - **39b**, **43b**, **49b**, **60b**, **61b**, **96b** - **100b**) erfolgreich umgesetzt werden. Durch die ¹³C-Markierung der ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C₁₄, C₁₈, C₂₂ und C₃₀ an der Carboxygruppe (**43b**, **49b**, **60b**, **61b**) sowie am terminalen Kohlenstoffatom (**96b** - **100b**) wurden Synthesestrategien zur Isotopenmarkierung von ω -Hydroxycarbonsäuren unterschiedlichster Kettenlängen entwickelt. Die konzipierten Syntheserouten ermöglichen somit auch die Darstellung ¹³C-markierter ω -Hydroxycarbonsäuren, deren Kohlenstoffkettenlänge von den bereits synthetisierten Verbindungen abweicht. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Synthesestrategien für andere Kettenlängen zwischen 14 und 30 Kohlenstoffatomen geeignet sind. Hinzukommend wurde durch die erfolgreiche Synthese der [15-¹³C]₁15-Hydroxypenta-

decansäure (**97b**) bestätigt, dass die entwickelten Syntheserouten ebenfalls für die Herstellung von Carbonsäuren mit ungerader Kettenlänge verwendbar sind und sich problemlos auf diese übertragen lassen.

Neben den hohen Ausbeuten und Reinheiten gelang es, die Synthesekosten für alle ^{13}C -markierten Verbindungen relativ gering zu gestalten. Das vergleichsweise kostengünstige ^{13}C -Kaliumcyanid konnte im nahezu äquimolaren Stoffmengenverhältnis zur Anzahl der zu substituierenden Abgangsgruppen eingesetzt werden. Eine Verschwendung der ^{13}C -Komponente konnte somit verhindert werden.

Insgesamt wurden im Rahmen der Arbeit 152 organische Verbindungen synthetisiert. Bei 78 der synthetisierten Substanzen handelt es sich um Verbindungen, deren Darstellung bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Davon waren 58 Substanzen an spezifischen Molekülpositionen mit ^{13}C -angereichert.

Ein weiteres Ziel bestand in der Planung und Ausführung eines Inkubationsexperimentes mit ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren, die im Rahmen der Arbeit synthetisiert wurden. Auf diese Weise sollte überprüft werden, ob die verwendeten α,ω -Dicarbonsäuren von Mikroorganismen verwertet werden können. Zur Durchführung des Experimentes wurde ein Auenboden verwendet. Dieser wurde mit den ^{13}C -markierten α,ω -Dicarbonsäuren der Kettenlängen C_{12} , C_{18} , C_{22} und C_{30} versetzt und für 40 Tage bei $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ inkubiert. Während dieser Zeit wurden von den Proben wiederholt Gasproben genommen, um die Anreicherung des CO_2 mit dem Isotop ^{13}C zu unterschiedlichen Zeitpunkten zu bestimmen. Zudem wurden PLFA-Analysen mit Proben, die an den Tagen 3, 10 und 40 entnommen wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse bewiesen, dass unterschiedliche Gruppen von Mikroorganismen in der Lage sind, die Cutin- und Suberinmonomere abzubauen und zu verwerten. Von den 4 applizierten Dicarbonsäuren wurde die $[1,12\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Dodecandisäure (**3b**) mit großem Abstand am effizientesten mikrobiell genutzt. Für alle anderen ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **39b**) ergab sich eine weitaus geringere Inkorporation in die PLFA der Mikroorganismen. Die $[1,22\text{-}^{13}\text{C}_2]$ Docosandisäure (**23b**) wies die höchste Resistenz gegenüber mikrobiller Zersetzung auf. Dies entspricht ihrem häufigen Vorkommen in der pflanzlichen Schutzschicht Suberin.^[21,236] Die höchste Aufnahme der ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren in ihre PLFA erreichten die gramnegativen Bakterien. Generell verwerteten die Bakterien höhere Mengen der zugesetzten ^{13}C -Dicarbonsäuren als die eukaryotischen Gruppen, was auf ihren höheren Umsatz zurückgeführt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die applizierten Cutin- und Suberinmonomere einem mikrobiellen Abbau unterliegen und von unterschiedlichen Mikro-

organismengruppen zum Aufbau ihrer Membranfettsäuren verwertet werden können. Durch die Anreicherung des CO₂ mit dem Isotop ¹³C konnte zudem nachgewiesen werden, dass die Mikroorganismen die ¹³C-markierten Fettsäuren zur Energiegewinnung nutzen können. Die mit Abstand effizienteste katabolische Nutzung konnte für die [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) beobachtet werden. Alle anderen applizierten ¹³C-markierten Dicarbonsäuren (**21b**, **23b**, **39b**) wurden von den Mikroorganismen in deutlich geringeren Mengen veratmet.

Hinzukommend lassen die Ergebnisse des Inkubationsexperimentes vermuten, dass ein Teil der zugefügten ¹³C-markierten Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) durch den Einbau in die organische Bodensubstanz stabilisiert wurde. Eine Überprüfung dieser Annahme ist im Rahmen nachfolgender Arbeiten geplant. Der Anteil der ¹³C-Dicarbonsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**), der aufgrund hydrophober Wechselwirkungen an der organischen Substanz des Bodens haftet, kann mit organischen Lösungsmitteln aus dem Boden extrahiert und anschließend bestimmt werden. Um den Anteil der ¹³C-markierten Fettsäuren (**3b**, **21b**, **23b**, **39b**) zu ermitteln, der über Esterbindungen kovalent an die organische Bodensubstanz gebunden wurde, ist es möglich, den Boden nach der Extraktion der freien Lipide mit esterspaltenden Reagenzien zu behandeln, um die gebundenen Lipide freizusetzen und nachfolgend zu quantifizieren.

Die entwickelten Syntheserouten zur positionsspezifischen ¹³C-Markierung von α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren legen den Grundstein zur Herstellung weiterer Cutin- und Suberinbausteine. Das erlangte Wissen und die optimierten Synthesen leisten auch zur ¹³C-Markierung weiterer ungesättigter oder mittelkettig oxygenierter Monomere einen wertvollen Beitrag. Vor allem die ω -Hydroxycarbonsäuren der Grenzflächenbildner sind häufig durch den Einbau von einer Epoxygruppe oder von 1 bis 2 Hydroxygruppen funktionalisiert.^[9] Auch langkettige Alkanole und Alkandiole, die ebenfalls Bestandteile der Biopolymere sind, können mithilfe der Synthesestrategien an den Kohlenstoffatomen der Hydroxygruppen mit dem Isotop ¹³C angereichert werden.

Zukünftig wäre es besonders interessant, Ausschnitte der Cutin- und Suberinstruktur nachzubilden. Diese könnten in geeigneten Experimenten dabei helfen, nachzuvollziehen, wie das komplexe Biopolymer im Boden zerlegt wird. Durch die Veresterung der ¹³C-markierten α,ω -Dicarbonsäuren und der ¹³C-markierten ω -Hydroxycarbonsäuren untereinander oder mit Alkoholen, bestünde die Möglichkeit, Dimere und Oligomere herzustellen.

Eine weitere Option wäre die Synthese von Cutin- und Suberinmonomeren, die nicht an den funktionellen Gruppen markiert sind, sondern im Ketteninneren ¹³C-angereicherte Positionen

aufweisen. Solche Verbindungen könnten ebenfalls durch geeignete bodenchemische Experimente zur Aufklärung des Abbaus von Cutin und Suberin beitragen oder neue Einblicke in die komplexen Abläufe von Lipidkreisläufen liefern.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Synthesen mit ^{13}C -markierten Substanzen wurden vor der Durchführung mit unmarkierten Verbindungen optimiert. In den Reaktionsschemata sind nur die Gleichungen der Umsetzungen mit ^{13}C -markierten Substanzen gezeigt. Bei der Benennung der Verbindungen bezieht sich der Index **a** immer auf unmarkierte Stoffe, während der Index **b** ^{13}C -markierte Substanzen beschreibt.

Weiterhin wurden alle kommerziell erworbenen Chemikalien, Gase und Lösungsmittel von den Firmen Abcr, Acros Organics, Air Liquide, Alfa Aesar, Carl Roth, Deutero, Fisher Scientific, Köhler, Lach-Ner, Linde, Merck, Messer, Sigma-Aldrich, TCI und Vwr bezogen. Das verwendete ^{13}C -markierte Kaliumcyanid wurde von der Firma Deutero erworben und verfügte über den Reinheitsgrad „reinst“ (99%). Hinzukommend wurde ausschließlich Petrolether mit einem Siedebereich von 40 - 60 °C gekauft und verwendet.

Nach spektroskopischen Untersuchungen hinsichtlich der Reinheit wurden die kommerziell erhaltenen Substanzen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Absolutierung der Lösungsmittel Diethylether und Tetrahydrofuran erfolgte bei Bedarf mit elementarem Natrium unter Verwendung von Benzophenon als Indikator, indem bis zur Blaufärbung gerührt wurde. Unmittelbar vor Gebrauch wurden die Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre frisch destilliert.

Alle Synthesen, die eine inerte Arbeitsweise erforderten, wurden unter Stickstoffatmosphäre mit der Schlenktechnik durchgeführt. Die eingesetzten Glasgeräte wurden hierfür vor dem Gebrauch mehrmals sekuriert.

Für die präparative Säulenchromatographie der chemischen Synthesen wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.040 mm bis 0.063 mm der Firma Machery-Nagel als stationäre Phase verwendet. Die säulenchromatographischen Trennungen im Rahmen der Phospholipid-fettsäure-Analyse erfolgte unter Verwendung von Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.063 mm bis 0.200 mm, das von der Firma Merck erworben wurde.

Dünnschichtchromatographische Trennungen wurden auf DC-Fertigfolien der Firma Machery-Nagel durchgeführt, deren stationäre Phase aus Kieselgel 60 und dem Fluoreszenz-Indikator UV₂₅₄ bestand. Die Detektion der farblosen Substanzen erfolgte neben dem Bestrahlen mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm bzw. 366 nm auch durch Eintauchen der Folien in eine Kaliumpermanganat- oder ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Weiterhin wurde eine Iodkammer zum Anfärben von Substanzflecken verwendet.

Verbindungen, die nachfolgend mit* gekennzeichnet sind, wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Imhof unter meiner Anleitung synthetisiert.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Ein Teil der Spektren wurde mit einem Avance DRX 600-Spektrometer (600 MHz für ^1H -NMR und 151 MHz für ^{13}C -NMR) der Firma Bruker an der Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn aufgenommen.

Weiterhin wurden die beiden Spektrometer Bruker Avance 400 (400 MHz für ^1H -NMR und 101 MHz für ^{13}C -NMR) und Bruker Avance Ultrashield 600 (600 MHz für ^1H -NMR und 151 MHz für ^{13}C -NMR) an der Dublin City University auf Irland verwendet.

Hinzukommend wurde das NMR-Spektrometer JNM-ECZ500R (500 MHz für ^1H -NMR und 126 MHz für ^{13}C -NMR) der Firma Jeol an der Universität Koblenz-Landau, am Campus Koblenz genutzt.

Die chemische Verschiebung der Restprotonen des verwendeten Lösungsmittels fungierte als interner Standard. Als Lösungsmittel dienten hierbei CDCl_3 (99,8%), DMSO (99,8%), MeOD (99,8%) und THF (99,5%) der Firma Deutero. Diese wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle aufgeführten Signale beziehen sich nur auf das Produkt.

5.2.2 Elementaranalyse

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanalysen wurden mit einem vario MICRO cube Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH an der Technische Universität Ilmenau durchgeführt.

Ebenfalls wurde ein vario EL III Elementaranalysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH an der Friedrich-Schiller-Universität Jena eingesetzt.

5.2.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatogramme der CO_2 -Proben im Rahmen der Inkubationsexperimente wurden mit dem Gaschromatograph 7890A der Firma Agilent angefertigt. Dieser verfügte über den Druckoptimierer TLPO der Firma Teckso, um eine präzise Regulierung des Probenschleifendruckes und eine reproduzierbare Injektion von Gasproben sicherzustellen. Die Vortrennung der Analyten erfolgte über eine Säule des Typs HayesepQ der Firma Agilent mit einer Länge von 3 m und einem Innendurchmesser von 1 mm. Von dort aus gelangten die Gase CO_2 und N_2O über 2 HayesepQ-Säulen zu einem ECD-Detektor. Die Säulenlänge betrug 1,5m und 3,0

m. Beide Säulen wiesen einen Innendurchmesser von 1 mm auf. CH₄ ging nach der ersten HayesepQ-Säule über eine Molsiebsäule auf einen FID-Detektor. Die Molsiebsäule war mit Molsieb 5Å gepackt, verfügte über 1 mm Innendurchmesser und eine Länge von 1,5 m.

5.2.4 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die Gaschromatogramme und Massenspektren für die organischen Synthesen wurden am Institut für Integrierte Naturwissenschaften der Universität Koblenz-Landau mit einem GC/MS-System der Firma Finnigan MAT erstellt. Das Kopplungsgerät bestand aus einem GCQ Gaschromatograph und einem GCQ MS-Detektor. Im Gaschromatograph war eine Säule der Firma Machery-Nagel verbaut, die sich aus 5% Diphenyl- und 95% Dimethylpolysiloxan zusammensetzte. Die Säulenlänge betrug 30 m, der Innendurchmesser 0,25 mm und die Filmdicke 0,25 µm. Als Ionisierungsmethode wurde die Elektronenstoßionisation (EI) verwendet.

Am Büsgen-Institut der Georg-August-Universität Göttingen wurden die Messungen der Proben der Inkubationsversuche mit einem GC/MS-System angefertigt, das aus der Kopplung des Gaschromatographen 7890B mit dem MS-Detektor 5977 der Firma Agilent bestand. Der Gaschromatograph enthielt 2 Säulen der Firma Agilent, die miteinander kombiniert waren. Dabei handelte es sich um eine GC-Säule aus 5% Diphenyl- und 95% Dimethylpolysiloxan mit einer Länge von 30m, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 µm. Die andere Säule bestand aus 1% Diphenyl- und 99% Dimethylpolysiloxan und war 15m lang. Der Innendurchmesser umfasste 0,25 mm und die Filmdicke betrug 0,25 µm. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektronenstoßionisation (EI).

5.2.5 Gaschromatographie mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie-Kopplung

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden mit einem CG-C-IRMS bestimmt, das aus dem Gaschromatograph Trace GC 2000 der Firma ThermoQuest, der Verbrennungseinheit Combustion Interface III und dem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer DeltaPlus der Firma Finnigan bestand. Im Gaschromatograph waren 2 Säulen der Firma Agilent verbaut, die miteinander kombiniert waren. Es handelte sich dabei um eine 30 m lange GC-Säule aus 5% Diphenyl- und 95% Dimethylpolysiloxan und eine 15 m lange Säule aus 1% Diphenyl- und 99% Dimethylpoly-

siloxan. Beide Kapillarsäulen verfügten über einen Innendurchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,25 μm . Als Ionisierungsmethode diente die Elektronenstoßionisation (EI).

5.2.6 Elementaranalyse mit Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie-Kopplung

Zur Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde ebenfalls ein EA-IRMS verwendet. Dieses bestand aus dem Elementaranalysator Flash 2000, der über die ConFloIII-Universalschnittstelle an das Isotopenverhältnis-Massenspektrometer Delta V Advantage gekoppelt war. Alle Geräte wurden von der Firma Thermo Fisher Scientific erworben.

5.2.7 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit einem IRPrestige-21 FTIR Spektrometer der Firma Shimadzu bei 298 K aufgenommen. Zur Aufnahme der Spektren wurde die ATR-Einheit MIRacle der Firma PIKE Technologies verwendet.

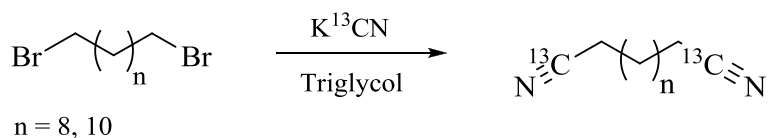
5.2.8 Schmelzpunktbestimmung

Zur Schmelzpunktbestimmung wurde das Melting Point Meter MPM-HV2 der Firma LLG-Labware verwendet. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte visuell mit der halbautomatischen Messmethode.

5.3 Synthese ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)

5.3.1 Synthese der Dinitrile mit den Kettenlängen C_{12} & C_{14}

(modifiziert nach^[189])



- Reaktionsschema 1 -

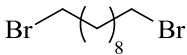

In einen 25 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 3,20 mmol des α,ω -Dibromalkans (**A**, **B**) eingewogen und mit 10 ml Triethylenglycol versetzt. Anschließend wurden dem Gemisch 6,56 mmol Kaliumcyanid (427 mg KCN, 433 mg K^{13}CN) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden auf 140 °C erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion und dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde die gelbliche Lösung unter Zugabe von 40 ml demineralisiertem Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde viermal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinigten organischen Phasen mit demineralisiertem Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde mittels Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die Aufreinigung der öligen Rohprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie mit Kieselgel als stationärer Phase. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Diethylether und Petrolether (1:2) verwendet. Die Detektion der Produkte erfolgte durch begleitende Dünnschichtchromatographie. Bei den Produkten handelte es sich je nach Kettenlänge um ein klares, farbloses Öl (**1a**, **1b**) oder einen weißen, wachsartigen Feststoff (**2a**, **2b**).

Ausbeuten: **1a** 578 mg (94%), **1b** 566 mg (91%), **2a** 691 mg (98%), **2b** 690 mg (97%)

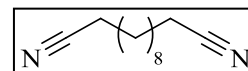
Übersicht der eingesetzten α,ω -Dibromalkane:

Dibromalkan A		$M = 300,07 \text{ g/mol}$
1,10-Dibromdecan		$m = 960 \text{ mg}$
Dibromalkan B		$M = 328,13 \text{ g/mol}$
1,12-Dibromdodecan		$m = 1050 \text{ mg}$

Dodecannitril (1a)Summenformel: C₁₂H₂₀N₂

Molare Masse: 192,30 g/mol

CAS: 4543-66-2



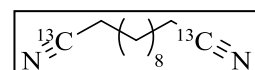
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2926 (s, CH₂), 2854 (m, CH₂), 2245 (w, C≡N), 1462 (m, CH₂), 1425 (m, CH₂), 723 (m, CH₂)

MS (ED): m/z (%) = 191 (1) [M⁺ - H], 174 (1), 163 (1), 152 (2) [M⁺ - C₂H₂N], 124 (2) [M⁺ - C₄H₆N], 110 (10) [C₇H₁₂N⁺], 97 (14) [C₆H₁₁N⁺], 96 (47) [C₆H₁₀N⁺], 82 (100) [C₅H₈N⁺]

[1,12-¹³C₂]Dodecandinitril (1b)Summenformel: C₁₀¹³C₂H₂₀N₂

Molare Masse: 194,29 g/mol

CAS: /



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.35 (m, 8 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.40 - 1.47 (m, 4 H, 2 × CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.61 - 1.68 (m, 4 H, 2 × CH₂CH₂¹³CN), 2.33 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.58 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.13 Hz, 4 H, 2 × CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.00 (d, ¹J_{13C/C} = 55.02 Hz, 2 × CH₂¹³CN), 25.22 (d, ²J_{13C/C} = 2.20 Hz, 2 × CH₂CH₂¹³CN), 28.50 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2 × CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.58, 29.03 (4 × CH₂), 119.76 (2 × ¹³CN)

MS (ED): m/z (%) = 193 (2) [M⁺ - H], 176 (1), 165 (2), 153 (3) [M⁺ - C¹³CH₂N], 125 (2) [M⁺ - C₃¹³CH₆N], 111 (10) [C₆¹³CH₁₂N⁺], 97 (12) [C₅¹³CH₁₁N⁺], 96 (45) [C₅¹³CH₁₀N⁺], 83 (100) [C₄¹³CH₈N⁺]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2926 (s, CH₂), 2855 (m, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1464 (m, CH₂), 1425 (m, CH₂), 723 (m, CH₂)

EA: berechnet C 75.21, H 10.38, N 14.42

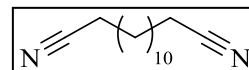
gefunden C 73.88, H 10.27, N 14.36

Tetradecandinitril (2a)Summenformel: C₁₄H₂₄N₂

Molare Masse: 220,35 g/mol

CAS: 7735-44-6

Schmelztemperatur: 32 - 33 °C



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2918 (s, CH₂), 2852 (m, CH₂), 2245 (w, C≡N), 1471 (m, CH₂), 719 (m, CH₂)

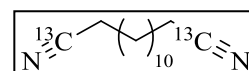
MS (ED): m/z (%) = 219 (2) [M⁺ - H], 191 (3), 180 (5) [M⁺ - C₂H₂N], 177 (6), 152 (2) [M⁺ - C₄H₆N], 138 (2) [M⁺ - C₅H₈N], 124 (15) [C₈H₁₄N⁺], 110 (33) [C₇H₁₂N⁺], 97 (29) [C₆H₁₁N⁺], 96 (94) [C₆H₁₀N⁺], 82 (100) [C₅H₈N⁺]

[1,14-¹³C₂]Tetradecandinitril (2b)Summenformel: C₁₂¹³C₂H₂₄N₂

Molare Masse: 222,34 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 32 - 33 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 12 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.41 - 1.47 (m, 4 H, 2 × CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.62 - 1.69 (m, 4 H, 2 × CH₂CH₂¹³CN), 2.33 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.54 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 4 H, 2 × CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.04 (d, ¹J_{13C/C} = 56.12 Hz, 2 × CH₂¹³CN), 25.28 (d, ²J_{13C/C} = 2.20 Hz, 2 × CH₂CH₂¹³CN), 28.57 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2 × CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.66, 29.18, 29.32 (6 × CH₂), 119.82 (2 × ¹³CN)

MS (ED): m/z (%) = 221 (2) [M⁺ - H], 193 (3), 181 (3) [M⁺ - C¹³CH₂N], 179 (4), 139 (2) [M⁺ - C₄¹³CH₈N], 125 (10) [C₇¹³CH₁₄N⁺], 110 (25) [C₆¹³CH₁₂N⁺], 97 (25) [C₅¹³CH₁₁N⁺], 96 (63) [C₅¹³CH₁₀N⁺], 83 (100) [C₄¹³CH₈N⁺]

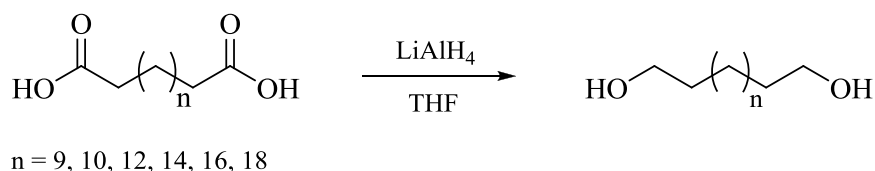
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2918 (s, CH₂), 2853 (m, CH₂), 2193 (w, ¹³C≡N), 1472 (s, CH₂), 718 (m, CH₂)

EA: berechnet C 76.52, H 10.88, N 12.60

gefunden C 75.57, H 10.60, N 12.48

5.3.2 Synthese der α,ω -Diole mit den Kettenlängen C₁₃, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀ & C₂₂

(modifiziert nach^[176])



- Reaktionsschema 2 -

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden unter Stickstoffatmosphäre 2,19 g (57,71 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Eiskühlung wurde eine Lösung aus 6,41 mmol der Dicarbonsäure (**C - G, K**) in 85 ml absolutem Tetrahydrofuran langsam der Suspension zuge tropft, sodass das Tetrahydrofuran mäßig siedete. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und es wurde tropfenweise Wasser hinzugefügt, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu zersetzen. Dabei veränderte sich die Farbe von grau zu weiß.

Das Gemisch wurde in 700 ml demineralisiertes Wasser eingerührt und zum Lösen der anorganischen Salze mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht. Nachdem die Suspension 30 Minuten gerührt und der pH-Wert erneut überprüft wurde, wurde der weiße Feststoff auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit 50 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Die langkettigen Alkohole **7, 8, 9** wurden zum Erleichtern der Filtration auf circa 70 °C erhitzt und heiß filtriert. Nachfolgend wurden alle Diole wiederholt in 500 ml Wasser suspendiert und über Nacht gerührt, bevor die Feststoffe erneut abfiltriert und unter Vakuum getrocknet wurden.

Zuletzt wurden die Alkohole **40, 5 - 8** aus einem Gemisch bestehend aus Heptan und Methanol umkristallisiert. Hierzu wurden die Feststoffe zunächst in Petrolether suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. Im heißen Zustand wurde der Suspension genau soviel Methanol zugefügt, bis sich die Alkohole vollständig gelöst hatten. Nachdem die Lösungen zur Auskristallisation über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt wurden, wurden die weißen kristallinen

Feststoffe mittels Filtration gesammelt, mit circa 3 ml kaltem Diethylether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Die Aufreinigung des Alkohols **9** erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und Ethanol (3:1). Hierbei wurde das Docosan-1,22-diol **9** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeuten: **40** 1,35 g (97%); **5** 1,33 g (90%); **6** 1,59 g (96%); **7** 1,73 g (94%); **8** 1,84 g (91%);
9 2,09 g (95%)

Übersicht der eingesetzten Dicarbonsäuren:

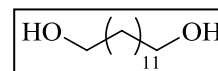
Dicarbonsäure K Tridecandisäure		M = 244,33 g/mol m = 1,57 g
Dicarbonsäure C Tetradecandisäure		M = 258,35 g/mol m = 1,66 g
Dicarbonsäure D Hexadecandisäure		M = 286,41 g/mol m = 1,84 g
Dicarbonsäure E Octadecandisäure		M = 314,47 g/mol m = 2,02 g
Dicarbonsäure F Eicosandisäure		M = 342,52 g/mol m = 2,20 g
Dicarbonsäure G Docosandisäure		M = 370,57 g/mol m = 2,38 g

Tridecan-1,13-diol (40)Summenformel: C₁₃H₂₈O₂

Molare Masse: 216,36 g/mol

CAS: 13362-52-2

Schmelztemperatur: 77 - 78 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 313 K): δ (ppm) = 1.19 - 1.29 (m, 18 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂OH), 1.35 - 1.43 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.33 - 3.39 (m, 4 H, 2× CH₂OH), 4.32 (t, ³J_{OH/CH₂} = 5.16 Hz, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 313 K): δ (ppm) = 25.38 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.83, 28.88, 28.91, 28.96 (7× CH₂), 32.43 (2× CH₂CH₂OH), 60.64 (2× CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3244 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1406 (m, OH), 1057 (m, C-O), 1018 (m), 920 (w), 731 (m, CH₂), 687 (m)

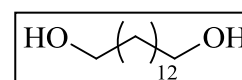
MS (ED): m/z (%) = 217 (1) [M⁺ + H], 180 (1) [M⁺ - 2 H₂O], 152 (2) [M⁺ - 2 H₂O - C₂H₄], 138 (2) [M⁺ - 2 H₂O - C₃H₆], 124 (6) [M⁺ - 2 H₂O - C₄H₈], 110 (9) [C₈H₁₄⁺], 109 (10) [C₈H₁₃⁺], 96 (31) [C₇H₁₂⁺], 95 (37) [C₇H₁₁⁺], 82 (42) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

Tetradecan-1,14-diol (5)Summenformel: C₁₄H₃₀O₂

Molare Masse: 230,39 g/mol

CAS: 19812-64-7

Schmelztemperatur: 87 - 89 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.35 (m, 20 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.49 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.38 - 3.49 (m, 4 H, 2× CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 27.26 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 30.88, 30.94, 30.96, 31.01 (8× CH₂), 34.40 (2× CH₂CH₂OH), 62.86 (2× CH₂OH)

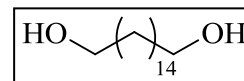
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3344 (m, OH), 2918 (s, CH₂), 2846 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1407 (m, OH), 1051 (m, C-O), 1016 (m), 997 (w), 727 (m, CH₂), 609 (m)

Hexadecan-1,16-diol (6)Summenformel: C₁₆H₃₄O₂

Molare Masse: 258,44 g/mol

CAS: 7735-42-4

Schmelztemperatur: 93 - 94 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 333 K): δ (ppm) = 1.19 - 1.28 (m, 24 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₂CH₂OH), 1.33 - 1.41 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.31 - 3.38 (m, 4 H, 2× CH₂OH), 4.13 (br. s, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 333 K): δ (ppm) = 25.42 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.85, 28.88, 28.91, 28.96 (10× CH₂), 32.46 (2× CH₂CH₂OH), 60.73 (2× CH₂OH)

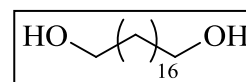
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3248 (m, OH), 2918 (s, CH₂), 2846 (s, CH₂), 1460 (m, CH₂), 1408 (m, OH), 1056 (m, C-O), 1043 (m), 1028 (w), 731 (m, CH₂), 610 (m)

Octadecan-1,18-diol (7)Summenformel: C₁₈H₃₈O₂

Molare Masse: 286,49 g/mol

CAS: 3155-43-9

Schmelztemperatur: 98 - 99 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.31 (m, 28 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH₂OH), 1.36 - 1.45 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.35 - 3.41 (m, 4 H, 2× CH₂OH), 4.10 (br. s, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 25.03 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.44, 28.50, 28.56 (12× CH₂), 32.08 (2× CH₂CH₂OH), 60.37 (2× CH₂OH)

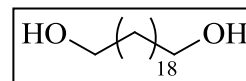
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3247 (m, OH), 2918 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1460 (m, CH₂), 1408 (m, OH), 1058 (m, C-O), 1048(m), 1017 (m), 727 (m, CH₂), 606 (m)

Eicosan-1,20-diol (8)Summenformel: C₂₀H₄₂O₂

Molare Masse: 314,55 g/mol

CAS: 7735-43-9

Schmelztemperatur: 103 - 105 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 353 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.33 (m, 32 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂OH), 1.36 - 1.46 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.39 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 4 H, 2× CH₂OH), 4.06 (br. s, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 25.31 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.72, 28.76, 28.84 (14× CH₂), 32.37 (2× CH₂CH₂OH), 60.68 (2× CH₂OH)

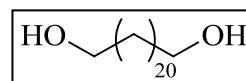
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3321 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2846 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1407 (m, OH), 1055 (m, C-O), 1033 (m), 999 (w), 721 (m, CH₂), 606 (m)

Docosan-1,22-diol (9)Summenformel: C₂₂H₄₆O₂

Molare Masse: 342,60 g/mol

CAS: 22513-81-1

Schmelztemperatur: 106 - 107 °C



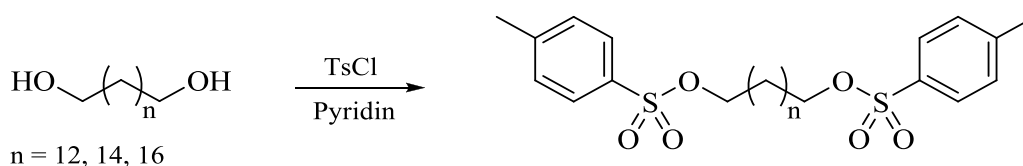
¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 383 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.31 (m, 36 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.47 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.40 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.30 Hz, 4 H, 2× CH₂OH), 3.90 (br. s, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 383 K): δ (ppm) = 24.87 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.28, 28.31, 28.38 (16× CH₂), 31.94 (2× CH₂CH₂OH), 60.28 (2× CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3240 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2846 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1408 (m, OH), 1060 (m, C-O), 1041 (m), 1018 (w), 731 (m, CH₂), 665 (m), 553 (s)

5.3.3 Synthese der α,ω -Alkyl-bis-tosylate mit den Kettenlängen C₁₄, C₁₆ & C₁₈

(modifiziert nach^[178])



- Reaktionsschema 3 -

In einem 50 ml Schlenkgefäß wurden 3,87 mmol des Alkohols (**5** 0,89 g; **6** 1,00 g; **7** 1,10 g) vorgelegt und in 17 ml Pyridin gelöst. Anschließend wurde die Lösung mittels Kryostat auf eine Temperatur von 0 °C bis 5 °C heruntergekühlt. Portionsweise wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten 2,84 g (14,90 mmol) *para*-Toluensulfonsäurechlorid hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter fortlaufender Kühlung für circa 18 Stunden gerührt. Im Laufe der Reaktion konnte das Ausfallen eines weißen Niederschlages beobachtet werden.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung in 100 ml demineralisiertes Wasser überführt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wurden die Tosylate aus einer Mischung bestehend aus Aceton und Ethanol (1:1) umkristallisiert. Nachdem die Lösung über Nacht im Kühlschrank gelagert wurde, wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 5 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Abschließend erfolgte die Trocknung der weißen Feststoffe unter vermindertem Druck.

Ausbeuten: **10** 1,86 g (89%); **11** 2,06 g (94%); **12** 1,98 g (86%)

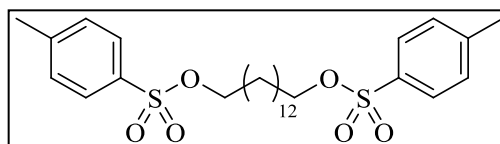
1,14-Bis(4-methylbenzensulfonat)tetradecan (**10**)

Summenformel: C₂₈H₄₂O₆S₂

Molare Masse: 538,76 g/mol

CAS: 193215-86-0

Schmelztemperatur: 77 - 79 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.19 - 1.24 (s, 16 H, $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.25 - 1.32 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.58 - 1.68 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 2.45 (s, 6 H, $2 \times \underline{\text{CH}_3}$), 4.02 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 7.35 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.59$ Hz, 4 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.59$ Hz, 4 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.59 ($2 \times \underline{\text{CH}_3}$), 25.28, 28.77, 28.87, 29.32, 29.42, 29.45 ($10 \times \underline{\text{CH}_2}$), 29.49 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 70.68 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 127.84, 129.76, 133.22, 144.59 ($2 \times \underline{\text{C}}_6\text{H}_4$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2976 (w, CH_3), 2922 (m, CH_2), 2850 (m, CH_2), 1597 (w, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1473 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1356 (s, SO_2), 1173 (s, SO_2), 947 (s), 835 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 723 (w, CH_2), 665 (m), 553 (s)

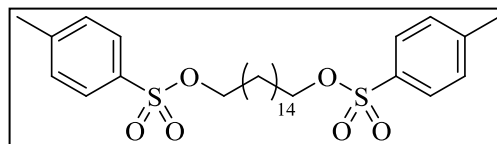
1,16-Bis(4-methylbenzensulfonat)hexadecan (11)

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{S}_2$

Molare Masse: 566,81 g/mol

CAS: 73992-43-5

Schmelztemperatur: 81 - 83 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.18 - 1.26 (m, 20 H, $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.26 - 1.34 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.59 - 1.67 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 2.45 (s, 6 H, $2 \times \underline{\text{CH}_3}$), 4.02 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.30$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 7.35 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.59$ Hz, 4 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.59$ Hz, 4 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.59 ($2 \times \underline{\text{CH}_3}$), 25.28, 28.77, 28.88, 29.33, 29.44, 29.45 ($12 \times \underline{\text{CH}_2}$), 29.54 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 70.68 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 127.84, 129.76, 133.23, 144.59 ($2 \times \underline{\text{C}}_6\text{H}_4$)

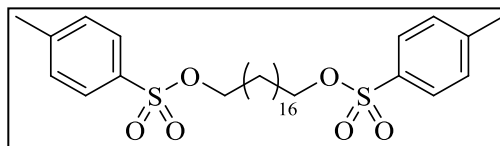
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2976 (w, CH_3), 2920 (m, CH_2), 2849 (m, CH_2), 1599 (w, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1474 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1356 (s, SO_2), 1173 (s, SO_2), 947 (s), 837 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 721 (w, CH_2), 665 (m), 553 (s)

1,18-Bis(4-methylbenzensulfonat)octadecan (12)Summenformel: C₃₂H₅₀O₆S₂

Molare Masse: 594,87 g/mol

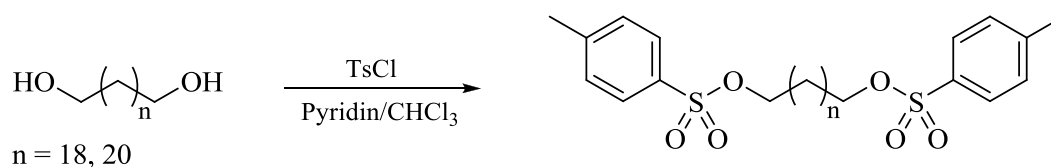
CAS: /

Schmelztemperatur: 89 - 91 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.13 - 1.45 (m, 28 H,TsOCH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH₂OTs), 1.58 - 1.78 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OTs), 2.45 (s, 6 H, 2×CH₃), 4.02 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.72 Hz, 4 H, 2× CH₂OTs), 7.34 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.70 Hz, 4 H,CH_{arom.}), 7.79 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.70 Hz, 4 H, CH_{arom.})¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.58 (2× CH₃), 25.26, 28.75, 28.86, 29.33,29.44, 29.55 (14× CH₂), 29.61 (2× CH₂CH₂OTs), 70.67 (2× CH₂OTs), 127.81, 129.75,133.17, 144.58 (2× C₆H₄)IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (w, CH_{arom.}), 2976 (w, CH₃), 2918 (m, CH₂), 2848 (m, CH₂), 1599(w, C=C_{arom.}), 1474 (m, C=C_{arom.}), 1355 (s, SO₂), 1172 (s, SO₂), 947 (s), 837 (s, CH_{arom.}), 721(w, CH₂), 665 (m), 554 (s)

EA: berechnet C 64.61, H 8.47, S 10.78

gefunden C 65.01, H 8.44, S 10.64

5.3.4 Synthese der α,ω -Alkyl-bis-tosylate mit den Kettenlängen C₂₀ & C₂₂(modifiziert nach ^[179])**- Reaktionsschema 4 -**

1,75 mmol des Alkohols (**8** 550 mg, **9** 600 mg) wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß in 25 ml Pyridin und 25 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wurde mittels Kryostat auf eine Temperatur von 0 °C bis 5 °C heruntergekühlt. Über einen Zeitraum von 30 Minuten wurden dem Gemisch portionsweise 1,23 g (6,29 mmol) *para*-Toluensulfonsäurechlorid zugefügt.

Danach wurde die Reaktionsmischung für circa 18 Stunden unter andauernder Kühlung gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 50 ml demineralisiertem Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Als Rohprodukte wurden weiße Feststoffe erhalten.

Die Reinigung des Tosylats **13** erfolgte durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Aceton und Ethanol (1:1). Zur Auskristallisation wurde die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nachdem der weiße, kristalline Feststoffe abfiltriert und mit circa 5 ml demineralisiertem Wasser gewaschen wurde, erfolgte die Trocknung im Vakuum.

Zur Aufreinigung des Tosylats **14** wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Mit dem Laufmittel Chloroform wurde die Verbindung ebenfalls als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeuten: **13** 937 mg (86%), **14** 946 mg (83%)

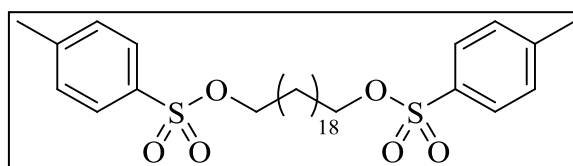
1,20-Bis(4-methylbenzensulfonat)eicosan (**13**)

Summenformel: C₃₄H₅₄O₆S₂

Molare Masse: 622,89 g/mol

CAS: 83932-91-6

Schmelztemperatur: 92 - 93 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.18 - 1.34 (m, 32 H,

TsOCH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂OTs), 1.60 - 1.67 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OTs), 2.45 (s, 6 H, 2×

CH₃), 4.02 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 4 H, 2× CH₂OTs), 7.35 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 8,02 Hz, 4 H,

CH_{arom.}), 7.79 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 8,02 Hz, 4 H, CH_{arom.})

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.84 (2× CH₃), 25.54, 29.03, 29.14, 29.60, 29.72, 29.82, 29.87 (16× CH₂), 29.91 (2× CH₂CH₂OTs), 70.94 (2× CH₂OTs), 128.10, 130.02, 133.49, 144.84 (2× C₆H₄)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3049 (w, CH_{arom.}), 2980 (w, CH₃), 2918 (m, CH₂), 2848 (m, CH₂), 1597 (w, C=C_{arom.}), 1476 (m, C=C_{arom.}), 1356 (s, SO₂), 1175 (s, SO₂), 947 (s), 837 (s, CH_{arom.}), 719 (w, CH₂), 665 (m), 554 (s)

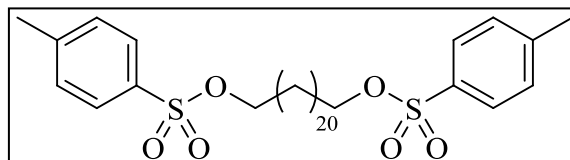
1,22-Bis(4-methylbenzensulfonat)docosan (14)

Summenformel: C₃₆H₅₈O₆S₂

Molare Masse: 650,97 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 98 - 99 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.15 - 1.35 (m, 36 H,

TsOCH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH₂OTs), 1.59 - 1.67 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OTs), 2.45 (s, 6 H, 2× CH₃), 4.02 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.51 Hz, 4 H, 2× CH₂OTs), 7.35 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 8,07 Hz, 4 H, CH_{arom.}), 7.79 (d, ³J_{CH₂/CH₂} = 8,25 Hz, 4 H, CH_{arom.})

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.59 (2× CH₃), 25.27, 28.76, 28.88, 29.34, 29.46, 29.57, 29.61, 29.64 (18× CH₂), 29.66 (2× CH₂CH₂OTs), 70.68 (2× CH₂OTs), 127.84, 129.75, 133.18, 144.58 (2× C₆H₄)

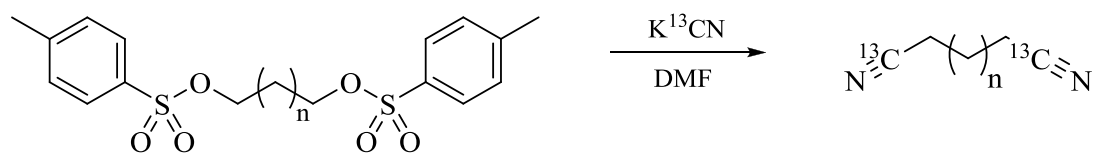
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3074 (w, CH_{arom.}), 2978 (w, CH₃), 2916 (m, CH₂), 2848 (m, CH₂), 1597 (w, C=C_{arom.}), 1473(m, C=C_{arom.}), 1355 (s, SO₂), 1172 (s, SO₂), 945 (s), 837 (s, CH_{arom.}), 719 (w, CH₂), 665 (m), 553 (s)

EA: berechnet C 66.42, H 8.98

gefunden C 66.79, H 8.99

5.3.5 Synthese der Dinitrile mit den geradzahligen Kettenlängen C₁₆ - C₂₄

(modifiziert nach^[191])



n = 12, 14, 16, 18, 20

- Reaktionsschema 5 -

In einem 100 ml Kolben mit Rückflusskühler wurden 2,33 mmol des Tosylats (**10** 1255 mg, **11** 1321 mg, **12** 1386 mg, **13** 1451 mg, **14** 1517 mg) in 30 ml *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Über die Dauer von 30 Minuten erfolgte die Zugabe von 4,78 mmol Kaliumcyanid (311 mg KCN, 316 mg K¹³CN). Das Reaktionsgemisch wurde lang-sam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Tage gerührt. Im Laufe der Reaktion entstand eine gelbliche Lösung. Für die Synthese der Dinitrile **19a** und **19b** wurden 40 ml *N,N*-Dimethylformamid verwendet und die Reaktionszeit auf 6 Tage erhöht.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung in 100 ml demineralisiertes Wasser überführt und viermal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachfolgend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zuletzt wurde der hellgelbe Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Diethylether und Petrolether (1:1) verwendet. Die Produkte wurden als weiße Feststoffe erhalten.

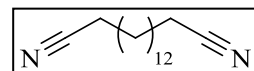
Ausbeuten: **15a** 567 mg (98%), **15b** 565 mg (97%), **16a** 625 mg (97%), **16b** 634 mg (98%),
17a 653 mg (92%), **17b** 678 (95%), **18a** 744 mg (96%), **18b** 585 mg (75%), **19a**
 790 mg (94%), **19b** 811 mg (96%)

Hexadecandinitril (15a)Summenformel: C₁₆H₂₈N₂

Molare Masse: 248,41 g/mol

CAS: 6812-44-8

Schmelztemperatur: 47 - 48 °C



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916 (s, CH₂), 2851 (m, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1472 (s, CH₂), 718 (m, CH₂)

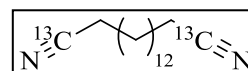
MS (ED): m/z (%) = 249 (2) [M⁺ + H], 247 (4) [M⁺ - H], 219 (2), 208 (6) [M⁺ - C₂H₂N], 205 (5), 180 (5) [M⁺ - C₄H₆N], 166 (2) [M⁺ - C₅H₈N], 152 (2) [C₁₀H₁₈N⁺], 138 (3) [C₉H₁₆N⁺], 124 (10) [C₈H₁₄N⁺], 110 (30) [C₇H₁₂N⁺], 97 (33) [C₆H₁₁N⁺], 96 (71) [C₆H₁₀N⁺], 82 (100) [C₅H₈N⁺]

[1,16-¹³C₂]Hexadecandinitril (15b)Summenformel: C₁₄¹³C₂H₂₈N₂

Molare Masse: 250,39 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 47 - 48 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.31 (m, 16 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.38 - 1.44 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.58 - 1.65 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³CN), 2.33 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.67 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.08 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, ¹J_{13C/C} = 56.12 Hz, 2× CH₂¹³CN), 25.28 (d, ²J_{13C/C} = 2.20 Hz, 2× CH₂CH₂¹³CN), 28.59 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.69, 29.23, 29.40, 29.47 (8× CH₂), 119.84 (2× ¹³CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2916 (s, CH₂), 2851 (m, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 718 (m, CH₂)

MS (EI): m/z (%) = 251 (2) [$M^+ + H$], 249 (3) [$M^+ - H$], 221 (3), 209 (5) [$M^+ - C^{13}CH_2N$], 207 (6), 180 (1) [$M^+ - C_3^{13}CH_6N$], 167 (2) [$M^+ - C_4^{13}CH_8N$], 153 (3) [$C_9^{13}CH_{18}N^+$], 139 (4) [$C_8^{13}CH_{16}N^+$], 125 (10) [$C_7^{13}CH_{14}N^+$], 111 (31) [$C_6^{13}CH_{12}N^+$], 98 (35) [$C_5^{13}CH_{11}N^+$], 97 (72) [$C_5^{13}CH_{10}N^+$], 83 (100) [$C_4^{13}CH_8N^+$]

EA: berechnet C 77.54, H 11.27, N 11.19

gefunden C 76.54, H 10.97, N 11.13

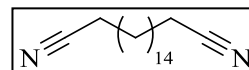
Octadecandinitril (16a)

Summenformel: $C_{18}H_{32}N_2$

Molare Masse: 276,46 g/mol

CAS: 7735-45-7

Schmelztemperatur: 58 - 59 °C



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2247 (w, $C\equiv N$), 1471 (m, CH_2), 717 (m, CH_2)

MS (EI): m/z (%) = 275 (2) [$M^+ - H$], 247 (3), 236 (4) [$M^+ - C_2H_2N$], 233 (7), 219 (2), 194 (2) [$M^+ - C_5H_8N$], 180 (3) [$M^+ - C_6H_{10}N$], 166 (3) [$C_{11}H_{20}N^+$], 152 (3) [$C_{10}H_{18}N^+$], 138 (5) [$C_9H_{16}N^+$], 124 (11) [$C_8H_{14}N^+$], 110 (35) [$C_7H_{12}N^+$], 97 (40) [$C_6H_{11}N^+$], 96 (74) [$C_6H_{10}N^+$], 82 (100) [$C_5H_8N^+$]

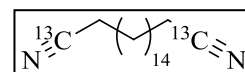
[1,18- $^{13}C_2$]Octadecandinitril (16b)

Summenformel: $C_{16}^{13}C_2H_{32}N_2$

Molare Masse: 278,45 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 58 - 59 °C



1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.35 (m, 20 H,

$N^{13}CCH_2CH_2CH_2(\underline{CH_2})_{10}CH_2CH_2CH_2^{13}CN$), 1.41 - 1.47 (quin, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.43$ Hz, 4 H, $2\times$

$\underline{CH_2}CH_2CH_2^{13}CN$), 1.62 - 1.69 (m, 4 H, $2\times \underline{CH_2}CH_2^{13}CN$), 2.34 (dt, $^2J_{CH_2/^{13}C} = 9.72$ Hz,

$^3J_{CH_2/CH_2} = 7.15$ Hz, 4 H, $2\times \underline{CH_2}^{13}CN$)

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 56.12$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 25.32 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.20$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 28.61 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.30$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 28.72, 29.25, 29.44, 29.53, 29.55 ($10 \times \underline{\text{CH}_2}$), 119.84 ($2 \times \underline{^{13}\text{CN}}$)

MS (ED): m/z (%) = 277 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 249 (4), 237 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}^{13}\text{CH}_2\text{N}$], 233 (8), 221 (2), 195 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4^{13}\text{CH}_8\text{N}$], 181 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}\text{N}$], 167 (3) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{20}\text{N}^+$], 153 (3) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{18}\text{N}^+$], 139 (5) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{16}\text{N}^+$], 125 (11) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{14}\text{N}^+$], 111 (39) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}\text{N}^+$], 97 (40) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{11}\text{N}^+$], 97 (86) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}\text{N}^+$], 83 (100) [$\text{C}_4^{13}\text{CH}_8\text{N}^+$]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2191 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1472 (m, CH_2), 718 (m, CH_2)

EA: berechnet C 78.36, H 11.58, N 10.06
 gefunden C 77.64, H 11.41, N 9.53

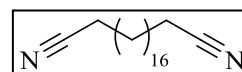
Eicosandinitril (17a)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2$

Molare Masse: 304,51 g/mol

CAS: 45270-35-7

Schmelztemperatur: 65 - 66 °C



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2247 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1472 (m, CH_2), 716 (m, CH_2)

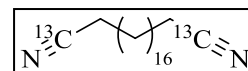
MS (ED): m/z (%) = 303 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 275 (4), 264 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}$], 261 (8), 247 (3), 222 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8\text{N}$], 208 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$], 194 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}$], 180 (4) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}^+$], 166 (4) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}^+$], 152 (4) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$], 138 (6) [$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}^+$], 124 (17) [$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}^+$], 110 (41) [$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}^+$], 97 (52) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+$], 96 (99) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}^+$], 82 (100) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+$]

[1,20-¹³C₂]Eicosandinitril (17b)Summenformel: C₁₈¹³C₂H₃₆N₂

Molare Masse: 306,50 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 65 - 66 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.35 (m, 24 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.41 - 1.47 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.63 - 1.69 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³CN), 2.33 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.54 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.05 (d, ¹J_{13C/C} = 55.02 Hz, 2× CH₂¹³CN), 25.31 (d, ²J_{13C/C} = 2.20 Hz, 2× CH₂CH₂¹³CN), 28.60 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.71, 29.25, 29.45, 29.53, 29.58, 29.60 (12× CH₂), 119.84 (2× ¹³CN)

MS (ED): m/z (%) = 305 (2) [M⁺ - H], 277 (5), 265 (7) [M⁺ - C¹³CH₂N], 263 (8), 249 (4), 223 (2) [M⁺ - C¹³CH₈N], 209 (3) [M⁺ - C₅¹³CH₁₀N], 195 (3) [M⁺ - C₆¹³CH₁₂N], 181 (4) [C₁₁¹³CH₂₂N⁺], 167 (5) [C₁₀¹³CH₂₀N⁺], 153 (5) [C₉¹³CH₁₈N⁺], 139 (5) [C₈¹³CH₁₆N⁺], 125 (15) [C₇¹³CH₁₄N⁺], 111 (47) [C₆¹³CH₁₂N⁺], 98 (58) [C₅¹³CH₁₁N⁺], 97 (86) [C₅¹³CH₁₀N⁺], 83 (100) [C₄¹³C₈N⁺]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2193 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 716 (m, CH₂)

EA: berechnet C 79.02, H 11.84, N 9.14

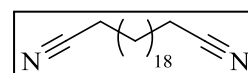
gefunden C 78.62, H 12.17, N 8.28

Docosandinitril (18a)Summenformel: C₂₂H₄₀N₂

Molare Masse: 332,57 g/mol

CAS: 5634-23-1

Schmelztemperatur: 71 - 72 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 28 H, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.42 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.49$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.64 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 2.33 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.07 ($2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$), 25.33 ($2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 28.62 ($2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.72, 29.25, 29.46, 29.54, 29.59, 29.62 ($14\times \underline{\text{CH}_2}$), 119.82 ($2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2247 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1474 (m, CH_2), 716 (m, CH_2)

MS (EI): m/z (%) = 331 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 303 (1), 292 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}$], 289 (5), 275 (2), 236 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}$], 222 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}$], 208 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}$], 194 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}$], 180 (5) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}^+$], 166 (6) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}^+$], 152 (6) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$], 138 (6) [$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}^+$], 124 (15) [$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}^+$], 110 (44) [$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}^+$], 97 (50) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+$], 96 (83) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}^+$], 82 (100) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+$]

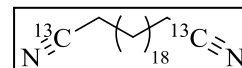
[1,22- $^{13}\text{C}_2$]Docosandinitril (18b)

Summenformel: $\text{C}_{20}^{13}\text{C}_2\text{H}_{40}\text{N}_2$

Molare Masse: 334,55 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 71 - 72 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 28 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.41 - 1.47 (m, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.62 - 1.69 (m, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.34 (dt, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.54$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.15$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.07 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 56.12$ Hz, $2\times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 25.33 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.20$ Hz, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.62 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.30$ Hz, $2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.73, 29.27, 29.47, 29.55, 29.61, 29.64 ($14\times \underline{\text{CH}_2}$), 119.84 ($2\times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$)

MS (EI): m/z (%) = 333 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 305 (2), 293 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}^{13}\text{CH}_2\text{N}$], 291 (4), 277 (3), 237 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}\text{N}$], 223 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}\text{N}$], 209 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_7^{13}\text{CH}_{14}\text{N}$], 195 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}$], 181 (6) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{22}\text{N}^+$], 167 (7) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{20}\text{N}^+$], 153 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$], 139 (4)

$[C_8^{13}CH_{16}N^+]$, 124 (17) $[C_7^{13}CH_{14}N^+]$, 111 (45) $[C_6^{13}CH_{12}N^+]$, 98 (54) $[C_5^{13}CH_{11}N^+]$, 97 (84)
 $[C_5^{13}CH_{10}N^+]$, 83 (100) $[C_5H_8N^+]$

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 716 (m, CH₂)

EA: berechnet C 79.58, H 12.05, N 8.37

gefunden C 77.89, H 11.64, N 7.25

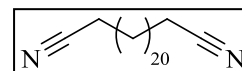
Tetracosandinitril (19a)

Summenformel: C₂₄H₄₄N₂

Molare Masse: 360,62 g/mol

CAS: 95746-02-4

Schmelztemperatur: 76 - 77 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 32 H, NCCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂CH₂CN), 1.45 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.43 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂CN), 1.66 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.53 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂CN), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 4 H, 2× CH₂CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.10 (2× CH₂CN), 25.35 (2× CH₂CH₂CN), 28.63 (2× CH₂CH₂CH₂CN), 28.73, 29.27, 29.47, 29.57, 29.61, 29.65, 29.66 (16× CH₂), 119.85 (2× CH₂CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1472 (m, CH₂), 717 (m, CH₂)

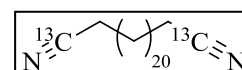
[1,24-¹³C₂]Tetracosandinitril (19b)

Summenformel: C₂₂¹³C₂H₄₄N₂

Molare Masse: 362,60 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 76 - 77 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 32 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.40 - 1.49 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.61 - 1.71 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.34 (dt, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.60$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.20$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.07 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 56.12$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 25.32 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.20$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.63 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.66$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.73, 29.27, 29.47, 29.56, 29.61, 29.64, 29.65 ($16 \times \underline{\text{CH}_2}$), 119.87 ($2 \times \underline{\text{CN}}$)

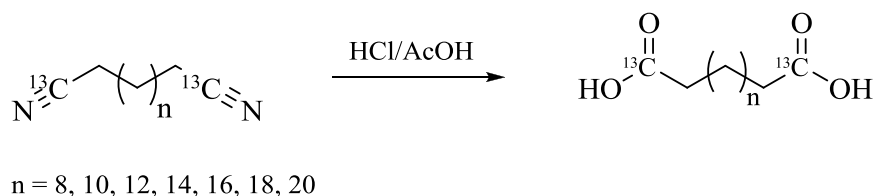
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2191 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1472 (m, CH_2), 717 (m, CH_2)

EA: berechnet C 80.04, H 12.23, N 7.73

gefunden C 79.50, H 12.20, N 7.52

5.3.6 Synthese der Dicarbonsäuren mit den geradzahligen Kettenlängen C_{12} - C_{24}

(modifiziert nach^[196])



- Reaktionsschema 6 -

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2,38 mmol des Dinitrils (**1a** 456 mg, **1b** 462 mg, **2a** 524 mg, **2b** 529 mg, **15a** 591 mg, **15b** 596 mg, **16a** 658 mg, **16b** 663 mg, **17a** 725 mg, **17b** 729 mg, **18a** 792 mg, **18b** 796 mg, **19a** 858 mg, **19b** 863 mg) vorgelegt und in 5 ml konzentrierter Essigsäure gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 25 ml konzentrierter Salzsäure. Die Reaktionsmischung wurde für circa 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Falle der Dinitrile **19a** und **19b** wurde die Reaktionszeit auf 48 Stunden erhöht. Zuvor konnte mittels kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen nachgewiesen werden, dass nach 24 Stunden Reaktionszeit das Edukt noch nicht vollständig umgesetzt war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das noch heiße Gemisch in 150 ml demineralisiertes Wasser eingerührt, mit Ammoniak-Lösung auf pH 10 - 11 gebracht und auf circa 65 °C

erhitzt. Dabei konnten bräunliche Verunreinigungen, die bei der Synthese entstanden waren, gelöst werden. Durch Ansäuern mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde die Carbonsäure als farbloser Feststoff ausgefällt. Nachdem die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der Niederschlag abfiltriert und mit 50 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde der Feststoff über Nacht bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur weiteren Aufreinigung erfolgte eine Umkristallisation aus Essigsäureethylester. Hierzu wurde der Feststoff in einen Rundkolben überführt, mit Essigsäureethylester versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Zur Abtrennung unlöslicher Verunreinigungen wurde die Lösung heiß über eine G3-Fritte filtriert. Um zu verhindern, dass die Substanz in der Fritte auskristallisierte, wurde etwas mehr Lösungsmittel verwendet, als eigentlich zur Umkristallisation nötig gewesen wäre. Der Kolben und die Fritte wurden zweimal mit ungefähr 5 ml heißem Essigsäureethylester gespült, um Substanzreste an den Glasgeräten zu überführen. Anschließend wurde das Filtrat am Rotationsverdampfer auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Nachfolgend wurde der Suspension zur Umkristallisation genau so viel Essigsäureethylester zugefügt, bis sich der Feststoff im heißen Lösungsmittel vollständig gelöst hatte.

Die Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 3 ml gekühltem Petrolether gewaschen wurden. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wurden die Carbonsäuren als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **3a** 471 mg (86%), **3b** 487 mg (88%), **4a** 547 mg (89%), **4b** 526 mg (85%),
20a 566 mg (83%), **20b** 611 mg (89%), **21a** 636 mg (85%), **21b** 685 mg (91%),
22a 668 mg (82%), **22b** 763 mg (93%), **23a** 811 mg (92%), **23b** 771 mg (87%),
24a 787 mg (83%), **24b** 868 mg (91%)

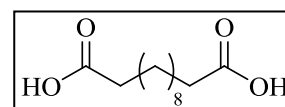
Dodecandisäure (3a)

Summenformel: C₁₂H₂₂O₄

Molare Masse: 230,30 g/mol

CAS: 693-23-2

Schmelztemperatur: 129 - 130 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.29 - 1.36 (m, 12 H, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.57 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.29$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.20 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.43$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.02 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.29 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.48, 30.59 ($4 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.44 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$), 174.70 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

MS (ED): m/z (%) = 231 (2) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 213 (3) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 194 (4) [$\text{M}^+ - 2 \text{H}_2\text{O}$], 166 (5), 153 (5) [$\text{M}^+ - \text{OH} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$], 135 (16), 126 (5) [$\text{C}_9\text{H}_{18}^+$], 112 (8) [$\text{C}_8\text{H}_{16}^+$], 98 (53) [$\text{C}_7\text{H}_{14}^+$], 84 (39) [$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$], 83 (100), 79 (26), 73 (7) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$], 67 (22), 55 (52) [C_4H_7^+]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2916 (m, CH_2), 2849 (m, CH_2), 1690 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1464 (w, CH_2), 1427 (m, OH), 1406 (m), 1281 (m, CH_2), 926 (m, OH), 723 (m, CH_2), 682 (m), 536 (m)

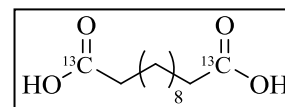
[1,12- $^{13}\text{C}_2$]Dodecandisäure (3b)

Summenformel: $\text{C}_{10}^{13}\text{C}_2\text{H}_{22}\text{O}_2$

Molare Masse: 232,29 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 129 - 130 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.17 - 1.28 (m, 12 H, $\text{HOO}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_6\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.50 - 1.56 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.21 (quar, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.27$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.27$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.69 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.20$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 28.90 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 4.40$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 29.01, 29.15 ($4 \times \underline{\text{CH}_2}$), 33.89 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.02$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$), 176.75 ($2 \times ^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2916 (m, CH_2), 2849 (m, CH_2), 1649 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1464 (w, CH_2), 1406 (m, OH), 1275 (m, CH_2), 926 (m, OH), 723 (m, CH_2), 682 (m), 546 (m)

EA: berechnet C 62.90, H 9.55

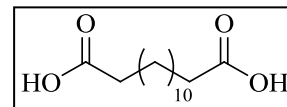
gefunden C 62.51, H 9.56

Tetradecandisäure (4a)Summenformel: C₁₄H₂₆O₄

Molare Masse: 258,35 g/mol

CAS: 821-38-5

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.36 (m, 16 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂COOH), 1.56 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂COOH), 2.20 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.52 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.02 (2× CH₂CH₂COOH), 30.30 (2× CH₂CH₂CH₂COOH), 30.50, 30.65, 30.73 (6× CH₂), 34.42 (2× CH₂COOH), 174.66 (2× COOH)

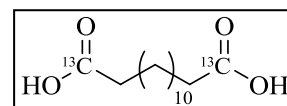
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (m, CH₂), 2847 (m, CH₂), 1692 (s, C=O), 1464 (w, CH₂), 1427 (m, OH), 1410 (m), 1265 (m, CH₂), 935 (m, OH), 725 (m, CH₂), 684 (m), 542 (m)

[1,14-¹³C₂]Tetradecandisäure (4b)Summenformel: C₁₂¹³C₂H₂₆O₂

Molare Masse: 260,34 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.15 - 1.29 (m, 16 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂¹³COOH), 1.50 - 1.60 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 2.22 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.13 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.13 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.71 (2× CH₂CH₂¹³COOH), 28.93 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 29.06, 29.23, 29.33 (6× CH₂), 33.92 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.02 Hz, 2× CH₂¹³COOH), 176.89 (2× ¹³COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (m, CH₂), 2847 (m, CH₂), 1651 (s, ¹³C=O), 1464 (w, CH₂), 1408 (m, OH), 1262 (m, CH₂), 934 (m, OH), 725 (m, CH₂), 683 (m), 542 (m)

EA: berechnet C 65.35, H 10.07

gefunden C 65.44, H 10.22

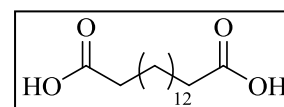
Hexadecandisäure (20a)

Summenformel: C₁₆H₃₀O₄

Molare Masse: 286,41 g/mol

CAS: 505-54-4

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.36 (m, 20 H,

HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂COOH), 1.56 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.25 Hz, 4 H, 2×

CH₂CH₂COOH), 2.20 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.43 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 (2× CH₂CH₂COOH), 30.30 (2×

CH₂CH₂CH₂COOH), 30.51, 30.66, 30.76, 30.78 (8× CH₂), 34.43 (2× CH₂COOH), 174.68 (2× COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1694 (s, C=O),

1462 (w, CH₂), 1429 (m, OH), 1410 (m), 1296 (m, CH₂), 939 (m, OH), 720 (m, CH₂), 686 (m), 550 (m)

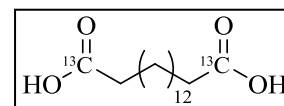
[1,16-¹³C₂]Hexadecandisäure (20b)

Summenformel: C₁₄¹³C₂H₃₀O₂

Molare Masse: 288,39 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.13 - 1.26 (m, 20 H,

HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂¹³COOH), 1.47 - 1.55 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 2.18

(quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.34 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.34 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³COOH)

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.67 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 29.89 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}/\text{C}} = 3.30$ Hz, $2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 29.06, 29.20, 29.31, 29.35 ($8 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.89 (d, $^1\text{J}_{13\text{C}/\text{C}} = 55.02$ Hz, $2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 176.67 ($2 \times ^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1651 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1408 (m, OH), 1291 (m, CH_2), 936 (m, OH), 720 (m, CH_2), 683 (m), 548 (m)

EA: berechnet C 67.32, H 10.49

gefunden C 67.05, H 10.53

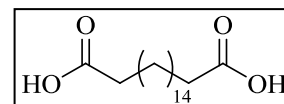
Octadecandisäure (21a)

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$

Molare Masse: 314,46 g/mol

CAS: 871-70-5

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



^1H -NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.35 (m, 24 H, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.56 (quin, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.20$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.20 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.43$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$)

^{13}C -NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.02 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.30 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.51, 30.66, 30.76, 30.79 ($10 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.44 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 174.70 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1697 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1429 (m, OH), 1409 (m), 1285 (m, CH_2), 941 (m, OH), 719 (m, CH_2), 687 (m), 547 (m)

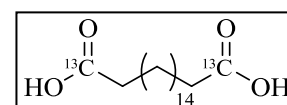
[1,18- $^{13}\text{C}_2$]Ocatdecandisäure (21b)

Summenformel: $\text{C}_{16}^{13}\text{C}_2\text{H}_{34}\text{O}_2$

Molare Masse: 316,45 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.36 (m, 24 H, $\text{HOO}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.52 - 1.60 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.20 (quar, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.45$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.31 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.52, 30.66, 30.76, 30.80 ($10 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.44 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$), 174.71 ($2 \times ^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1651 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1408 (m, OH), 1278 (m, CH_2), 937 (m, OH), 720 (m, CH_2), 683 (m), 544 (m)

EA: berechnet C 68.95, H 10.83

gefunden C 69.03, H 10.90

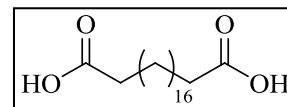
Eicosandisäure (22a)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$

Molare Masse: 342,51 g/mol

CAS: 2424-92-2

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.35 (m, 28 H, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.56 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.29$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.19 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.43$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.02 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.30 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.51, 30.65, 30.75, 30.79 ($12 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.48 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$), 174.76 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

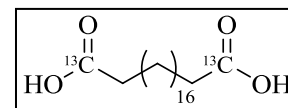
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1697 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1427 (m, OH), 1410 (m), 1289 (m, CH_2), 943 (m, OH), 720 (m, CH_2), 686 (m), 545 (m)

[1,20-¹³C₂]Eicosandisäure (22b)Summenformel: C₁₈¹³C₂H₃₈O₂

Molare Masse: 344,50 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.34 (m, 28 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH₂¹³COOH), 1.53 - 1.59 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 2.19 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.27 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.27 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³COOH)

¹³C-NMR (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.23 (2× CH₂CH₂¹³COOH), 30.30 (d, ³J_{13C/C} = 3.00 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 30.51, 30.65, 30.76, 30.81 (12× CH₂), 34.43 (d, ¹J_{13C/C} = 55.83 Hz, 2× CH₂¹³COOH), 174.72 (2× ¹³COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1655 (s, ¹³C=O), 1462 (w, CH₂), 1408 (m, OH), 1269 (m, CH₂), 937 (m, OH), 720 (m, CH₂), 685 (m), 544 (m)

EA: berechnet C 70.30, H 11.12

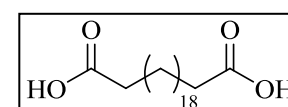
gefunden C 69.98, H 11.13

Docosandisäure (23a)Summenformel: C₂₂H₄₂O₄

Molare Masse: 370,57 g/mol

CAS: 505-56-6

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.35 (m, 32 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂COOH), 1.56 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.23 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂COOH), 2.20 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.43 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 (2× CH₂CH₂COOH), 30.31 (2× CH₂CH₂CH₂COOH), 30.52, 30.67, 30.77, 30.80 (14× CH₂), 34.44 (2× CH₂COOH), 174.66 (2× COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1695 (s, C=O), 1462 (w, C-H₂), 1427 (m, OH), 1410 (m), 1292 (m, CH₂), 939 (m, OH), 719 (m, CH₂), 687 (m), 546 (m)

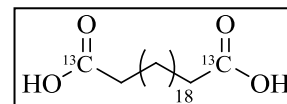
[1,22-¹³C₂]Docosandisäure (23b)

Summenformel: C₂₀¹³C₂H₄₂O₂

Molare Masse: 372,55 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.28 - 1.34 (m, 32 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂¹³COOH), 1.53 - 1.59 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 2.20 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.34 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.34 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 (d, ²J_{13C/C} = 2.20 Hz, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 30.30 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 30.52, 30.67, 30.77, 30.80, 30.81 (14× CH₂), 34.44 (d, ¹J_{13C/C} = 55.02 Hz, 2× CH₂¹³COOH), 174.69 (2× ¹³C=O)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1653 (s, ¹³C=O), 1462 (w, CH₂), 1408 (m, OH), 1288 (m, CH₂), 939 (m, OH), 719 (m, CH₂), 685 (m), 546 (m)

EA: berechnet C 71.46, H 11.36

gefunden C 71.03, H 11.32

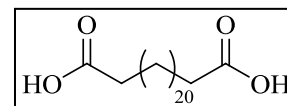
Tetracosandisäure (24a)

Summenformel: C₂₄H₄₆O₄

Molare Masse: 398,62 g/mol

CAS: 2450-31-9

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 373 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 36 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH₂COOH), 1.53 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂COOH), 2.19 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.34 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

^{13}C -NMR (126 MHz, DMSO, 373 K): δ (ppm) = 23.96 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 27.98 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 28.03, 28.22, 28.31, 28.33 ($16\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.25 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 173.50 ($2\times \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2916 (s, CH_2), 2848 (s, CH_2), 1697 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1463 (w, CH_2), 1428 (m, OH), 1410 (m), 1282 (m, CH_2), 936 (m, OH), 720 (m, CH_2), 686 (m), 546 (m)

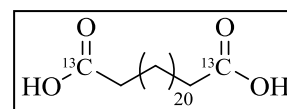
[1,24- $^{13}\text{C}_2$]Tetracosandisäure (24b)

Summenformel: $\text{C}_{22}^{13}\text{C}_2\text{H}_{46}\text{O}_2$

Molare Masse: 400,60 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



^1H -NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.35 (m, 36 H, $\text{HOOC}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{18}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.53 - 1.60 (m, 4 H, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.20 (quar, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.15$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.15$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.31 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.78$ Hz, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.52, 30.66, 30.77, 30.82 ($16\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.43 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.83$ Hz, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 174.65 ($2\times ^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

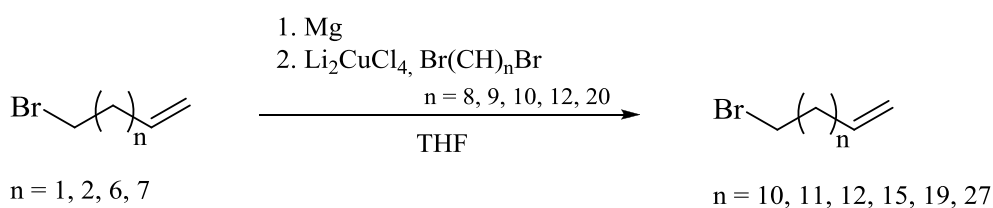
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1657 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1410 (m, OH), 1276 (m, CH_2), 940 (m, OH), 720 (m, CH_2), 687 (m), 546 (m)

EA: berechnet C 72.46, H 11.57

gefunden C 72.50, H 11.67

5.3.7 Synthese der ω -Bromalkene mit den Kettenlängen C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₈, C₂₂ & C₃₀

(modifiziert nach^[181])



- Reaktionsschema 7 -

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum 310 mg (12,91 mmol) Magnesium in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Anschließend wurden 9,13 mmol des ω -Bromalkens (**H**, **I**, **M**, **Q**) unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Das Anspringen der Reaktion konnte an der Trübung des Reaktionsmediums und dem Aufsieden des Lösungsmittels erkannt werden. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion, wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während das Grignard-Reagenz nach Ablauf der Reaktionszeit auf Raumtemperatur abkühlte, wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß mit Septum unter Stickstoffatmosphäre 14,61 mmol des α,ω -Dibromalkans (**A**, **B**, **J**, **N**, **67**) vorgelegt und in 25 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde mittels einer Natriumchlorid-Eis-Kältemischung auf circa -15 °C gekühlt und danach mit 0,22 ml einer frisch hergestellten Dilithiumtetrachlorocuprat(II)-Lösung (0,1 M in absolutem Tetrahydrofuran) versetzt. Anschließend wurde das Grignard-Reagenz unter Verwendung einer Transferkanüle durch Zutropfen in das Schlenkgefäß überführt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt.

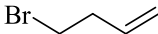
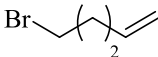
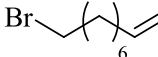
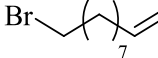
Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, bevor das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Zur Abtrennung der Nebenprodukte wurden die öligen Rückstände säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Hierzu wurde Petrolether als Laufmittel verwendet. Die Detektion der Produkte erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie. Alle Fraktionen, die außer den Produkten noch Nebenprodukte enthielten, wurden vereint und erneut säulenchromatographisch getrennt. Falls nach der zweiten Reinigung noch viele Mischfraktionen vorlagen, erfolgte eine dritte säulenchromatische Trennung.

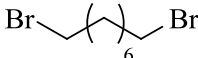
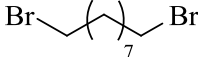
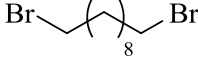
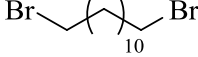
Als Produkte wurden in Abhängigkeit der Kettenlängen der eingesetzten Produkte farblose Öle (**25**, **26**, **27**) und weiße Feststoffe (**68**, **69**, **70**) erhalten.

Ausbeuten: **25** 1,60 g (67%), **26** 1,61 g (64%), **27** 1,80g (68%), **68** 2,03 g (67%), **69** 1,73 g (49%), **70** 2,84 g (44%)

Übersicht der eingesetzten ω -Bromalkene:

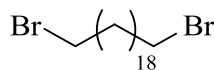
ω-Bromalken H 4-Brombut-1-en		M = 135,00 g/mol m = 1,23 g
ω-Bromalken I 5-Brompent-1-en		M = 149,03 g/mol m = 1,36 g
ω-Bromalken M 9-Bromnon-1-en		M = 205,14 g/mol m = 1,87 g
ω-Bromalken Q 10-Bromdec-1-en		M = 219,16 g/mol m = 2,00 g

Übersicht der eingesetzten α,ω -Dibromalkane:

α,ω-Dibromalkan J 1,8-Dibromoctan		M = 272,02 g/mol m = 3,94 g
α,ω-Dibromalkan N 1,9-Dibromnonan		M = 286,05 g/mol m = 4,18 g
α,ω-Dibromalkan A 1,10-Dibromdecan		M = 300,07 g/mol m = 4,38 g
α,ω-Dibromalkan B 1,12-Dibromdodecan		M = 328,13 g/mol m = 4,79 g

α,ω -Dibromalkan (67)

1,20-Dibromdodecan



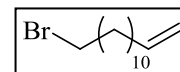
M = 440,39 g/mol

m = 6,43 g

13-Bromtridec-1-en (25)Summenformel: C₁₃H₂₅Br

Molare Masse: 261,24 g/mol

CAS: 16339-76-7

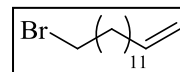
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 12 H,BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂CH=CH₂), 1.35 - 1.47 (m, 4 H, BrCH₂CH₂CH₂,CH₂CH₂CH=CH₂), 1.83 - 1.90 (m, 2 H, BrCH₂CH₂), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.41(t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, BrCH₂), 4.91 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH₂/CH₂[E]}= 17.11 Hz, ³J_{CH₂/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.17 (CH₂CH₂CH₂Br), 28.76, 28.93, 29.12,29.41, 29.46, 29.49, 29.53 (7 × CH₂), 32.84 (CH₂CH₂Br), 33.79 (CH₂CH=CH), 34.01(CH₂Br), 114.08 (CH₂CH=CH₂), 139.23 (CH₂CH=CH₂)IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3075 (w, =CH₂), 2922 (s, CH₂), 2853 (s, CH₂), 1639 (m, C=C), 1464(m, CH₂), 1249 (w, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 909 (s, -HC=CH₂), 721 (m, CH₂), 646 (m, C-

Br), 563 (m)

MS (EI): m/z (%) = 262 (2), 260 (2) [M⁺], 219 (3), 217 (3) [M⁺ - C₃H₆], 205 (5), 203 (5) [M⁺- C₄H₈], 177 (3), 175 (3) [M⁺ - C₆H₁₂], 164 (10), 162 (10) [C₆H₁₂Br⁺], 150 (18), 148 (18)[C₅H₁₀Br⁺], 111 (39) [C₈H₁₅⁺], 97 (82) [C₇H₁₃⁺], 83 (100) [C₆H₁₁⁺]**14-Bromtetradece-1-en (26)**Summenformel: C₁₄H₂₇Br

Molare Masse: 275,27 g/mol

CAS: 74646-31-4



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 14 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.35 - 1.47 (m, 4 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}$, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.82 - 1.91 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.42 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{Br}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.04$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.31$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 27.91 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 28.51, 28.67, 28.88, 29.17, 29.23, 29.25, 29.31, 29.36 ($8\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 33.55 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 33.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$), 113.82 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 138.99 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3076 (w, $=\text{CH}_2$), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1466 (m, CH_2), 1247 (w), 992 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (s, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 722 (m, CH_2), 646 (m, C-Br), 563 (m)

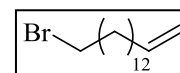
MS (EI): m/z (%) = 276 (2), 274 (2) [M^+], 219 (5), 217 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 205 (8), 203 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$], 150 (7), 148 (7) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}^+$], 111 (51) [$\text{C}_8\text{H}_{15}^+$], 97 (84) [$\text{C}_7\text{H}_{13}^+$], 83 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$]

15-Brompentadec-1-en (27)

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Br}$

Molare Masse: 289,29 g/mol

CAS: 267235-31-4



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.34 (m, 16 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.34 - 1.47 (m, 4 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}$, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.82 - 1.90 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 2.01 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.42 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{Br}$), 4.91 - 5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 27.91 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 28.51, 28.68, 28.88, 29.17, 29.24, 29.26, 29.33, 29.36 ($9\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.58 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 33.55 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 33.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$), 113.82 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.00 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2923 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1465 (m, CH_2), 1246 (w, CH_2), 992 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (s, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 721 (m, CH_2), 646 (m, C-Br), 562 (m)

MS (ED): m/z (%) = 288 (2), 290 (2) [M^+], 247 (2), 245 (2) [$M^+ - C_3H_6$], 219 (3), 217 (3) [$M^+ - C_5H_{10}$], 205 (6), 203 (6) [$M^+ - C_6H_{12}$], 150 (7), 148 (7) [$C_5H_{10}Br^+$], 111 (40) [$C_8H_{15}^+$], 97 (80) [$C_7H_{13}^+$], 83 (100) [$C_6H_{11}^+$]

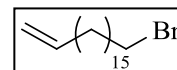
18-Bromooctadec-1-en (68)

Summenformel: $C_{18}H_{35}Br$

Molare Masse: 331,38 g/mol

CAS: 172656-11-0

Schmelztemperatur: 24 - 25 °C



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.34 (m, 22 H, $BrCH_2CH_2CH_2(\underline{CH_2})_{11}CH_2CH_2CH=CH_2$), 1.35 - 1.48 (m, 4 H, $\underline{CH_2}CH_2CH_2Br$, $\underline{CH_2}CH_2CH=CH_2$), 1.81 - 1.91 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH_2Br$), 2.02 - 2.10 (m, 2 H, $2 \times \underline{CH_2}CH=CH_2$), 3.42 (t, $^3J_{CH_2/CH_2} = 6.87$ Hz, 2 H, $\underline{CH_2}Br$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $CH_2CH=\underline{CH_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{CH/CH_2[E]} = 17.11$ Hz, $^3J_{CH/CH_2[Z]} = 10.24$ Hz, $^3J_{CH/CH_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 28.18 ($\underline{CH_2}CH_2CH_2Br$), 28.78, 28.95, 29.16, 29.44, 29.52, 29.54, 29.62, 29.69 ($12 \times \underline{CH_2}$), 32.85 ($\underline{CH_2}CH_2Br$), 33.83 ($\underline{CH_2}CH=CH_2$), 34.05 ($\underline{CH_2}Br$), 114.06 ($CH_2CH=\underline{CH_2}$), 139.26 ($CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3080 (w, $=CH_2$), 2914 (s, CH_2), 2846 (s, CH_2), 1643 (m, $C=C$), 1462 (m, CH_2), 1252 (w, CH_2), 989 (m, $-HC=CH_2$), 910 (m, $-HC=CH_2$), 719 (m, CH_2), 650 (m, $C-Br$)

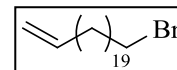
MS (ED): m/z (%) = 332 (1), 330 (1) [M^+], 304 (1), 302 (1) [$M^+ - C_2H_4$], 290 (2), 288 (2) [$M^+ - C_3H_6$], 262 (2), 260 (2) [$M^+ - C_5H_{10}$], 233 (2), 231 (2) [$C_{11}H_{20}Br^+$], 219 (4), 217 (4) [$C_{10}H_{18}Br^+$], 205 (6), 203 (6) [$C_9H_{16}Br^+$], 191 (4), 189 (4) [$C_8H_{14}Br^+$], 165 (8) [$C_{12}H_{21}^+$], 151 (14) [$C_{11}H_{19}^+$], 137 (25) [$C_{10}H_{17}^+$], 125 (20) [$C_9H_{17}^+$], 111 (52) [$C_8H_{15}^+$], 97 (92) [$C_7H_{13}^+$], 83 (100) [$C_6H_{11}^+$]

22-Bromdocos-1-en (69)Summenformel: C₂₂H₄₃Br

Molare Masse: 387,48 g/mol

CAS: 190000-23-8

Schmelztemperatur: 37 - 38 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.34 (m, 30 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₂CH₂CH=CH₂), 1.35 - 1.47 (m, 4 H, BrCH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH=CH₂), 1.81 - 1.91 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 2.02 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.42 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂Br), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.04 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.18 (CH₂CH₂CH₂Br), 28.78, 28.95, 29.16, 29.44, 29.52, 29.54, 29.62, 29.69 (16× CH₂), 32.85 (CH₂CH₂Br), 33.83 (CH₂CH=CH₂), 34.05 (CH₂Br), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.26 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1209 (w, CH₂), 993 (m, -HC=CH₂), 914 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 648 (m, C-Br)

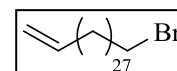
MS (ED): m/z (%) = 386 (1), 388 (1) [M⁺], 360 (1), 358 (1) [M⁺ - C₂H₄], 346 (2), 344 (2) [M⁺ - C₃H₆], 332 (2), 330 (2) [M⁺ - C₄H₈], 318 (2), 316 (2) [M⁺ - C₅H₁₀], 302 (2), 300 (2) [C₁₆H₃₀Br⁺], 247 (3), 245 (3) [C₁₂H₂₂Br⁺], 233 (3), 231 (3) [C₁₁H₂₀Br⁺], 219 (4), 217 (4) [C₁₀H₁₈Br⁺], 205 (8), 203 (8) [C₉H₁₆Br⁺], 191 (6), 189 (6) [C₈H₁₄Br⁺], 165 (9) [C₁₂H₂₁⁺], 151 (14) [C₁₁H₁₉⁺], 137 (19) [C₁₀H₁₇⁺], 125 (22) [C₉H₁₇⁺], 111 (10) [C₈H₁₅⁺], 97 (100) [C₇H₁₃⁺], 83 (92) [C₆H₁₁⁺]

30-Bromtriacont-1-en (70)Summenformel: C₃₀H₅₉Br

Molare Masse: 499,69 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 60 - 61 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.34 (m, 46 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{23}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.35 - 1.47 (m, 4 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}$, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.82 - 1.91 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.42 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{Br}$), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 28.18 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 28.77, 28.95, 29.16, 29.44, 29.51, 29.54, 29.62, 29.70 ($24 \times \underline{\text{CH}_2}$), 32.84 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 33.82 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 34.05 ($\underline{\text{CH}_2}\text{Br}$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 139.27 ($\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

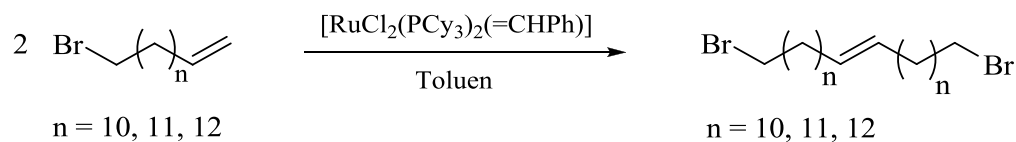
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3078 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1221 (w, CH_2), 991 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 914 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 719 (m, CH_2), 648 (m, $\text{C}-\text{Br}$)

EA: berechnet C 72.11, H 11.90

gefunden C 72.33, H 11.46

5.3.8 Synthese der α,ω -Dibromalkene mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} & C_{28}

(modifiziert nach^[184])



- Reaktionsschema 8 -

In einem 50 ml Schlenkgefäß mit Septum wurden 52 mg (0,06 mmol) Grubbs-I-Katalysators unter Stickstoffatmosphäre in 5 ml Toluol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 4,84 mmol des ω -Bromalkens (**25** 1264 mg; **26** 1332 mg; **27** 1400 mg) in 25 ml Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Toluol unter vermindertem Druck entfernt. Die Trennung des dunkelvioletten Rückstands vom Katalysator, von Eduktresten sowie von Nebenprodukten erfolgte säulenchromatographisch. Dazu wurde Kieselgel als stationäre Phase und Petroether als Laufmittel verwendet. Zur Detektion der Produkte wurden begleitend zur Säulenchromatographie Dünnschichtchromatogramme angefertigt. Bei der

ersten Fraktion handelte es sich um nicht umgesetztes Edukt. Die zweite Fraktion lieferte die Produkte als weiße, kristalline Feststoffe. Hierbei handelte es sich um ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren. Eine Trennung wurde nicht durchgeführt, da beide Produkte für die Folgereaktionen verwendet werden konnten.

Ausbeuten: **28** 874 mg (73%), **29** 998 mg (79%), **30** 995 mg (75%)

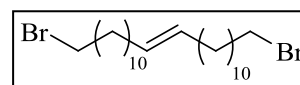
1,24-Dibromtetracos-12-en (28)

Summenformel: C₂₄H₄₆Br₂

Molare Masse: 494,43 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 47 - 48 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.36 (m, 28 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₇CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₇CH₂CH₂CH₂Br), 1.40 - 1.45 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.83 - 1.89 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 1.94 - 2.05 (m, 4 H, 2× CH₂CH=CH), 3.41 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.88 Hz, 4 H, 2× CH₂Br), 5.33 - 5.42 (m, 2 H, CH=CH)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 27.19 (CH₂CH=CHCH₂, *cis*), 28.17 (2× CH₂CH₂CH₂Br), 28.76, 29.14, 29.28, 29.42, 29.48, 29.52, 29.56, 29.63, 29.74 (14× CH₂), 32.59 (CH₂CH=CHCH₂, *trans*), 32.83 (2× CH₂CH₂Br), 34.05 (2× CH₂Br), 129.88 (CH₂CH=CHCH₂, *cis*), 130.34 (CH₂CH=CHCH₂, *trans*)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3005 (w, C=CH-), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂) 1470 (m, CH₂), 1231 (w, CH₂), 964 (m, C=C_{*trans*}), 731 (m, C=C_{*cis*}), 718 (m, CH₂), 642 (m, C-Br)

EA: berechnet C 58.30, H 9.38

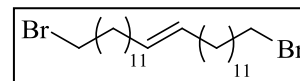
gefunden C 58.26, H 9.13

1,26-Dibromhexacos-13-en (29)Summenformel: C₂₆H₅₀Br₂

Molare Masse: 522,48 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 54 - 56 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.37 (m, 32 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₈CH₂CH₂CH₂Br), 1.41 - 1.49 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.83 - 1.92 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 1.95 - 2.08 (m, 4 H, CH₂CH=CHCH₂), 3.43 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.95 Hz, 4 H, 2× CH₂Br), 5.33 - 5.44 (m, 2 H, CH=CH)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 27.19 (CH₂CH=CHCH₂, *cis*), 28.17 (2× CH₂CH₂CH₂Br), 28.77, 29.15, 29.29, 29.43, 29.50, 29.53, 29.60, 29.64, 29.75 (16× CH₂), 32.60 (CH₂CH=CHCH₂, *trans*), 32.83 (2× CH₂CH₂Br), 34.05 (2× CH₂Br), 129.88 (CH₂CH=CHCH₂, *cis*), 130.34 (CH₂CH=CHCH₂, *trans*)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3000 (w, C=CH-), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂) 1472 (m, CH₂), 1228 (w, CH₂), 963 (m, C=C_{*trans*}), 731 (m, C=C_{*cis*}), 718 (m, CH₂), 648 (m, C-Br)

EA: berechnet C 59.77, H 9.65

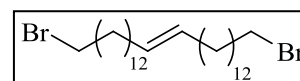
gefunden C 60.48, H 9.76

1,28-Dibromooctacos-14-en (30)Summenformel: C₂₈H₅₄Br₂

Molare Masse: 550,54 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 59 - 60 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.38 (m, 36 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH=CHCH₂(CH₂)₉CH₂CH₂CH₂Br), 1.40 - 1.50 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.83 - 1.93 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 1.95 - 2.08 (m, 4 H, CH₂CH=CHCH₂), 3.43 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.82 Hz, 2 H, 4× CH₂Br), 5.35 - 5.43 (m, 2 H, CH=CH)

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 27.20 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$, *cis*), 28.17 ($2\times$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 28.77, 29.16, 29.31, 29.44, 29.52, 29.54, 29.63, 29.76, 29.79 ($18\times$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.60 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$, *trans*), 32.83 ($2\times$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 34.08 ($2\times$ $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$), 129.88 ($\text{C}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}\text{C}\text{H}_2$, *cis*), 130.35 ($\text{C}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}\text{C}\text{H}_2$, *trans*)

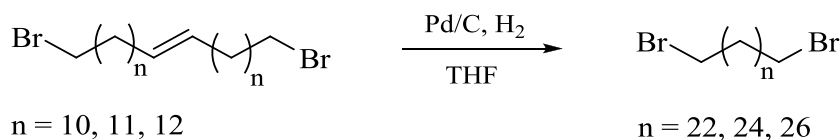
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3005 (w, C=CH-), 2916 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2) 1462 (m, CH_2), 1222 (w, CH_2), 957 (m, C=C_{*trans*}), 731 (m, C=C_{*cis*}), 719 (m, CH_2), 650 (m, C-Br)

EA: berechnet C 61.09, H 9.89

gefunden C 60.69, H 9.75

5.3.9 Synthese der α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{24} , C_{26} & C_{28}

(modifiziert nach^[184])



- Reaktionsschema 9 -

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 50 ml Schlenkgefäß mit Septum 1,09 mmol des α,ω -Bromalkens (**28** 539 mg, **29** 570 mg, **30** 600 mg) in 22 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit 87 mg Palladium/Kohle-Katalysator (10%) versetzt. Anschließend wurde das Gemisch durch mehrmaliges Evakuieren und Belüften entgast.

Der für die Hydrierung benötigte Wasserstoff wurde mittels Ballontechnik bereitgestellt. Hierzu wurde ein Luftballon mit einem Spritzenzylinder verschlossen und dreimal mit Wasserstoff gespült, indem er aufeinanderfolgend mit dem Gas befüllt und wieder entleert wurde. Im Anschluss wurde der Ballon erneut mit Wasserstoff gefüllt und der Spritzenzylinder mit einer Kanüle bestückt, mit der das Septum des Reaktionsgefäßes durchstochen wurde. Um eine reine Wasserstoffatmosphäre zu erhalten, wurde mit dem Ballon solange Wasserstoff durch das Schlenkgefäß geleitet, bis der Ballon fast leer war. Danach wurde der Ballon wieder mit Wasserstoff gefüllt und die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde der Katalysator unter Verwendung einer G3-Fritte über Kieselgel abfiltriert und mit 60 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt.

Zuletzt wurde das Rohprodukt aus einer Mischung bestehend aus Ethanol und Methanol (2:1) umkristallisiert. Zur Auskristallisation wurde die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag die erhaltenen weißen, kristallinen Feststoffe abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet wurden.

Ausbeuten: **31** 455 mg (84%), **32** 417 mg (73%), **33** 457 mg (76%)

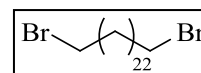
1,24-Dibromtetracosan (31)

Summenformel: C₂₄H₄₈Br₂

Molare Masse: 496,45 g/mol

CAS: 34540-51-7

Schmelztemperatur: 72 - 73 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 36 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH₂CH₂Br), 1.40 - 1.46 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.83 - 1.89 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 3.41 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.88 Hz, 4 H, 2× CH₂Br)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.18 (2× CH₂CH₂CH₂Br), 28.77, 29.44, 29.54, 29.61, 29.65, 29.69 (18× CH₂), 32.84 (2× CH₂CH₂Br), 34.05 (2× CH₂Br)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1472 (m, CH₂), 1224 (w, CH₂), 716 (m, CH₂), 642 (m, C-Br)

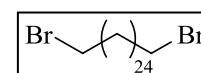
1,26-Dibromhexacosan (32)

Summenformel: C₂₆H₅₂Br₂

Molare Masse: 524,50g/mol

CAS: 143389-26-8

Schmelztemperatur: 75 - 76 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.35 (m, 40 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{20}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.40 - 1.46 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.83 - 1.89 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 3.41 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.88$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{Br}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 27.96 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 28.55, 29.22, 29.32, 29.40, 29.44, 29.47 ($20 \times \underline{\text{CH}_2}$), 32.62 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 33.84 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{Br}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1473 (m, CH_2), 1217 (w, CH_2), 715 (m, CH_2), 643 (m, C-Br)

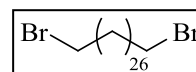
1,28-Dibromooctacosan (33)

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Br}_2$

Molare Masse: 552,55 g/mol

CAS: 96374-81-1

Schmelztemperatur: 77 - 78 °C



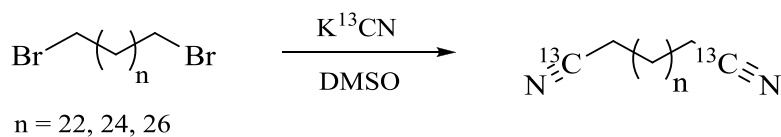
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.15 - 1.26 (m, 44 H, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{22}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.30 - 1.40 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.74 - 1.82 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 3.34 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.95$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{Br}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 28.49 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 29.09, 29.68, 29.76, 29.86, 29.94, 29.97, 30.02 ($22 \times \underline{\text{CH}_2}$), 33.15 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Br}$), 34.40 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{Br}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2848 (s, CH_2), 1472 (m, CH_2), 1217 (w, CH_2), 716 (m, CH_2), 642 (m, C-Br)

5.3.10 Synthese der Dinitrile mit den Kettenlängen C_{26} , C_{28} & C_{30}

(modifiziert nach^[194])



- Reaktionsschema 10 -

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 0,94 mmol des α,ω -Dibromalkan (**31** 466 mg, **32** 493 mg, **33** 519 mg) vorgelegt und in 25 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Dem Gemisch wurden 1,93 mmol Kaliumcyanid (126 mg KCN, 128 mg $K^{13}CN$) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 4 Tage auf 80 °C erhitzt. Während dem Erhitzen des Gemisches auf Reaktionstemperatur löste sich das α,ω -Dibromalkan vollständig im Dimethylsulfoxid.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die schwach gelbliche Lösung mit 40 ml demineralisiertem Wasser versetzt und viermal mit je 80 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Abschließend wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Dabei wurden die Produkte unter Verwendung von Chloroform als Laufmittel als weiße Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **34a** 351 mg (96%), **34b** 360 mg (98%), **35a** 384 mg (98%), **35b** 383 mg (98%),
36a 393 mg (94%), **36b** 407 mg (97%)

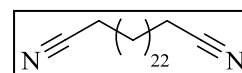
Hexacosandinitril (**34a**)

Summenformel: $C_{26}H_{48}N_2$

Molare Masse: 388,67 g/mol

CAS: 859975-48-7

Schmelztemperatur: 79 - 80 °C



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.33 (m, 36 H, $NCCH_2CH_2CH_2(\underline{CH_2})_{18}CH_2CH_2CH_2CN$), 1.44 (quin, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.45$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{CH_2}CH_2CH_2CN$), 1.66 (quin, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.34$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{CH_2}CH_2CN$), 2.33 (t, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.16$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{CH_2}CN$)

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 17.08 ($2 \times \underline{CH_2}CN$), 25.35 ($2 \times \underline{CH_2}CH_2CN$), 28.63 ($2 \times \underline{CH_2}CH_2CH_2CN$), 28.73, 29.26, 29.47, 29.56, 29.61, 29.64, 29.67 ($18 \times \underline{CH_2}$), 119.82 ($2 \times \underline{CH_2}CN$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1472 (m, CH₂), 716 (m, CH₂)

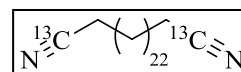
[1,26-¹³C₂]Hexacosandinitril (34b)

Summenformel: C₂₄¹³C₂H₄₈N₂

Molare Masse: 390,66 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 79 - 80 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.35 (m, 36 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.41 - 1.49 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.62 - 1.71 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³CN), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.74 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.02 Hz, 2× CH₂¹³CN), 25.33 (d, ²J_{¹³C/C} = 2.20 Hz, 2× CH₂CH₂¹³CN), 28.62 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.72, 29.26, 29.46, 29.55, 29.60, 29.66 (18× CH₂), 119.83 (2× ¹³CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 716 (m, CH₂)

EA: berechnet C 80.44, H 12.38, N 7.17

gefunden C 80.33, H 12.27, N 6.68

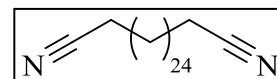
Octacosandinitril (35a)

Summenformel: C₂₈H₅₂N₂

Molare Masse: 416,73 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 81 - 82 °C



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 40 H, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{20}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.45 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.26$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.66 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.39$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 2.34 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.20$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.09 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CN}$), 25.33 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 28.63 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.73, 29.27, 29.4, 29.56, 29.61, 29.64, 29.67 ($20 \times \underline{\text{CH}_2}$), 119.87 ($2 \times \text{CH}_2\underline{\text{CN}}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2245 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1474 (m, CH_2), 716 (m, CH_2)

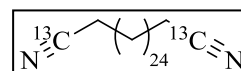
[1,28- $^{13}\text{C}_2$]Octacosandinitril (35b)

Summenformel: $\text{C}_{26}^{13}\text{C}_2\text{H}_{52}\text{N}_2$

Molare Masse: 418,71 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 81 - 82 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.36 (m, 40 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{20}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.41 - 1.48 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.62 - 1.70 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.34 (dt, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.74$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.02$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.02$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 25.33 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.20$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.62 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.30$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.72, 29.26, 29.46, 29.55, 29.60, 29.63, 29.66 ($20 \times \underline{\text{CH}_2}$), 119.83 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2913 (s, CH_2), 2849 (m, CH_2), 2191 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1474 (m, CH_2), 716 (m, CH_2)

EA: berechnet C 80.79, H 12.52, N 6.69

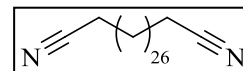
gefunden C 80.65, H 12.47, N 6.29

Triacontandinitril (36a)Summenformel: C₃₀H₅₆N₂

Molare Masse: 444,78 g/mol

CAS: 854629-35-9

Schmelztemperatur: 84 - 85 °C



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.34 (m, 44 H, NCCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₂CH₂CH₂CH₂CN), 1.45 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.20 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂CN), 1.66 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.39 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂CN), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.07 Hz, 4 H, 2× CH₂CN)

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.11 (2× CH₂CN), 25.33 (2× CH₂CH₂CN), 28.64 (2× CH₂CH₂CH₂CN), 28.74, 29.28, 29.48, 29.57, 29.62, 29.68 (22× CH₂), 119.88 (2× CH₂CN)

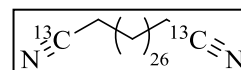
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1473 (m, CH₂), 717 (m, CH₂)

[1,30-¹³C₂]Triacontandinitril (36b)Summenformel: C₂₈¹³C₂H₅₆N₂

Molare Masse: 446,76 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 84 - 85 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.36 (m, 44 H, N¹³CCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₂CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.41 - 1.49 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.62 - 1.71 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³CN), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.74 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³CN)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.04 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.02 Hz, 2× CH₂¹³CN), 25.33 (d, ²J_{¹³C/C} = 2.20 Hz, 2× CH₂CH₂¹³CN), 28.62 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.72, 29.26, 29.46, 29.55, 29.61, 29.63, 29.66 (22× CH₂), 119.82 (2× CH₂¹³CN)

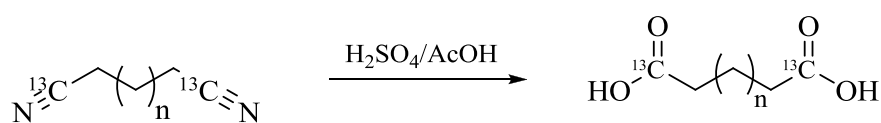
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (m, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1473 (m, CH₂), 717 (m, CH₂)

EA: berechnet C 81.10, H 12.63, N 6.27

gefunden C 80.83, H 12.45, N 6.07

5.3.11 Synthese der Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C₂₆, C₂₈ & C₃₀

(modifiziert nach^[197])



n = 22, 24, 26

- Reaktionsschema 11 -

1,63 mmol des Dinitrils (**34a** 634 mg, **34b** 637 mg, **35a** 679 mg, **35b** 683 mg, **36a** 725 mg, **36b** 728 mg) wurden in einem 25 ml Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt und in 9,5 ml konzentrierter Essigsäure gelöst. Im Anschluss wurden der Lösung 4,5 ml demineralisiertes Wasser und 6 ml konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Verlauf der Reaktion nahm die Lösung eine dunkelbraune Färbung an.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das noch heiße Reaktionsgemisch in 250 ml demineralisiertes Wasser eingerührt. Um eine feine Suspension ohne Feststoffklumpen zu erhalten, wurde die Mischung für 10 Minuten bei 65 °C im Ultraschallbad behandelt. Darauf folgend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 50 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und für 3 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet.

Anschließend wurde der Feststoff in einen Rundkolben überführt, in circa 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren mit 35 mg Aktivkohle versetzt. Das Gemisch wurde für 20 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Abtrennung der Aktivkohle über eine Filtration mittels Spritze und Spritzenfilter aus Polytetrafluorethen. Zum Vermeiden von Substanzverlusten, wurden die Aktivkohlereste im Kolben zweimal mit je 5 ml Tetrahydrofuran gewaschen und filtriert. Danach wurden die vereinigten Filtrate unter Verwendung einer G3-Fritte über Kieselgel gefiltert. Nachfolgend

wurde das Kieselgel mit 80 ml Tetrahydrofuran gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zuletzt erfolgte eine Umkristallisation aus Essigsäureethylester. Zum Abtrennen von Kieselgelresten wurde der Rückstand jedoch zuerst heiß über eine G3-Fritte filtriert. Hierzu wurde mehr Essigsäureethylester verwendet als zur Umkristallisation nötig gewesen wäre, um das Auskristallisieren der Substanz auf der Fritte zu vermeiden. Der Kolben und die Fritte wurden zweimal mit 5 ml heißem Essigsäureethylester gespült, bevor das Filtrat unter vermindertem Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt wurde. Danach erfolgte die Umkristallisation, indem der Suspension genau so viel Essigsäureethylester zugefügt wurde, bis sich der Feststoff im heißen Lösungsmittel vollständig gelöst hatte.

Nachdem die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt worden war, wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 3 ml gekühltem Petrolether gewaschen. Die Carbonsäuren wurden nach dem Trocknen im Vakuum als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **37a** 577 mg (83%), **37b** 587 mg (84%), **38a** 652 mg (88%), **38b** 640 mg (86%),
39a 590 mg (75%), **39b** 632 (80%)

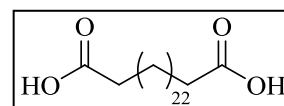
Hexacosandisäure (**37a**)

Summenformel: C₂₆H₅₀O₄

Molare Masse: 426,67 g/mol

CAS: 3365-67-1

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 353 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.32 (m, 40 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₂₀CH₂CH₂COOH), 1.51 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.02 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂COOH), 2.18 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 353 K): δ (ppm) = 24.13 (2× CH₂CH₂COOH), 28.17 (2× CH₂CH₂CH₂COOH), 28.27, 28.45, 28.55 (18× CH₂), 33.38 (2× CH₂COOH), 173.76 (2× COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1697 (s, C=O), 1462 (w, CH₂), 1429 (m, OH), 1410 (m), 1300 (m, CH₂), 941 (m, OH), 719 (m, CH₂), 687 (m), 548 (m)

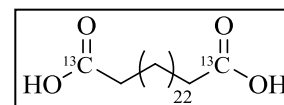
[1,26-¹³C₂]Hexacosandisäure (37b)

Summenformel: C₂₄¹³C₂H₅₀O₂

Molare Masse: 428,66 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.34 (m, 40 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₂₀CH₂CH₂¹³COOH), 1.53 - 1.61 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂¹³COOH), 2.20 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.53 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.53 Hz, 4 H, 2× CH₂¹³COOH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 (2× CH₂CH₂¹³COOH), 30.31 (d, ³J_{13C/C} = 3.30 Hz, 2× CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 30.52, 30.67, 30.77, 30.82 (18× CH₂), 34.42 (d, ¹J_{13C/C} = 55.52 Hz, 2× CH₂¹³COOH), 174.63 (2× ¹³CCOOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1655 (s, ¹³C=O), 1462 (w, CH₂), 1408 (m, OH), 1280 (m, CH₂), 939 (m, OH), 719 (m, CH₂), 685 (m), 545 (m)

EA: berechnet C 73.31, H 11.76

gefunden C 73.97, H 11.72

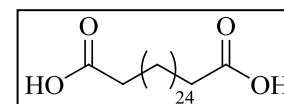
Octacosandisäure (38a)

Summenformel: C₂₈H₅₄O₄

Molare Masse: 454,73 g/mol

CAS: 5632-97-3

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



¹H-NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.36 (m, 44 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₂₂CH₂CH₂COOH), 1.56 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.26 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂COOH), 2.20 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.53 Hz, 4 H, 2× CH₂COOH)

^{13}C -NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.31 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.52, 30.67, 30.77, 30.82 ($20\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.42 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 174.63 ($2\times \underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1697 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1462 (m, CH_2), 1429 (m, OH), 1408 (m), 1290 (m, CH_2), 929 (m, OH), 720 (m, CH_2), 685 (m), 546 (w)

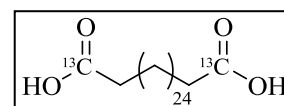
[1,28- $^{13}\text{C}_2$]Octacosandisäure (38b)

Summenformel: $\text{C}_{26}^{13}\text{C}_2\text{H}_{54}\text{O}_2$

Molare Masse: 456,71 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 124 - 125 °C



^1H -NMR (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.34 (m, 44 H, $\text{HO}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{22}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.53 - 1.60 (m, 4 H, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.20 (quar, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.40$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.40$ Hz, 4 H, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.32 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.81$ Hz, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.52, 30.67, 30.77, 30.82 ($20\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.42 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.02$ Hz, $2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 174.65 ($2\times ^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1657 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1462 (w, CH_2), 1408 (m, OH), 1286 (m, CH_2), 928 (m, OH), 719 (m, CH_2), 685 (m), 544 (m)

EA: berechnet C 74.07, H 11.92

gefunden C 74.59, H 12.10

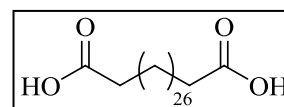
Triacontandisäure (39a)

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4$

Molare Masse: 482,78 g/mol

CAS: 6708-53-8

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.36 (m, 48 H, $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{24}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.57 (quin, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.17$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.20 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.34$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.31 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.52, 30.67, 30.77, 30.82 ($22 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.43 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{COOH}$), 174.65 ($2 \times \underline{\text{COOH}}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1697 (s, C=O), 1462 (w, CH_2), 1427 (m, OH), 1410 (m), 1302 (m, CH_2), 943 (m, OH), 720 (m, CH_2), 685(m), 544 (m)

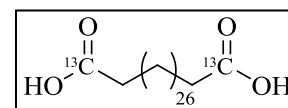
[1,30- $^{13}\text{C}_2$]Triacontandisäure (39b)

Summenformel: $\text{C}_{28}^{13}\text{C}_2\text{H}_{58}\text{O}_2$

Molare Masse: 484,76 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 125 - 126 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.35 (m, 48 H, $\text{HOO}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{24}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.54 - 1.60 (m, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.19 (quar, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.40$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.40$ Hz, 4 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.04 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.31 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.51, 30.66, 30.76, 30.81 ($22 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.45 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$), 174.70 ($2 \times ^{13}\underline{\text{COOH}}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1657 (s, $^{13}\text{C=O}$), 1462 (w, CH_2), 1410 (m, OH), 1281 (m, CH_2), 942 (m, OH), 720 (m, CH_2), 686 (m), 544 (m)

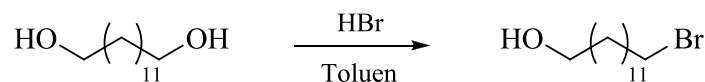
EA: berechnet C 74.74, H 12.06

gefunden C 74.77, H 11.87

5.4 Synthese ^{13}C -markierter Hydroxycarbonsäuren ($^{13}\text{COOH}$)

5.4.1 Synthese von 13-Bromtridecan-1-ol (41)

(modifiziert nach^[200])



- Reaktionsschema 12 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden 1,20 g (5,55 mmol) Tridecan-1,13-diol vorgelegt und mit 28 ml Toluol suspendiert. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt. Dabei löste sich das Tridecan-1,13-diol vollständig im Toluol. Zu der heißen Lösung wurden 0,73 ml (6,36 mmol) konzentrierte Bromwasserstoffsäure getropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch für 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Zeit wurde die Reaktionsmischung erneut mit 0,1 ml (0,87 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und für weitere 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es in 100 ml demineralisiertes Wasser überführt und dreimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, gesättigter Natriumchlorid-Lösung und demineralisiertem Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Abschließend wurde der bräunliche Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Unter Verwendung eines Laufmittelgemisches aus Diethylether und Petrolether (1:1) wurde das Produkt vom dibromierten Nebenprodukt und Eduktresten getrennt. Zur Detektion des Produktes wurden begleitend zur Säulenchromatographie Dünnschichtchromatogramme angefertigt. Da der erhaltene Feststoff hellgelb verunreinigt war, erfolgte eine weitere säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether (1:7). Dabei wurde das Produkt als kristalliner farbloser Feststoff erhalten.

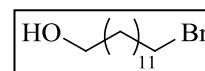
Ausbeute: 1,10 g (71%)

Summenformel: C₁₃H₂₇BrO

Molare Masse: 279.26 g/mol

CAS: 116754-58-6

Schmelztemperatur: 57 - 58 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.37 (m, 16 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂OH), 1.42 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.12 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂Br), 1.57 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.67 Hz, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.85 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 2 H, CH₂CH₂Br), 3.41 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.88 Hz, 2 H, CH₂Br), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.52 Hz, 2 H, CH₂OH)

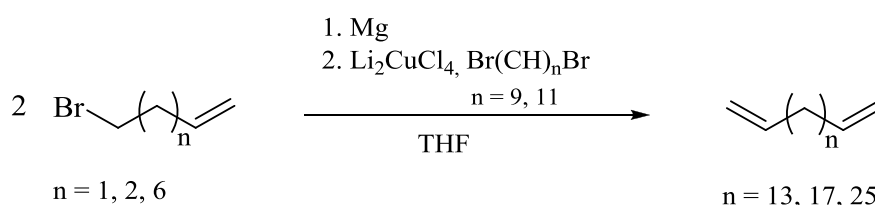
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.70 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.14 (CH₂CH₂CH₂Br), 28.73, 29.39, 29.48, 29.52, 29.54, 29.55 (7× CH₂), 32.76, 32.80 (CH₂CH₂OH, CH₂CH₂Br), 34.04 (CH₂Br), 63.03 (CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3363 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1465 (m, CH₂), 1354 (w, CH₂), 721 (m, CH₂), 644 (s, C-Br), 597 (m)

MS (ED): m/z (%) = 280 (2), 278 (2) [M⁺], 233 (10), 231 (10) [M⁺ - H₂O - C₂H₄], 219 (3), 217 (3) [M⁺ - H₂O - C₃H₇], 205 (11), 203 (11) [M⁺ - H₂O - C₄H₉], 191 (5), 189 (5) [C₈H₁₄Br⁺], 178 (5), 176 (5) [C₇H₁₃Br⁺], 177 (6), 175 (6) [C₇H₁₂Br⁺], 164 (30), 162 (30) [C₆H₁₁Br⁺], 163 (13), 161 (13) [C₆H₁₀Br⁺], 150 (59), 148 (59) [C₅H₉Br⁺], 137 (33), 123 (38) [C₉H₁₇⁺], 111 (44) [C₈H₁₅⁺], 97 (90) [C₇H₁₃⁺], 83(100) [C₆H₁₁⁺]

5.4.2 Synthese der α,ω-Diene mit den Kettenlängen C₁₇, C₂₁ & C₂₉

(modifiziert nach^[183])



- Reaktionsschema 13 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden unter Stickstoffatmosphäre 594 mg (24,43 mmol) Magnesium in 28 ml absolutem Tetrahydrofuran

vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurden der Suspension 18,79 mmol des ω -Bromalkens (**H**, **I**, **M**) zugetropft. Die Trübung des Reaktionsmediums und das Aufsieden des Lösungsmittels zeigten das Anspringen der Reaktion an. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Reaktionsgemisch für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Während das gräuliche Grignard-Reagenz auf Raumtemperatur abkühlte, wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß mit Septum unter Stickstoffatmosphäre 6,54 mmol des α,ω -Di-bromalkans (**N**, **O**) vorgelegt und in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde mittels einer Natriumchlorid-Eis-Kältemischung auf circa $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und danach mit 1,1 ml einer frisch hergestellten Dilithiumtetrachlorocuprat(II)-Lösung (0,1 M in absolutem Tetrahydrofuran) versetzt. Nachfolgend wurde das Grignard-Reagenz unter Verwendung einer Transferkanüle dem Schlenkgefäß zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 18 Stunden gerührt.

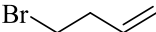
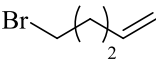
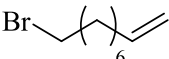
Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ansatz mit 80 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nachfolgend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zur Abtrennung kurzkettiger Nebenprodukte erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte **50** und **51**. Hierzu wurde Kieselgel als stationäre Phase und Petrolether als Laufmittel verwendet. Die Detektion der Produkte erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie. Mischfraktionen, die das Produkt und Nebenprodukte beinhalteten, wurden vereint und erneut säulenchromatographisch getrennt. Bei den erhaltenen Produkten handelte es sich um farblose Öle.

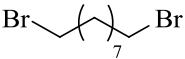
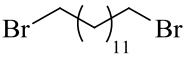
Die Aufreinigung des Diens **52** erfolgte, indem das Rohprodukt in einem Gemisch aus Diethylether und Tetrahydrofuran (1:1) gelöst wurde. Durch die Zugabe von Aceton wurde das Nonacosa-1,28-dien **52** als farbloser Feststoff ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeuten: **50** 1,097 g (71%); **51** 1,626 g (85%); **52** 2,038 g (77%)

Übersicht der eingesetzten ω -Bromalkene:

Bromalken H		M = 135,00 g/mol
4-Brombut-1-en		m = 2,537 g
Bromalken I		M = 149,03 g/mol
5-Brompent-1-en		m = 2,800 g
Bromalken M		M = 205,14 g/mol
9-Bromnon-1-en		m = 3,855 g

Übersicht der eingesetzten α,ω -Dibromalkane:

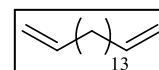
Dibromalkan N		M = 286,05 g/mol
1,9-Dibromnonan		m = 1,87 g
Dibromalkan O		M = 314,10 g/mol
1,11-Dibromundecan		m = 2,05 g

Heptadeca-1,16-dien (50)

Summenformel: C₁₇H₃₂

Molare Masse: 236,44 g/mol

CAS: 21964-52-3



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.34 (m, 18 H, H₂C=CHCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂CH=CH₂), 1.35 - 1.43 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH=CH₂), 2.01 - 2.10 (m, 4 H, 2× CH₂CH=CH₂), 4.91 - 5.04 (m, 4 H, 2× CH₂CH=CH₂), 5.83 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.07 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.20 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.58 Hz, 2 H, 2× CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.96, 29.16, 29.51, 29.62, 29.66 (11× CH₂), 33.82 (2× CH₂CH=CH₂), 114.07 (2× CH₂CH=CH₂), 139.27 (2× CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w, =CH₂), 2922 (s, CH₂), 2853 (s, CH₂), 1641 (m, C=C), 1464 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 909 (s, -HC=CH₂), 721 (m, CH₂), 635 (m)

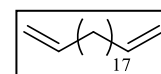
MS (ED): m/z (%) = 236 (3) $[M^+]$, 208 (4) $[M^+ - C_2H_4]$, 194 (2) $[M^+ - C_3H_6]$, 180 (3) $[M^+ - C_4H_8]$, 179 (2) $[M^+ - C_4H_9]$, 166 (4) $[C_{12}H_{22}^+]$, 165 (3) $[C_{12}H_{21}^+]$, 152 (6) $[C_{11}H_{20}^+]$, 151 (5) $[C_{11}H_{19}^+]$, 138 (8) $[C_{10}H_{18}^+]$, 137 (11) $[C_{10}H_{17}^+]$, 124 (13) $[C_9H_{16}^+]$, 123 (15) $[C_9H_{15}^+]$, 110 (17) $[C_8H_{14}^+]$, 109 (19) $[C_8H_{13}^+]$, 97 (16) $[C_7H_{13}^+]$, 96 (43) $[C_7H_{12}^+]$, 95 (43) $[C_7H_{11}^+]$, 82 (46) $[C_6H_{10}^+]$, 81 (100) $[C_6H_9^+]$

Heneicosa-1,20-dien (51)

Summenformel: $C_{21}H_{40}$

Molare Masse: 292,54 g/mol

CAS: 23592-02-1



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.34 (m, 26 H, $H_2C=CHCH_2CH_2(\underline{CH_2})_{13}CH_2CH_2CH=CH_2$), 1.34 - 1.43 (m, 4 H, $2 \times \underline{CH_2}CH_2CH=CH_2$), 2.01 - 2.09 (m, 4 H, $2 \times \underline{CH_2}CH=CH_2$), 4.90 - 5.05 (m, 4 H, $2 \times CH_2CH=\underline{CH_2}$), 5.83 (ddt, $^3J_{CH/CH_2[E]} = 16.97$ Hz, $^3J_{CH/CH_2[Z]} = 10.24$ Hz, $^3J_{CH/CH_2} = 6.73$ Hz, 2 H, $2 \times CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 28.95, 29.16, 29.51, 29.62, 29.67, 29.69 ($15 \times \underline{CH_2}$), 33.82 ($2 \times \underline{CH_2}CH=CH_2$), 114.06 ($2 \times CH_2CH=\underline{CH_2}$), 139.26 ($2 \times CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3078 (w, $=CH_2$), 2916 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1641 (m, $C=C$), 1466 (m, CH_2), 991 (m, $-HC=CH_2$), 910 (s, $-HC=CH_2$), 721 (m, CH_2), 635 (m)

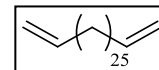
MS (ED): m/z (%) = 292 (6) $[M^+]$, 264 (5) $[M^+ - C_2H_4]$, 250 (3) $[M^+ - C_3H_6]$, 236 (4) $[M^+ - C_4H_8]$, 222 (4) $[M^+ - C_5H_{10}]$, 208 (5) $[C_{15}H_{28}^+]$, 194 (5) $[C_{14}H_{26}^+]$, 180 (4) $[C_{13}H_{24}^+]$, 179 (4) $[C_{13}H_{23}^+]$, 236 (2) $[C_{17}H_{32}^+]$, 222 (2) $[C_{16}H_{30}^+]$, 208 (2) $[C_{15}H_{28}^+]$, 194 (3) $[C_{14}H_{26}^+]$, 180 (2) $[C_{13}H_{24}^+]$, 166 (5) $[C_{12}H_{22}^+]$, 152 (9) $[C_{11}H_{20}^+]$, 151 (7) $[C_{11}H_{19}^+]$, 138 (15) $[C_{10}H_{18}^+]$, 137 (13) $[C_{10}H_{17}^+]$, 124 (21) $[C_9H_{16}^+]$, 123 (18) $[C_9H_{15}^+]$, 110 (21) $[C_8H_{14}^+]$, 109 (19) $[C_8H_{13}^+]$, 97 (20) $[C_7H_{13}^+]$, 96 (58) $[C_7H_{12}^+]$, 95 (45) $[C_7H_{11}^+]$, 82 (55) $[C_6H_{10}^+]$, 81 (100) $[C_6H_9^+]$

Nonacosa-1,28-dien (52)Summenformel: C₂₉H₅₆

Molare Masse: 404,76 g/mol

CAS: 1032157-05-3

Schmelztemperatur: 57 - 58 °C

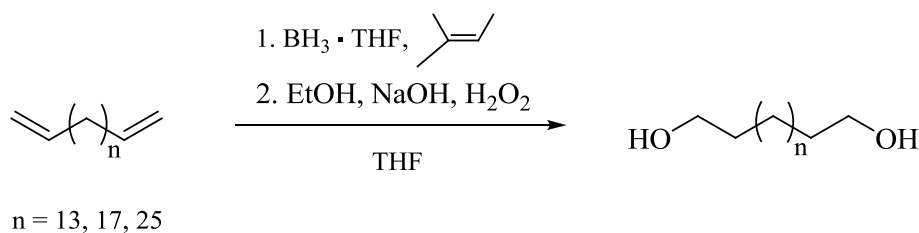


¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.30 (m, 42 H, H₂C=CHCH₂CH₂(CH₂)₂₁CH₂CH₂CH=CH₂), 1.35 - 1.43 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH=CH₂), 2.01 - 2.09 (m, 4 H, 2× CH₂CH=CH₂), 4.91 - 5.04 (m, 4 H, 2× CH₂CH=CH₂), 5.83 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 2 H, 2× CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.95, 29.16, 29.52, 29.62, 29.70 (23× CH₂), 33.83 (2× CH₂CH=CH₂), 114.06 (2× CH₂CH=CH₂), 139.28 (2× CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1643 (m, C=C), 1471 (m, CH₂), 993 (m, -HC=CH₂), 914 (s, -HC=CH₂), 719 (m, CH₂), 637 (m)

MS (EI): m/z (%) = 404 (5) [M⁺], 362 (4) [M⁺ - C₃H₆], 348 (3) [M⁺ - C₄H₈], 334 (3) [M⁺ - C₅H₁₀], 320 (2) [M⁺ - C₆H₁₂], 306 (3) [C₂₂H₄₂⁺], 292 (2) [C₂₁H₄₀⁺], 278 (3) [C₂₀H₃₈⁺], 250 (2) [C₁₈H₃₄⁺], 236 (2) [C₁₇H₃₂⁺], 222 (2) [C₁₆H₃₀⁺], 208 (2) [C₁₅H₂₈⁺], 194 (3) [C₁₄H₂₆⁺], 180 (2) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (4) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (6) [C₁₁H₂₀⁺], 151 (8) [C₁₁H₁₉⁺], 138 (17) [C₁₀H₁₈⁺], 137 (14) [C₁₀H₁₇⁺], 124 (16) [C₉H₁₆⁺], 123 (16) [C₉H₁₅⁺], 110 (27) [C₈H₁₄⁺], 109 (21) [C₈H₁₃⁺], 97 (26) [C₇H₁₃⁺], 96 (69) [C₇H₁₂⁺], 95 (43) [C₇H₁₁⁺], 82 (57) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

5.4.3 Synthese der α,ω-Diole mit den Kettenlängen C₁₇, C₂₁ & C₂₉(modifiziert nach^[183])**- Reaktionsschema 14 -**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 100 ml Schlenkgefäß mit Septum 16 ml einer Boran-Tetrahydrofuran-Lösung (1 M) vorgelegt. Die Lösung wurde mittels einer Natriumchlorid-Eis-Kältemischung auf -10 °C abgekühlt, bevor 16 ml einer frisch hergestellten Lösung von 2-Methylbut-2-en in absolutem Tetrahydrofuran (2 M) zugetropft wurden. Das Gemisch wurde mittels eines Eisbades auf 0 °C gekühlt und für 3 Stunden gerührt. Anschließend wurden 4,02 mmol des Diens (**50** 951 mg; **51** 1176 mg; **52** 1127 mg) in 16 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise zu der gekühlten Lösung hinzugegeben. Nach der Entfernung des Eisbades, wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Für die Synthese des Alkohols **55** wurden 21 ml absolutes Tetrahydrofuran verwendet und die Reaktionszeit auf 48 Stunden erhöht.

Zur Aufarbeitung wurde die Lösung nach Ablauf der Reaktionszeit mit 12 ml Ethanol und 4 ml Natriumhydroxid-Lösung (6 M) versetzt. Im Anschluss wurden 8 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxid-Lösung so langsam hinzugegeben, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über 50 °C stieg. Gegebenenfalls wurde mittels Eisbad gekühlt. Danach wurde der Ansatz für 3 Stunden auf 50 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wurde das Gemisch mit festem Kaliumcarbonat versetzt und in 200 ml demineralisiertes Wasser eingerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit 30 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur Reinigung der Rohprodukte **53** und **54** wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Als Laufmittel diente ein Gemisch aus Dichlormethan und Ethanol (1:2). Die Produkte wurden als weiße Feststoffe erhalten.

Das Diol **55** wurde zur Aufreinigung aus Tetrahydrofuran auskristallisiert, abfiltriert und mit circa 5 ml Petrolether gewaschen. Zuletzt wurde der weiße Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeuten: **53** 986 mg (90%); **54** 1162 mg (88%); **55** 1647m g (93%)

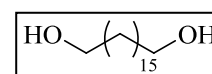
Heptadecan-1,17-diol (**53**)

Summenformel: $C_{17}H_{36}O_2$

Molare Masse: 272,47 g/mol

CAS: 66577-59-1

Schmelztemperatur: $94 - 95\text{ °C}$



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.37 (m, 26 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH₂OH), 1.42 - 1.50 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.32 - 3.36 (m, 2 H, 2× OH), 3.42 - 3.48 (m, 4 H, 2× CH₂OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 27.10 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 30.72, 30.78, 30.80, 30.85 (11× CH₂), 34.27 (2× CH₂CH₂OH), 62.72 (2× CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3248 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1406 (m, OH), 1059 (m, C-O), 1016 (m), 954 (w), 731 (m, CH₂), 686 (w)

MS (ED): m/z (%) = 273 (2) [M⁺ + H], 236 (2) [M⁺ - 2 H₂O], 208 (5) [M⁺ - 2 H₂O - C₂H₄], 180 (6) [M⁺ - 2 H₂O - C₄H₈], 166 (4) [C₁₂H₂₂], 152 (9) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (15) [C₁₁H₂₀⁺], 124 (27) [C₉H₁₆⁺], 110 (21) [C₈H₁₄⁺], 96 (52) [C₇H₁₂⁺], 82 (62) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

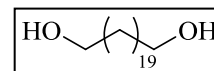
Heneicosan-1,21-diol (54)

Summenformel: C₂₁H₄₄O₂

Molare Masse: 328,57 g/mol

CAS: 95008-70-1

Schmelztemperatur: 104 - 105 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.34 (m, 34 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂OH), 1.38 - 1.46 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.35 - 3.43 (m, 4 H, 2× CH₂OH), 4.05 - 4.12 (m, 2 H, 2× OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 25.15 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.57, 28.61, 28.61, 28.68 (15× CH₂), 32.21 (2× CH₂CH₂OH), 60.50 (2× CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3254 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1406 (m, OH), 1060 (m, C-O), 1022 (m), 930 (w), 731 (m, CH₂), 686 (m)

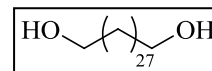
MS (ED): m/z (%) = 329 (3) [M⁺ + H], 310 (1) [M⁺ - H₂O], 292 (9) [M⁺ - 2 H₂O], 264 (8) [M⁺ - 2 H₂O - C₂H₄], 250 (5) [M⁺ - 2 H₂O - C₃H₆], 236 (15) [M⁺ - 2 H₂O - C₄H₈], 222 (6) [C₁₆H₃₀⁺], 208 (6) [C₁₅H₂₈⁺], 194 (5) [C₁₄H₂₆⁺], 180 (8) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (9) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (14) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (30) [C₁₁H₂₀⁺], 124 (40) [C₉H₁₆⁺], 110 (29) [C₈H₁₄⁺], 96 (81) [C₇H₁₂⁺], 82 (77) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

Nonacosan-1,29-diol (55)Summenformel: C₂₉H₆₀O₂

Molare Masse: 440,79 g/mol

CAS: 228730-26-5

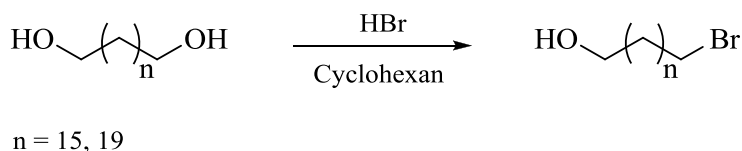
Schmelztemperatur: 112 - 113 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.34 (m, 50 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.47 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂OH), 3.40 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.30 Hz, 4 H, 2× CH₂OH), 3.96 (br. s, 2 H, 2× OH)

¹³C-NMR (126 MHz, DMSO, 343 K): δ (ppm) = 24.96 (2× CH₂CH₂CH₂OH), 28.33, 28.35, 28.38, 28.44 (23× CH₂), 32.02 (2× CH₂CH₂OH), 60.40 (2× CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3256 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1462 (m, CH₂), 1406 (m, OH), 1061 (m, C-O), 1016 (m), 731 (m, CH₂), 687 (w)

5.4.4 Synthese der ω-Bromalkohole mit den Kettenlängen C₁₇ & C₂₁(modifiziert nach^[205])**- Reaktionsschema 15 -**

3,12 mmol des Diols (**53** 850 mg, **54** 1025 mg) wurden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum vorgelegt und mit 24 ml Cyclohexan versetzt. Nachdem das Gemisch bis zum Sieden erhitzt wurde und der Feststoff sich vollständig gelöst hatte, wurde der Lösung unter starkem Rühren tropfenweise 0,71 ml (6,23 mmol) konzentrierte Bromwasserstoffsäure zugeführt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach erfolgte die erneute Zugabe von 0,2 ml (1,75 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung für weitere 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Für die Synthese des ω -Bromalkohols **56** wurden bei der ersten Zugabe 1,25 ml (10,96 mmol) und bei der zweiten Zugabe 0,65 ml (5,7 mmol) konzentrierte Bromwasserstoffsäure verwendet.

Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 80 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase dreimal mit je 70 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über Natriumsulfat getrocknet und filtriert wurden. Danach wurde das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeengt.

Zur Aufreinigung der bräunlichen Rückstände wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Die dibromierten Nebenprodukte und die Eduktreste wurden mit einem Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether (1:1) von den Produkten abgetrennt. Die Detektion der Bromalkohole erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie. Nach einer zweiten säulenchromatographischen Trennung mit identischem Laufmittelgemisch wurden die Produkte als weiße kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **47** 806 mg (77%), **56** 843 mg (69%)

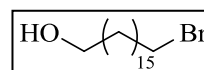
17-Bromheptadecan-1-ol (**47**)

Summenformel: C₁₇H₃₅BrO

Molare Masse: 335,36 g/mol

CAS: 338389-27-8

Schmelztemperatur: 71 - 72 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.38 (m, 24 H,

BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.47 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂Br), 1.53 - 1.56 (m, 2

H, CH₂CH₂OH), 1.82 - 1.90 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 3.41 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂Br),

3.64 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.52 Hz, ³J_{CH₂/OH} = 6.52 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.72 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.16

(CH₂CH₂CH₂Br), 28.75, 29.42, 29.51, 29.57, 29.59, 29.64 (11 × CH₂), 32.80, 32.83

(CH₂CH₂OH, CH₂CH₂Br), 34.03 (CH₂Br), 63.08 (CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3375 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1470 (m, CH₂), 1350 (m, CH₂), 1051 (m, C-O), 1007 (m), 719 (m, CH₂), 644 (s, C-Br), 594 (m)

MS (EI): m/z (%) = 336 (1), 334 (1) [M⁺], 317 (2), 315 (2) [M⁺ - H - H₂O], 289 (10), 287 (10) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 261 (3), 259 (3) [M⁺ - H₂O - C₄H₉], 233 (5), 231 (5) [M⁺ - H₂O - C₆H₁₃], 219 (9), 217 (9) [C₁₀H₁₈Br⁺], 205 (16), 203 (16) [C₉H₁₆Br⁺], 191 (9), 189 (9) [C₈H₁₄Br⁺], 164 (20), 162 (20) [C₆H₁₁Br⁺], 150 (27), 148 (27) [C₅H₉Br⁺], 137 (35), 125 (32) [C₉H₁₇⁺], 111 (66) [C₈H₁₅⁺], 97 (100) [C₇H₁₃⁺], 83 (91) [C₆H₁₁⁺]

EA: berechnet C 60.88, H 10.52

gefunden C 61.17, H 10.66

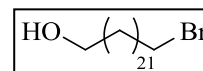
21-Bromheneicosan-1-ol (56)

Summenformel: C₂₁H₄₃BrO

Molare Masse: 391,47 g/mol

CAS: 288256-82-6

Schmelztemperatur: 81 - 82 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.38 (m, 32 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₆CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.47 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂Br), 1.53 - 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.81 - 1.90 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 3.41 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂Br), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.69 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.72 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.16 (CH₂CH₂CH₂Br), 28.76, 29.42, 29.52, 29.58, 29.60, 29.64, 29.64 (15 × CH₂), 32.79, 32.83 (CH₂CH₂OH, CH₂CH₂Br), 34.06 (CH₂Br), 63.08 (CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3370 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1470 (m, CH₂), 1348 (m, CH₂), 1057 (m, C-O), 1007 (m), 718 (m, CH₂), 644 (s, C-Br), 592 (m)

MS (EI): m/z (%) = 392 (1), 390 (1) [M⁺], 373 (4), 371 (4) [M⁺ - H - H₂O], 345 (9), 343 (9) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 317 (3), 315 (3) [M⁺ - H₂O - C₄H₉], 303 (4), 301 (4) [M⁺ - H₂O - C₅H₁₁], 274 (5), 260 (7), 247 (9), 245 (9) [C₁₂H₂₂Br⁺], 233 (9), 231 (9) [C₁₁H₂₀Br⁺], 219 (11), 217 (11) [C₁₀H₁₈Br⁺], 205 (14), 203 (14) [C₉H₁₆Br⁺], 191 (9), 189 (9) [C₈H₁₄Br⁺], 164 (12), 162

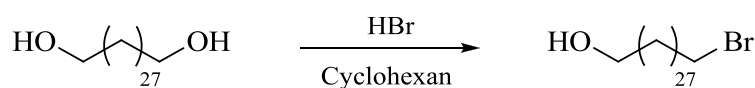
(12) [C₆H₁₁Br⁺], 151 (24) [C₅H₉Br⁺], 137 (34), 125 (45) [C₉H₁₇⁺], 111 (80) [C₈H₁₅⁺], 97 (100) [C₇H₁₃⁺], 83 (81) [C₆H₁₁⁺]

EA: berechnet C 64.43, H 11.07

gefunden C 64.83, H 11.15

5.4.5 Synthese von 29-Bromnonacosan-1-ol (57)

(modifiziert nach^[206])



- Reaktionsschema 16 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden 620 mg (1,41 mmol) Nonacosan-1,29-diol **55** eingewogen und mit 30 ml Cyclohexan versetzt. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 0,7 ml (6,14 mmol) konzentrierte Bromwasserstoffsäure zu der heißen Lösung getropft. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch erneut mit 0,7 ml (6,14 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure versetzt und für eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Es erfolgte noch viermal die Zugabe von 0,7 ml (6,14 mmol) konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Abstand von jeweils einer Stunde.

Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 6 Stunden wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Reinigung des bräunlichen Rohproduktes wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Dabei wurde zuerst das dibromierte Nebenprodukt mit Petrolether als Laufmittel isoliert. Die Detektion erfolgte mittels Dünnschichtchromatogrammen begleitend zur Säulenchromatographie. Nachdem das Nebenprodukt abgetrennt war, wurde das Produkt mit Chloroform als Laufmittel erhalten.

Abschließend wurde das 29-Bromnonacosan-1-ol aus einer Mischung bestehend aus Petrolether und Ethanol umkristallisiert. Dazu wurde der Feststoff in Petrolether vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. In der Hitze wurde der Suspension so viel Ethanol zugefügt, bis sich das 29-Bromnonacosan-1-ol vollständig löste. Zur Kristallisation wurde die Lösung über

Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Am nächsten Tag wurden die weißen Kristalle abfiltriert, mit circa 3 ml Petrolether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

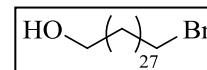
Ausbeute: 391 mg (55%)

Summenformel: C₂₉H₅₉BrO

Molare Masse: 503,68 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 93 - 94 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.38 (m, 48 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂₄CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.49 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂Br), 1.50 - 1.65 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.81 - 1.90 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 3.42 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.61 Hz, 2 H, CH₂Br), 3.65 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.34 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.72 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.17 (CH₂CH₂CH₂Br), 28.77, 29.43, 29.53, 29.61, 29.70 (23 × CH₂), 32.81, 32.84 (CH₂CH₂OH, CH₂CH₂Br), 34.08 (CH₂Br), 63.11 (CH₂OH)

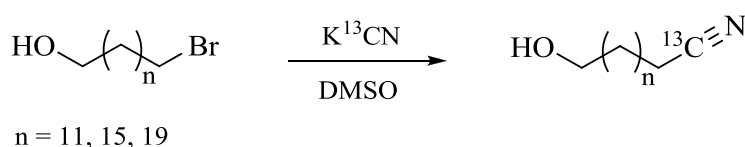
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435 (w, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1471 (m, CH₂), 1356 (w, CH₂), 1057 (m, C-O), 1013 (m), 718 (m, CH₂), 644 (s, C-Br), 594 (w)

EA: berechnet C 69.15, H 11.81

gefunden C 69.15, H 12.03

5.4.6 Synthese der ω-Hydroxynitrile mit den Kettenlängen C₁₄, C₁₈ & C₂₂

(modifiziert nach^[207])



- Reaktionsschema 17 -

In einem 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 1,28 mmol des ω-Bromalkohols (**41** 358 mg, **47** 429 mg, **56** 501 mg) eingewogen und mit 10 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1,35 mmol Kaliumcyanid (88 mg KCN, 89 mg K¹³CN).

Die Reaktionslösung wurde für 3 Tage auf 70 °C erhitzt. Während des Erhitzens des Gemisches auf die Reaktionstemperatur löste sich das Edukt vollständig im Dimethylsulfoxid. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gekühlt, in 50 ml demineralisiertes Wasser überführt und viermal mit je 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und demineralisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die Aufreinigung der Rohprodukte erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Hierzu wurde ein Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether (3:1) verwendet. Die Produkte wurden als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **42a** 274 mg (95%), **42b** 278 mg (96%), **48a** 338 (94%), **48b** 343 mg (95%), **58a** 410 mg (95%), **58b** 407 mg (94%)

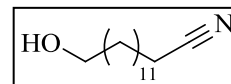
14-Hydroxytetradecannitril (**42a**)

Summenformel: C₁₄H₂₇NO

Molare Masse: 225,37 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 50 - 51 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.37 (m, 16 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂CH₂CN), 1.39 - 1.46 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 1.55 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.88 Hz, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.65 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.34 Hz, 2 H, CH₂CH₂CN), 2.33 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.15 Hz, 2 H, CH₂CN), 3.62 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.51 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.05 (CH₂CN), 25.29 (CH₂CH₂CN), 25.67(CH₂CH₂CH₂OH), 28.58, 28.68, 29.20, 29.39, 29.47 (8× CH₂), 32.71 (CH₂CH₂OH), 62.93 (CH₂OH), 119.82 (CH₂CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3385 (m, OH), 2917 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1470 (m, CH₂), 1346 (w), 1051 (m, C-O), 1035 (m), 1012 (m), 989 (m), 970 (m), 721 (m, CH₂), 578 (m)

MS (EI): m/z (%) = 224 (3) [$M^+ - H$], 206 (5) [$M^+ - H - H_2O$], 192 (9), 178 (33) [$M^+ - H_2O - C_2H_5$], 166 (18) [$M^+ - C_3H_7O$], 164 (37) [$M^+ - H_2O - C_3H_6$], 152 (18) [$C_{10}H_{18}N^+$], 150 (53) [$C_{10}H_{16}N^+$], 138 (20) [$C_9H_{16}N^+$], 136 (90) [$C_9H_{14}N^+$], 124 (26) [$C_8H_{14}N^+$], 122 (100) [$C_8H_{12}N^+$], 110 (50) [$C_7H_{12}N^+$], 97 (40) [$C_6H_{11}N^+$], 96 (80) [$C_6H_{10}N^+$], 82 (78) [$C_5H_8N^+$]

EA: berechnet C 74.61, H 12.08, N 6.21

gefunden C 74.60, H 12.06, N 6.11

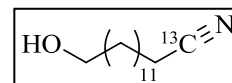
[1- ^{13}C]14-Hydroxytetradecannitril (42 b)

Summenformel: $C_{13}^{13}CH_{27}NO$

Molare Masse: 226,36 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 51 - 52 °C



1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.38 (m, 16 H, $HOCH_2CH_2(\underline{CH_2})_8CH_2CH_2CH_2^{13}CN$), 1.41 - 1.48 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH_2CH_2^{13}CN$), 1.54 - 1.60 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH_2OH$), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH_2^{13}CN$), 2.34 (dt, $^2J_{CH_2/^{13}C} = 9.45$ Hz, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.30$ Hz, 2 H, $\underline{CH_2}^{13}CN$), 3.65 (t, $^3J_{CH_2/CH_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{CH_2}OH$)

^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 17.07 (d, $^1J_{^{13}C/C} = 56.74$ Hz, $\underline{CH_2}^{13}CN$), 25.32 (d, $^2J_{^{13}C/C} = 2.41$ Hz, $\underline{CH_2}CH_2^{13}CN$), 25.69 ($\underline{CH_2}CH_2CH_2OH$), 28.61 (d, $^3J_{^{13}C/C} = 3.62$ Hz, $\underline{CH_2}CH_2CH_2^{13}CN$), 28.71, 29.24, 29.37, 29.42, 29.50, 29.52 ($7 \times \underline{CH_2}$), 32.75 ($\underline{CH_2}CH_2OH$), 63.01 ($\underline{CH_2}OH$), 119.84 (^{13}CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3383 (m, OH), 2916 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2193 (w, $^{13}C \equiv N$), 1470 (m, CH_2), 1346 (w), 1051 (m, C-O), 1035 (m), 1012 (m), 989 (m), 970 (m), 721 (m, CH_2), 586 (m)

MS (EI): m/z (%) = 225 (5) [$M^+ - H$], 207 (12) [$M^+ - H - H_2O$], 193 (12), 178 (28) [$M^+ - H_2O - C_2H_5$], 165 (36) [$M^+ - H_2O - C_3H_6$], 153 (17) [$M^+ - H_2O - C_4H_8$], 151 (46) [$C_9^{13}CH_{16}N^+$], 139 (23) [$C_8^{13}CH_{16}N^+$], 137 (100) [$C_8^{13}CH_{14}N^+$], 125 (34) [$C_7^{13}CH_{14}N^+$], 123 (100) [$C_7^{13}CH_{12}N^+$], 111 (45) [$C_6^{13}CH_{12}N^+$], 98 (43) [$C_5^{13}CH_{11}N^+$], 97 (71) [$C_5^{13}CH_{10}N^+$], 83 (69) [$C_4^{13}CH_8N^+$]

EA: berechnet C 74.72, H 12.02, N 6.19

gefunden C 74.53, H 12.13, N 6.15

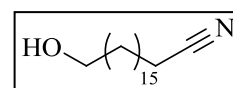
18-Hydroxyoctadecannitril (48a)

Summenformel: C₁₈H₃₅NO

Molare Masse: 281,48 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 69 - 70 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.38 (m, 24 H,

HOCH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₂CH₂CH₂CN), 1.41 - 1.48 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 1.53 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, CH₂CH₂CN), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.25 Hz, 2 H, CH₂CN), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.68 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.09 (CH₂CN), 25.34 (CH₂CH₂CN),

25.71 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.63 (CH₂CH₂CH₂CN), 28.73, 29.26, 29.40, 29.46, 29.54, 29.57, 29.61 (11 × CH₂), 32.78 (CH₂CH₂OH), 63.04 (CH₂OH), 119.83 (CH₂CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3391 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2247 (w, C≡N), 1470 (m, CH₂), 1344 (w), 1055 (m, C-O), 1045 (m), 717 (m, CH₂), 582 (m)

MS (EI): m/z (%) = 281 (6) [M⁺], 263 (14) [M⁺ - H₂O], 234 (31) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 220 (49) [M⁺ - H₂O - C₃H₇], 208 (18) [M⁺ - C₄H₉O], 206 (37) [M⁺ - H₂O - C₄H₈], 194 (23) [C₁₃H₂₄N⁺], 192 (43) [C₁₃H₂₂N⁺], 180 (21) [C₁₂H₂₂N⁺], 178 (41) [C₁₂H₂₀N⁺], 166 (26) [C₁₁H₂₀N⁺], 164 (40) [C₁₁H₁₈N⁺], 152 (30) [C₁₀H₁₈N⁺], 150 (57) [C₁₀H₁₆N⁺], 138 (37) [C₉H₁₆N⁺], 136 (100) [C₉H₁₄N⁺], 124 (49) [C₈H₁₄N⁺], 122 (98) [C₈H₁₂N⁺], 110 (79) [C₇H₁₂N⁺], 97 (80) [C₆H₁₁N⁺], 96 (99) [C₆H₁₀N⁺], 82 (77) [C₅H₈N⁺]

EA: berechnet C 76.81, H 12.53, N 4.98

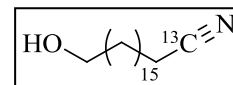
gefunden C 76.81, H 12.68, N 4.94

[1-¹³C₁]18-Hydroxyoctadecannitril (48b)Summenformel: C₁₇¹³CH₃₅NO

Molare Masse: 282,47 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 69 - 70 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.25 - 1.38 (m, 24 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₂CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.42 - 1.49 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.54 - 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³CN), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.45 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 2 H, CH₂¹³CN), 3.65 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.07 (d, ¹J_{13C/C} = 55.53 Hz, CH₂¹³CN), 25.33 (d, ²J_{13C/C} = 2.41 Hz, CH₂CH₂¹³CN), 25.70 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.62 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.72, 29.26, 29.40, 29.45, 29.55, 29.58, 29.61 (11 × CH₂), 32.76 (CH₂CH₂OH), 63.02 (CH₂OH), 119.84 (¹³CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3377 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2191 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 1346 (w), 1055 (m, C-O), 1045 (m), 717 (m, CH₂), 583 (m)

MS (EI): m/z (%) = 282 (3) [M⁺], 264 (5) [M⁺ - H₂O], 235 (12) [M⁺ - H₂O - C₂H₅], 221 (17) [M⁺ - H₂O - C₃H₇], 209 (7) [M⁺ - C₄H₉O], 207 (16) [M⁺ - H₂O - C₄H₈], 195 (8) [C₁₂¹³CH₂₄N⁺], 193 (13) [C₁₂¹³CH₂₂N⁺], 181 (8) [C₁₁¹³CH₂₂N⁺], 179 (13) [C₁₁¹³CH₂₀N⁺], 165 (15) [C₁₀¹³CH₁₈N⁺], 151 (24) [C₉¹³CH₁₆N⁺], 139 (16) [C₈¹³CH₁₆N⁺], 137 (48) [C₈¹³CH₁₄N⁺], 125 (25) [C₇¹³CH₁₄N⁺], 123 (63) [C₇¹³CH₁₂N⁺], 111 (64) [C₆¹³CH₁₂N⁺], 98 (47) [C₅¹³CH₁₁N⁺], 97 (95) [C₅¹³CH₁₀N⁺], 83 (100) [C₄¹³CH₈N⁺]

EA: berechnet C 76.89, H 12.49, N 4.96

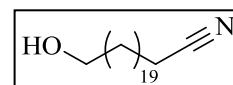
gefunden C 76.25, H 12.00, N 4.64

22-Hydroxydocosannitril (58a)Summenformel: C₂₂H₄₃NO

Molare Masse: 337,58 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 81 - 82 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.38 (m, 32 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 1.41 - 1.48 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) 1.53 - 1.60 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.62 - 1.69 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.34 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 3.64 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.09 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 25.33 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 25.71 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 28.63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.73, 29.26, 29.41, 29.47, 29.57, 29.60, 29.63, 29.65 ($15 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.77 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 63.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 119.86 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{N}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3381 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2247 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1471 (m, CH_2), 1344 (w), 1057 (m, C-O), 1042 (m), 716 (m, CH_2), 586 (m)

MS (EI): m/z (%) = 338 (5) [M^+], 320 (13) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 291 (31) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$], 279 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 277 (26) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7$], 263 (15) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$], 251 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 249 (14) [$\text{C}_{16}^{13}\text{CH}_{30}\text{N}^+$], 237 (12) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{30}\text{N}^+$], 235 (11) [$\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}^+$], 223 (7) [$\text{C}_{14}^{13}\text{CH}_{28}\text{N}^+$], 221 (11) [$\text{C}_{14}^{13}\text{CH}_{26}\text{N}^+$], 209 (16) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{26}\text{N}^+$], 207 (28) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}^+$], 195 (8) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{24}\text{N}^+$], 193 (16) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{22}\text{N}^+$], 181 (13) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{22}\text{N}^+$], 179 (15) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{20}\text{N}^+$], 167 (14) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{20}\text{N}^+$], 165 (12) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{18}\text{N}^+$], 151 (18) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{18}\text{N}^+$], 151 (21) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{16}\text{N}^+$], 139 (20) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{16}\text{N}^+$], 137 (37) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{14}\text{N}^+$], 125 (31) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{14}\text{N}^+$], 123 (43) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{12}\text{N}^+$], 111 (66) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}\text{N}^+$], 98 (64) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{11}\text{N}^+$], 97 (100) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}\text{N}^+$], 83 (97) [$\text{C}_4^{13}\text{CH}_8\text{N}^+$]

EA: berechnet C 78.27, H 12.84, N 4.15

gefunden C 78.26, H 12.88, N 4.09

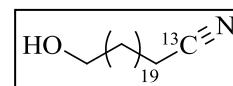
[1- $^{13}\text{C}_1$]22-Hydroxydocosannitril (58b)

Summenformel: $\text{C}_{21}^{13}\text{CH}_{43}\text{NO}$

Molare Masse: 338,58 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 81 - 82 °C



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.38 (m, 32 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.42 - 1.48 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 1.54 - 1.61 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$), 1.62 - 1.71 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.34 (dt, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.74$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 3.65 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.07 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CN}$), 25.33 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.41$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 25.70 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 28.63 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.73, 29.27, 29.40, 29.47, 29.56, 29.58, 29.60, 29.65 ($15\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.77 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 63.02 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 119.84 (^{13}CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3379 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2193 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1472 (m, CH_2), 1344 (w), 1057 (m, C-O), 1042 (m), 716 (m, CH_2), 584 (m)

MS (ED): m/z (%) = 337 (22) [M^+], 319 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 290 (31) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$], 278 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{O}$], 276 (44) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_7$], 262 (30) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_9$], 250 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$], 248 (27) [$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}^+$], 236 (19) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}^+$], 234 (21) [$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}^+$], 222 (22) [$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}^+$], 220 (23) [$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}^+$], 208 (27) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}^+$], 206 (26) [$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}^+$], 194 (24) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+$], 192 (28) [$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}^+$], 180 (31) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}^+$], 178 (28) [$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}^+$], 166 (35) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}^+$], 164 (28) [$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}^+$], 152 (43) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}^+$], 150 (37) [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}^+$], 138 (37) [$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}^+$], 136 (64) [$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}^+$], 124 (48) [$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}^+$], 122 (57) [$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}^+$], 110 (83) [$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}^+$], 97 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+$], 96 (95) [$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}^+$], 82 (65) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+$]

EA: berechnet C 78.34, H 12.08, N 4,14

gefunden C 78.84, H 12.36, N 3,78

5.4.7 Synthese von 30-Hydroxytriacontannitril (59)

(modifiziert nach^[207])



- Reaktionsschema 18 -

420 mg (0,83 mmol) 29-Bromnonacosan-1-ol **57** wurden in einen 50 ml Rundkolben mit Rückflusskühler eingewogen und mit 15 ml Dimethylsulfoxid versetzt, bevor die Zugabe von 0,88 mmol Kaliumcyanid (57 mg KCN, 58 mg K^{13}CN) erfolgte. Anschließend wurde die

Reaktionslösung für 3 Tage auf 85 °C erhitzt. Beim Erhitzen löste sich das 29-Bromnonacosan-1-ol vollständig im Dimethylsulfoxid.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in 60 ml demineralisiertes Wasser überführt und viermal mit je 60 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nachfolgend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zur Reinigung des Rohproduktes wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel unter Verwendung von Chloroform als Laufmittel durchgeführt. Der dabei erhaltene Feststoff wurde anschließend aus einem Gemisch aus Petrolether und Ethanol umkristallisiert. Hierzu wurde der Feststoff in Petrolether suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. Im heißen Zustand wurde der Suspension genau so viel Ethanol zugefügt bis sich das Nitril vollständig gelöst hatte. Die Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 3 ml Petrolether gewaschen wurde. Abschließend wurde der weiße kristalline Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeuten: **59a** 351 mg (94%), 356 mg **59b** (95%)

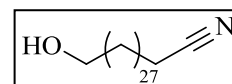
30-Hydroxytriacontannitril (**59a**)

Summenformel: C₃₀H₅₉NO

Molare Masse: 449,80 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 93 - 94 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.37 (m, 48 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₂₄CH₂CH₂CH₂CN), 1.42 - 1.49 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂CN), 1.53 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, CH₂CH₂CN), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂CN), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.10 (CH₂CN), 25.35 (CH₂CH₂CN), 25.71 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.64 (CH₂CH₂CH₂CN), 28.75, 29.28, 29.42, 29.48, 29.58, 29.62, 29.68 (23 × CH₂), 33.79 (CH₂CH₂OH), 63.07 (CH₂OH), 119.85 (CH₂CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3344 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2249 (w, C≡N), 1471 (m, CH₂), 1352 (w), 1061 (m, C-O), 1035 (m), 717 (m, CH₂), 590 (m)

EA: berechnet C 80.11, H 13.22, N 3.11

gefunden C 79.96, H 12.88, N 3.00

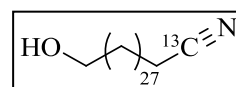
[1-¹³C₁]30-Hydroxytriacontannitril (59b)

Summenformel: C₂₉¹³CH₅₉NO

Molare Masse: 450,79 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 94 - 95 °C



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.37 (m, 48 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₂₄CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.41 - 1.38 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂¹³CN), 1.54 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.62 - 1.71 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³CN), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.45 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 2 H, CH₂¹³CN), 3.65 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, ¹J_{13C/C} = 55.53 Hz, CH₂¹³CN), 25.36 (d, ²J_{13C/C} = 2.41 Hz, CH₂CH₂¹³CN), 25.72 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.66 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.75, 29.28, 29.42, 29.49, 29.59, 29.69 (23× CH₂), 32.80 (CH₂CH₂OH), 63.09 (CH₂OH), 119.86 (¹³CN)

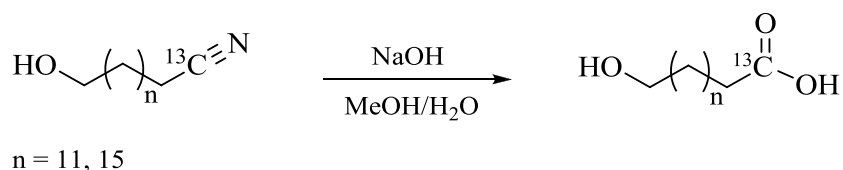
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3344 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2192 (w, ¹³C≡N), 1472 (m, CH₂), 1350 (w), 1057 (m, C-O), 1035 (m), 716 (m, CH₂), 584 (m)

EA: berechnet C 80.15, H 13.19, N 3.11

gefunden C 79.71, H 12.84, N 3.02

5.4.8 Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₄ & C₁₈

(modifiziert nach^[209])



- Reaktionsschema 19 -

In einen 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 0,99 mmol des ω -Hydroxynitrils (**42a** 223 mg, **42b** 224 mg, **48a** 279 mg, **48b** 280 mg) eingewogen und in 35 ml Methanol gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit 35 ml Natriumhydroxid-Lösung (5 M) versetzt und für 18 Stunden auf 70 °C erwärmt. Danach wurde die Reaktionsmischung für 7 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es in 150 ml demineralisiertes Wasser eingerührt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus, der anschließend abfiltriert und mit 30 ml demineralisiertem Wasser gewaschen wurde. Der erhaltene weiße Feststoff wurde über Nacht bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur weiteren Aufreinigung wurden die Rohprodukte in einen Rundkolben überführt, mit Essigsäureethylester versetzt und heiß über ein G3-Fritte filtriert. Um zu vermeiden, dass die Produkte in der Fritte auskristallisierten wurde eine ausreichend große Menge an Essigsäureethylester verwendet. Der Kolben und die Fritte wurden zweimal mit jeweils 5 ml heißem Essigsäureethylester gespült, um Substanzreste an den Glasgeräten vollständig zu überführen. Anschließend wurde das Filtrat unter vermindertem Druck auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt. Danach erfolgte eine Umkristallisation der Produkte aus Essigsäureethylester und Petrolether. Hierzu wurden die Feststoffe zunächst in Petrolether suspendiert und bis zum Sieden erhitzt. Im heißen Zustand wurde der Suspension genau so viel Essigsäureethylester zugefügt, bis sich die ω -Hydroxycarbonsäuren vollständig gelöst hatten. Zum Auskristallisieren wurde die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit circa 3 ml gekühltem Petrolether gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Als Produkte wurden weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

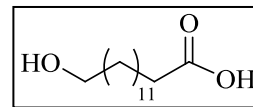
Ausbeuten: **43a** 205 mg (86%), **43b** 216 mg (89%), **49a** 262 mg (88%), **49b** 272 mg (91%)

14-Hydroxytetradecansäure (43a)Summenformel: C₁₄H₂₈O₃

Molare Masse: 244,37 g/mol

CAS: 17278-74-9

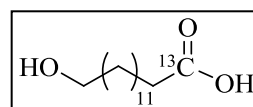
Schmelztemperatur: 91 - 92 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.40 (m, 18 H,HOCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂COOH), 1.54 - 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂COOH), 1.64 (quin,³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.65 (t,³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂OH)¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.69 (CH₂CH₂COOH), 25.52(CH₂CH₂CH₂OH), 28.90, 29.03 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.20, 29.22, 29.31, 29.34, 29.36 (7×CH₂), 32.28 (CH₂CH₂OH), 33.94 (CH₂COOH), 62.29 (CH₂OH), 176.71 (COOH)IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (m, CH₂), 2845 (m, CH₂), 1682 (s, C=O),1470 (s, CH₂), 1416 (w, OH), 1306 (m, CH₂), 1051 (m, C-O), 717 (m, CH₂), 503 (m)**[1-¹³C₁]14-Hydroxytetradecansäure (43b)**Summenformel: C₁₃¹³CH₂₈O₃

Molare Masse: 245,36 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 91 - 92 °C

¹H-NMR (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.37 (m, 18 H,HOCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂¹³COOH), 1.43 - 1.50 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 1.53 - 1.60 (m,2 H, CH₂CH₂OH), 2.20 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.26 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.26 Hz, 2 H, CH₂¹³COOH),3.46 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.30 Hz, 2 H, CH₂OH)¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 (CH₂CH₂¹³COOH),27.11 (CH₂CH₂CH₂OH), 30.30 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 30.51, 30.65,30.73, 30.76, 30.79 (7× CH₂), 30.85, 34.26 (CH₂CH₂OH), 34.43 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.53 Hz,CH₂¹³COOH), 62.72 (CH₂OH), 174.67 (CH₂¹³COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (m, CH₂), 2845 (m, CH₂), 1643 (s, ¹³C=O), 1470 (s, CH₂), 1410 (w, OH), 1275 (m, CH₂), 1049 (m, C-O), 718 (m, CH₂), 529 (m)

EA: berechnet C 68.94, H 11.50

gefunden C 68.63, H 11.54

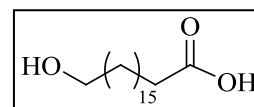
18-Hydroxyoctadecansäure (49a)

Summenformel: C₁₈H₃₆O₃

Molare Masse: 300,48 g/mol

CAS: 3155-42-8

Schmelztemperatur: 98 - 99 °C



¹H-NMR (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.27 - 1.38 (m, 26 H,

HOCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH₂COOH), 1.43 - 1.50 (m, 2 H, CH₂CH₂COOH), 1.56 (quin,

³J_{CH₂/CH₂} = 7.25 Hz, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.20 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.44 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.46 (t,

³J_{CH₂/CH₂} = 6.49 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.04 (CH₂CH₂COOH), 27.11

(CH₂CH₂CH₂OH), 30.31 (CH₂CH₂CH₂COOH), 30.51, 30.65, 30.73, 30.75, 30.81, 30.86 (11× CH₂), 34.27 (CH₂CH₂OH), 34.45, (CH₂COOH), 62.72 (CH₂OH), 174.67 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1697 (m, C=O),

1470 (s, CH₂), 1406 (w, OH), 1309 (m, CH₂), 1053 (m, C-O), 718 (m, CH₂), 534 (w)

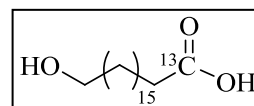
[1-¹³C₁]18-Hydroxyoctadecansäure (49b)

Summenformel: C₁₇¹³CH₃₆O₃

Molare Masse: 301,47 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 98 - 99 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.26 - 1.37 (m, 26 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.43 - 1.50 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.53 - 1.60 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$), 2.20 (quar, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.06$ Hz, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.06$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$), 3.46 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.30$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.02 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 27.11 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 30.31 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.52, 30.66, 30.74, 30.76, 30.82, 30.87 ($11 \times \underline{\text{CH}_2}$), 34.27 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$), 34.43 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{COOH}$), 62.72 ($\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$), 174.67 ($\text{CH}_2^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

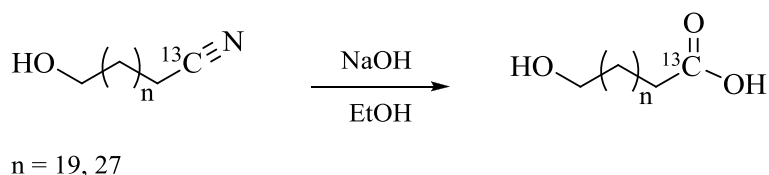
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1659 (m, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1470 (s, CH_2), 1402 (w, OH), 1267 (m, CH_2), 1053 (m, C-O), 718 (m, CH_2), 533 (w)

EA: berechnet C 72.04, H 12.04

gefunden C 71.49, H 11.50

5.4.9 Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{22} & C_{30}

(modifiziert nach^[193])



- Reaktionsschema 20 -

In einen 100 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 0,59 mmol des ω -Hydroxynitrils (**58a** 199 mg, **58b** 200 mg, **59a** 265 mg, **59b** 266 mg) vorgelegt. Anschließend wurden 2,9 g (72,51 mmol) Natriumhydroxid in 80 ml Ethanol gelöst und dem Rundkolben zugeführt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Für die Synthese der ω -Hydroxycarbonsäuren **61a** und **61b** wurde die Reaktionszeit auf 48 Stunden erhöht.

Nach beendeter Reaktion wurde die noch heiße Reaktionslösung in 200 ml demineralisiertes Wasser eingerührt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit circa 30 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 55 °C im Trockenschrank getrocknet.

Das hellgelbe Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester gereinigt.

Zuerst wurde das Produkt in einem Rundkolben mit Essigsäureethylester versetzt und heiß über eine G3-Fritte filtriert. Hierzu wurde eine größere Menge Lösungsmittel verwendet als eigentlich zur Umkristallisation nötig ist, um das Auskristallisieren der Substanz in der Fritte zu vermeiden. Nachdem der Kolben und die Fritte zweimal mit je 5 ml heißem Essigsäureethylester gespült wurden, wurde der Kolbeninhalt unter vermindertem Druck auf die Hälfte des ursprünglichen Kolbenvolumens eingengt. Anschließend wurde aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Die Lösung wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 3 ml Petrolether gewaschen wurden. Der weiße kristalline Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeuten: **60a** 187 mg (89%), **60b** 196 mg (93%), **61a** 249 mg (90%), **61b** 241 mg (87%)

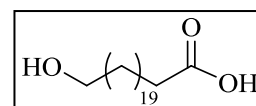
22-Hydroxydocosansäure (60a)

Summenformel: C₂₂H₄₄O₃

Molare Masse: 356,58 g/mol

CAS: 506-45-6

Schmelztemperatur: 107 - 108 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 363 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.35 (m, 34 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.39 - 1.46 (m, 2 H, CH₂CH₂COOH), 1.48 - 1.57 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.18 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.40 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.54 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, DMSO, 363 K): δ (ppm) = 24.08 (CH₂CH₂COOH), 25.06 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.10 (CH₂CH₂CH₂COOH), 28.19, 28.37, 28.46, 28.48 (15 × CH₂), 32.12 (CH₂CH₂OH), 33.34, (CH₂COOH), 60.45 (CH₂OH), 173.72 (COOH)

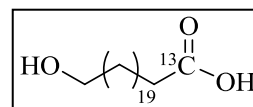
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2912 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1703 (m, C=O), 1472 (m, CH₂), 1408 (w, OH), 1298 (w, CH₂), 1059 (m, C-O), 716 (m, CH₂), 534 (w)

[1-¹³C₁]22-Hydroxydocosansäure (60b)Summenformel: C₂₁¹³CH₄₄O₃

Molare Masse: 357,58 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 107 - 108 °C



¹H-NMR (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.37 (m, 34 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂¹³COOH), 1.42 - 1.49 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 1.52 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.20 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂¹³COOH), 3.45 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.04 (CH₂CH₂¹³COOH), 27.11(CH₂CH₂CH₂OH), 30.31 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 30.52, 30.66, 30.74, 30.77, 30.82, 30.87 (15× CH₂), 34.28 (CH₂CH₂OH), 34.44 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.53 Hz, CH₂¹³COOH), 62.72 (CH₂OH), 174.68 (CH₂¹³COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1659 (m, ¹³C=O), 1472 (m, CH₂), 1408 (w, OH), 1265 (w, CH₂), 1059 (m, C-O), 716 (m, CH₂), 533 (w)

EA: berechnet C 74.17, H 12.40

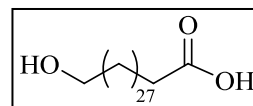
gefunden C 73.82, H 11.84

30-Hydroxytriacontansäure (61a)Summenformel: C₃₀H₆₀O₃

Molare Masse: 468,80 g/mol

CAS: 122193-12-8

Schmelztemperatur: 107 - 109 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 363 K): δ (ppm) = 1.17 - 1.34 (m, 50 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CH₂COOH), 1.38 - 1.46 (m, 2 H, CH₂CH₂COOH), 1.48 - 1.57 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.18 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.40 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

^{13}C -NMR (151 MHz, DMSO, 363 K): δ (ppm) = 24.01 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 24.99 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 28.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 28.11, 28.29, 28.38, 28.48 (23 \times $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.06 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 33.28, ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 60.42 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 173.55 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1712 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1472 (m, CH_2), 1409 (w, OH), 1287 (w, CH_2), 1057 (w, $\text{C}-\text{O}$), 715 (m, CH_2), 536 (w)

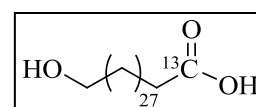
[1- $^{13}\text{C}_1$]30-Hydroxytriacontansäure (61b)

Summenformel: $\text{C}_{29}^{13}\text{H}_{60}\text{O}_3$

Molare Masse: 469,79 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 107 - 109 °C



^1H -NMR (500 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.38 (m, 50 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{25}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.42 - 1.50 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 1.52 - 1.61 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.20 (quar, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45$ Hz, $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.45$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 3.45 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$)

^{13}C -NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 27.12 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 30.31 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 30.52, 30.67, 30.74, 30.82, 30.87 (23 \times $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.29 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 34.42 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 62.72 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 174.68 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3344 (m, OH), 2918 (s, CH_2), 2846 (s, CH_2), 1462 (m, CH_2), 1442 (m, OH), 1051 (m, $\text{C}-\text{O}$), 1016 (m), 997 (w), 727 (m, CH_2)

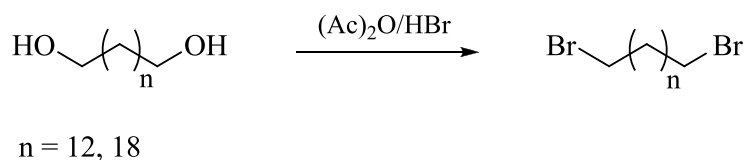
EA: berechnet C 76.91, H 12.87

gefunden C 77.07, H 12.58

5.5 Synthese ^{13}C -markierter Hydroxycarbonsäuren (^{13}C -OH)

5.5.1 Synthese der α,ω -Dibromalkane mit den Kettenlängen C_{14} & C_{20}

(modifiziert nach^[216])



- Reaktionsschema 21 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler wurden 15 ml (131 mmol) konzentrierte Bromwasserstoffsäure vorgelegt und mittels eines Eisbads auf 0 °C gekühlt, bevor tropfenweise 22 ml (233 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben wurden. Anschließend wurden der Mischung unter Rühren 3,47 mmol α,ω -Diol (**5** 800mg, **8** 1092 mg) zugefügt. Danach wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionsmischung des α,ω -Dibromalkans **44** auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit 60 ml demineralisiertem Wasser versetzt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Reaktionsgemisch des α,ω -Dibromalkans **67** wurde nach Beendigung der Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 200 ml demineralisiertem Wasser versetzt. Anschließend wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit 20 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zuletzt wurden die bräunlichen Rohprodukte **44** und **67** säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Unter der Verwendung von Petrolether als Laufmittel wurden 1,14-Dibromtetradekan (**44**) und 1,20-Dibromeicosan (**67**) als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

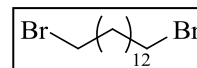
Ausbeute: **44** 1,199 g (97%), **67** 1,391 g (91%)

1,14-Dibromtetradecan (44)Summenformel: C₁₄H₂₈Br₂

Molare Masse: 356,18 g/mol

CAS: 37688-96-3

Schmelztemperatur: 48 - 49 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.36 (m, 16 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₈CH₂CH₂CH₂Br), 1.43 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.81 - 1.90 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 3.42 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 4 H, 2× CH₂Br)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.15 (2× CH₂CH₂CH₂Br), 28.75, 29.41, 29.51, 29.56 (8× CH₂), 32.82 (2× CH₂CH₂Br), 34.07 (2× CH₂Br)

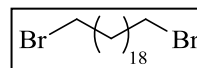
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1470 (m, CH₂), 1213 (w, CH₂), 718 (m, CH₂), 640 (m, C-Br)

1,20-Dibromeicosan (67)*Summenformel: C₂₀H₄₀Br₂

Molare Masse: 440,34 g/mol

CAS: 14296-16-3

Schmelztemperatur: 67 - 68 °C



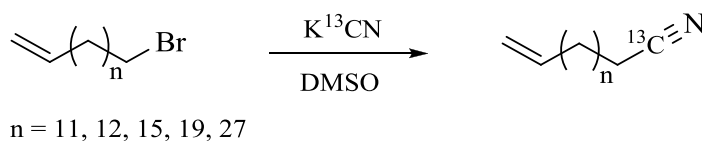
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.34 (m, 28 H, BrCH₂CH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH₂CH₂Br), 1.39 - 1.47 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂CH₂Br), 1.82 - 1.89 (m, 4 H, 2× CH₂CH₂Br), 3.42 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 4 H, 2× CH₂Br)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 28.17 (2× CH₂CH₂CH₂Br), 28.77, 29.43, 29.53, 29.61, 29.67 (14× CH₂), 32.84 (2× CH₂CH₂Br), 34.05 (2× CH₂Br)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1472 (m, CH₂), 1204 (w, CH₂), 716 (m, CH₂), 642 (m, C-Br)

5.5.2 Synthese der ω -Alkenylnitrile mit den Kettenlängen C₁₅, C₁₆, C₁₉, C₂₃ & C₃₁

(modifiziert nach^[218])



- Reaktionsschema 22 -

In einem 25 ml Rundkolben wurden 3,02 mmol des ω -Bromalkens (**26** 831 mg, **27** 874 mg, **68** 1001 mg, **69** 1170 mg, **70** 1509 mg) vorgelegt und mit 8 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3,18 mmol Kaliumcyanid (207 mg KCN, 210 mg K¹³CN). Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Tage auf eine Temperatur von 85 °C erhitzt.

Nachdem die hellgelbe Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in 40 ml demineralisiertes Wasser überführt und viermal mit je 40 ml Essigsäureethylester extrahiert. Darauffolgend wurden die organischen Phasen vereinigt und zweimal mit je 40 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

Abschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Hierzu wurde ein Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether (circa 1:1) verwendet.

Um eine optimale Trennung zu erhalten, wurde das Laufmittelgemisch mithilfe von Dünnschichtchromatographie so eingestellt, dass sich der Substanzfleck der Verunreinigung an der Laufmittelfront und der Substanzfleck des Produktes in der oberen Hälfte des Dünnschichtchromatogrammes befand. Der R_F-Wert des Nitrile betrug dabei ungefähr 0,7. Begleitend zur Säulenchromatographie wurden Dünnschichtchromatogramme zur Detektion der Produkte angefertigt. Die ω -Alkenylnitrile wurden in Abhängigkeit der Kettenlängen der eingesetzten Edukte als farblose Öle (**71a**, **71b**, **72a**, **72b**) oder weiße Feststoffe (**73a**, **73b**, **74a**, **74b**) erhalten.

Die Aufreinigung des ω -Alkenylnitrils **75** erfolgte durch eine Umkristallisation aus Petrolether. Zur Auskristallisation wurde die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag der erhaltene weiße, kristalline Feststoff (**75a**, **75b**) abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet wurde.

Ausbeuten: **71a** 608 mg (91%), **71b** 591 mg (88%), **72a** 640 mg (90%), **72b** 614 mg (86%),
73a 746 mg (89%), **73b** 765 mg (91%), **74a** 927 mg (92%), **74b** 960 mg (95%),

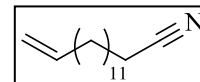
75a 1131 mg (84%), **75b** 1201 mg (89%)

Pentadec-14-ennitril (71a)

Summenformel: C₁₅H₂₇N

Molare Masse: 221,38 g/mol

CAS: /



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.48 (m, 18 H, NCCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH=CH₂), 1.61 - 1.72 (m, 2 H, CH₂CH₂CN), 1.99 - 2.10 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂CN), 4.88 - 5.06 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.10 (CH₂CN), 25.35 (CH₂CH₂CN), 28.64 (CH₂CH₂CH₂CN), 28.74, 28.91, 29.11, 29.27, 29.46, 29.53 (8× CH₂), 33.79 (CH₂CH=CH₂), 114.07 (CH₂CH=CH₂), 119.85 (CH₂CN), 139.22 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2922(s, CH₂), 2853 (s, CH₂), 2245 (w, C≡N), 1640 (m, C=C), 1464 (m, CH₂), 993 (m, -HC=CH₂), 908 (m, -HC=CH₂), 721 (m, CH₂)

MS (EI): m/z (%) = 220 (3) [M⁺ - H], 206 (6) [M⁺ - CH₃], 192 (15) [M⁺ - C₂H₅], 178 (21) [M⁺ - C₃H₇], 164 (18) [C₁₁H₁₈⁺], 150 (21) [C₁₀H₁₆⁺], 136 (63) [C₉H₁₄⁺], 122 (100) [C₈H₁₂⁺], 110 (18) [C₇H₁₂⁺], 108 (22) [C₇H₁₀⁺], 96 (19) [C₆H₁₀⁺], 94 (49) [C₆H₈⁺], 82 (48) [C₅H₈⁺]

EA: berechnet C 81.38, H 12.29, N 6.33

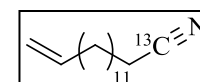
gefunden C 80.92, H 11.92, N 6.23

[1-¹³C₁]Pentadec-14-ennitril (71b)

Summenformel: C₁₄¹³CH₂₇N

Molare Masse: 222,37 g/mol

CAS: /



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.48 (m, 18 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.02 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (dt, $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.45$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.02$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.04$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.31$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.08 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 25.35 (d, $^2\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.17$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.64 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.74, 28.91, 29.11, 29.27, 29.46, 29.53 ($8 \times \underline{\text{CH}_2}$), 33.79 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.07 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 119.84 ($\text{CH}_2^{13}\underline{\text{C}}\text{N}$), 139.22 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3078 (w, $=\text{CH}_2$), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 2193 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1464 (m, CH_2), 993 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 908 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 721 (m, CH_2)

MS (EI): m/z (%) = 221 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 207 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 193 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 179 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 165 (18) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{18}^+$], 151 (24) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{16}^+$], 137 (65) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{14}^+$], 123 (100) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{12}^+$], 111 (16) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}^+$], 109 (25) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{10}^+$], 97 (37) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}^+$], 95 (57) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_8^+$], 83 (48) [$\text{C}_4^{13}\text{C H}_8^+$]

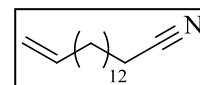
EA: berechnet C 81.46, H 12.24, N 6.30
 gefunden C 81.39, H 12.17, N 6.30

Hexadec-15-ennitril (72a)

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}$

Molare Masse: 235,41 g/mol

CAS: 119686-36-1



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.48 (m, 20 H, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{10}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.61 - 1.70 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CN}$), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.04$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.31$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.09 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 25.34 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.63 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.73, 28.91, 29.11, 29.27, 29.46, 29.55, 29.57 ($9\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 119.84 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{N}$), 139.23 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 2246 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1463 (m, CH_2), 993 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 721 (m, CH_2)

MS (EI): m/z (%) = 234 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 220 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 206 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 192 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 178 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 164 (18) [$\text{C}_{11}\text{H}_{18}^+$], 150 (26) [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$], 136 (73) [$\text{C}_9\text{H}_{14}^+$], 122 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{12}^+$], 110 (20) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 108 (26) [$\text{C}_7\text{H}_{10}^+$], 96 (36) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 94 (45) [C_6H_8^+], 82 (55) [C_5H_8^+]

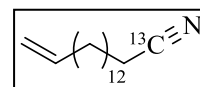
EA: berechnet C 81.63, H 12.42, N 5.95
 gefunden C 81.70, H 12.35, N 6.08

[1- $^{13}\text{C}_1$]Hexadec-15-ennitril (72b)

Summenformel: $\text{C}_{15}^{13}\text{CH}_{29}\text{N}$

Molare Masse: 236,40 g/mol

CAS: /



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 - 1.48 (m, 20 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.61 - 1.71 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.00 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (dt, $^2\text{J}_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.45$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.02$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CN}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.08 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 56.74$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CN}$), 25.35 (d, $^2\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.41$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.64 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.74, 28.92, 29.12, 29.28, 29.47, 29.56 ($9\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 119.84 ($\text{CH}_2^{13}\underline{\text{C}}\text{N}$), 139.23 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 2193 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1640 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1464 (m, CH_2), 993 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 721 (m, CH_2)

MS (ED): m/z (%) = 235 (4) [$M^+ - H$], 221 (6) [$M^+ - CH_3$], 207 (14) [$M^+ - C_2H_5$], 193 (23) [$M^+ - C_3H_6$], 179 (18) [$M^+ - C_4H_9$], 165 (16) [$C_{10}^{13}CH_{18}^+$], 151 (27) [$C_9^{13}CH_{16}^+$], 137 (69) [$C_8^{13}CH_{14}^+$], 123 (100) [$C_7^{13}CH_{12}^+$], 111 (19) [$C_6^{13}CH_{12}^+$], 109 (23) [$C_6^{13}CH_{10}^+$], 97 (34) [$C_5^{13}CH_{10}^+$], 95 (45) [$C_5^{13}CH_8^+$], 83 (50) [$C_4^{13}CH_8^+$]

EA: berechnet C 81.71, H 12.36, N 5.92

gefunden C 81.14, H 11.94, N 6.00

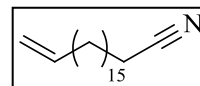
Nonadec-18-ennitril (73a)

Summenformel: $C_{19}H_{35}N$

Molare Masse: 277,49 g/mol

CAS: 133684-03-4

Schmelztemperatur: 29 - 30 °C



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.47 (m, 26 H, $NCCH_2CH_2(\underline{CH_2})_{13}CH_2CH=CH_2$), 1.61 - 1.71 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH_2CN$), 2.01 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH=CH_2$), 2.34 (t, $^3J_{CH_2/CH_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{CH_2}CN$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $CH_2CH=\underline{CH_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{CH/CH_2[E]} = 17.04$ Hz, $^3J_{CH/CH_2[Z]} = 10.31$ Hz, $^3J_{CH/CH_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 17.09 ($\underline{CH_2}CN$), 25.34 ($\underline{CH_2}CH_2CN$), 28.63 ($\underline{CH_2}CH_2CH_2CN$), 28.74, 28.92, 29.13, 29.28, 29.48, 29.56, 29.60, 29.63 ($12 \times \underline{CH_2}$), 33.80 ($\underline{CH_2}CH=CH_2$), 114.04 ($CH_2CH=\underline{CH_2}$), 119.84 ($CH_2\underline{CN}$), 139.24 ($CH_2\underline{CH}=\underline{CH_2}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3071 (w, $=CH_2$), 2913 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2243 (w, $C \equiv N$), 1641 (m, $C=C$), 1471 (m, CH_2), 991 (m, $-HC=CH_2$), 924 (m, $-HC=CH_2$), 716 (m, CH_2)

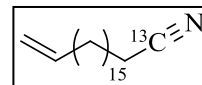
MS (ED): m/z (%) = 277 (10) [M^+], 262 (8) [$M^+ - CH_3$], 248 (18) [$M^+ - C_2H_5$], 234 (8) [$M^+ - C_3H_7$], 220 (17) [$M^+ - C_4H_9$], 206 (17) [$C_{14}H_{24}^+$], 192 (20) [$C_{13}H_{22}^+$], 178 (19) [$C_{12}H_{20}^+$], 164 (18) [$C_{11}H_{18}^+$], 150 (30) [$C_{10}H_{16}^+$], 136 (71) [$C_9H_{14}^+$], 122 (100) [$C_8H_{12}^+$], 110 (30) [$C_7H_{12}^+$], 96 (49) [$C_6H_{10}^+$], 82 (63) [$C_5H_8^+$]

[1-¹³C₁]Nonadec-18-ennitril (73b)Summenformel: C₁₈¹³CH₃₅N

Molare Masse: 278,48 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 29 - 30 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.47 (m, 26 H, N¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH=CH₂), 1.62 - 1.71 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³CN), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.74 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂¹³CN), 4.91 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.08 (d, ¹J_{13C/C} = 56.74 Hz, CH₂¹³CN), 25.35 (d, ²J_{13C/C} = 2.41 Hz, CH₂CH₂¹³CN), 28.64 (d, ³J_{13C/C} = 3.66 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³CN), 28.74, 28.93, 29.13, 29.28, 29.48, 29.59 (12× CH₂), 33.80 (CH₂CH=CH₂), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 119.84 (CH₂¹³CN), 139.24 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 2189 (w, ¹³C≡N), 1643 (m, C=C), 1472 (m, CH₂), 993 (m, -HC=CH₂), 926 (m, -HC=CH₂), 718 (m, CH₂)

MS (ED): m/z (%) = 278 (4) [M⁺], 263 (7) [M⁺ - CH₃], 249 (19) [M⁺ - C₂H₅], 235 (24) [M⁺ - C₃H₇], 221 (18) [M⁺ - C₄H₉], 207 (18) [C₁₃¹³CH₂₄⁺], 192 (20) [C₁₂¹³CH₂₂⁺], 178 (19) [C₁₁¹³CH₂₀⁺], 165 (18) [C₁₀¹³CH₁₈⁺], 151 (30) [C₉¹³CH₁₆⁺], 137 (71) [C₈¹³CH₁₄⁺], 123 (100) [C₇¹³CH₁₂⁺], 111 (30) [C₆¹³CH₁₀⁺], 97 (49) [C₅¹³CH₈⁺], 83 (63) [C₄¹³CH₆⁺]

EA: berechnet C 82.30, H 12.67, N 5.03

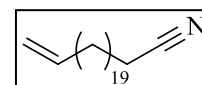
gefunden C 82.14, H 12.44, N 4.82

Tricos-22-ennitril (74a)Summenformel: C₂₃H₄₃N

Molare Masse: 333,59 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 45 - 46 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.48 (m, 34 H, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.61 - 1.70 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 2.00 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CN}$), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.09 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CN}$), 25.34 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CN}$), 28.64 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.74, 28.92, 29.13, 29.28, 29.48, 29.57, 29.61, 29.66 ($16\times \underline{\text{CH}_2}$), 33.80 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.04 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 119.83 ($\text{CH}_2\underline{\text{CN}}$), 139.23 ($\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3076 (w, $=\text{CH}_2$), 2916 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2243 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 990 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 910 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2)

MS (ED): m/z (%) = 333 (41) [M^+], 304 (39) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_2\text{H}_4$], 290 (40) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_3\text{H}_6$], 276 (31) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_4\text{H}_8$], 262 (25) [$\text{M}^+ - \text{H} - \text{C}_5\text{H}_{10}$], 248 (31) [$\text{C}_{17}\text{H}_{30}^+$], 234 (30) [$\text{C}_{16}\text{H}_{28}^+$], 220 (23) [$\text{C}_{15}\text{H}_{26}^+$], 206 (30) [$\text{C}_{14}\text{H}_{24}^+$], 192 (24) [$\text{C}_{13}\text{H}_{22}^+$], 180 (24) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}^+$], 178 (29) [$\text{C}_{12}\text{H}_{20}^+$], 166 (30) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 164 (27) [$\text{C}_{11}\text{H}_{18}^+$], 150 (32) [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$], 136 (75) [$\text{C}_9\text{H}_{14}^+$], 122 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{12}^+$], 110 (55) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 96 (80) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 82 (88) [C_5H_8^+]

EA: berechnet C 82.81, H 12.99, N 4.20

gefunden C 82.99, H 12.69, N 4.08

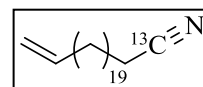
[1- $^{13}\text{C}_1$]Tricos-22-ennitril (74b)

Summenformel: $\text{C}_{22}^{13}\text{CH}_{43}\text{N}$

Molare Masse: 334,59 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 45 - 46 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.48 (m, 34 H, $\text{N}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.61 - 1.72 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (dt, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 9.45$ Hz, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.02$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CN}$), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 16.97$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.73$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.09 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 56.74$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CN}$), 25.36 (d, $^2J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 2.41$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.66 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CN}$), 28.76, 28.94, 29.15, 29.29, 29.50, 29.58, 29.63, 29.68 ($16 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 119.85 ($\text{CH}_2^{13}\underline{\text{C}}\text{N}$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3075 (w, $=\text{CH}_2$), 2913 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 2191 (w, $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1472 (m, CH_2), 990 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 914 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 718 (m, CH_2)

MS (ED): m/z (%) = 334 (7) [M^+], 305 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 291 (44) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 277 (38) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 263 (35) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$], 249 (31) [$\text{C}_{17}\text{H}_{30}^+$], 235 (26) [$\text{C}_{16}\text{H}_{28}^+$], 221 (27) [$\text{C}_{15}\text{H}_{26}^+$], 207 (27) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{24}^+$], 193 (20) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{22}^+$], 181 (22) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{22}^+$], 179 (22) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{20}^+$], 167 (24) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{20}^+$], 165 (29) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{18}^+$], 151 (46) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{16}^+$], 137 (91) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{14}^+$], 123 (100) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{12}^+$], 111 (64) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}^+$], 97 (87) [$\text{C}_5^{13}\text{CH}_{10}^+$], 83 (69) [$\text{C}_4^{13}\text{C H}_8^+$]

EA: berechnet C 82.86, H 12.95, N 4.19

gefunden C 82.79, H 12.69, N 4.10

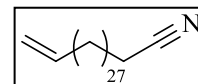
Hentriacont-30-ennitril (75a)*

Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{59}\text{N}$

Molare Masse: 445,81 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 69 - 70 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.48 (m, 50 H, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{25}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)$), 1.62 - 1.71 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.01 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.34 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.16$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 16.90$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.31$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.73$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 17.11 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 25.36 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.65 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 28.75, 28.93, 29.15, 29.28, 29.49, 29.58, 29.61, 29.63, 29.69 ($24 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.80 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 119.85 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{N}$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3075 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 2243 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 991 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2)

EA: berechnet C 83.52, H 13.34, N 3.14

gefunden C 83.49, H 13.03, N 3.07

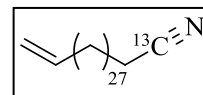
[1-¹³C₁]Hentriacont-30-ennitril (75b)*

Summenformel: C₃₀¹³CH₅₉N

Molare Masse: 446,80 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 69 - 70 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.47 (m, 50 H,

N¹³CCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CH=CH₂), 1.61 - 1.71 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³CN), 2.00 - 2.09 (m, 2 H,

CH₂CH=CH₂), 2.34 (dt, ²J_{CH₂/¹³C} = 9.45 Hz, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.02 Hz, 2 H, CH₂¹³CN), 4.90 - 5.04

(m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} =

6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.06 (d, ¹J_{¹³C/C} = 55.53 Hz, CH₂¹³CN),

25.36 (d, ²J_{¹³C/C} = 2.41 Hz, CH₂CH₂¹³CN), 28.66 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³CN),

28.76, 28.94, 29.15, 29.29, 29.50, 29.58, 29.61, 29.69 (24× CH₂), 33.82 (CH₂CH=CH₂),

114.05 (CH₂CH=CH₂), 119.84 (CH₂¹³CN), 139.26 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 2195 (w, ¹³C≡N), 1641

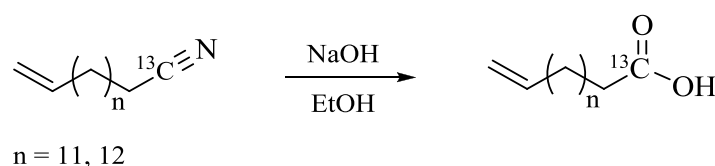
(m, C=C), 1472 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂)

EA: berechnet C 83.56, H 13.31, N 3.13

gefunden C 83.55, H 12.81, N 3.01

5.5.3 Synthese der ω-Alkenylsäuren mit den Kettenlängen C₁₅ & C₁₆

(modifiziert nach^[193])



- Reaktionsschema 23 -

3,39 mmol des ω -Alkenylnitrils (**71a** 751 mg, **71b** 754 mg, **72a** 798 mg, **72b** 801 mg,) wurden in einem 250 ml Rundkolben mit Rückflusskühler vorgelegt. Eine Lösung aus 8 g (0,2 mol) Natriumhydroxid in 200 ml Ethanol wurde hergestellt und dem Rundkolben zugeführt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in 200 ml demineralisiertes Wasser überführt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Die wässrige Phase wurde in 2 Hälften unterteilt, bevor jede Hälfte viermal mit jeweils 50 ml Essigsäureethylester extrahiert wurde. Danach wurden die vereinigten organischen Phasen mit demineralisiertem Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt.

Zuletzt wurde das gelbliche Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Unter der Verwendung eines Laufmittelgemisches aus Essigsäureethylester und Petrolether (1:2) wurden die Produkte als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **76a** 756 mg (93%), **76b** 786 mg (96%), **77a** 776 mg (90%), **77b** 814 mg (94%)

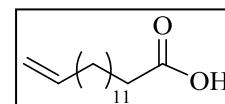
Pentadec-14-ensäure (**76a**)

Summenformel: C₁₅H₂₈O₂

Molare Masse: 240,38 g/mol

CAS: 17351-34-7

Schmelztemperatur: 49 - 50 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.44 (m, 18 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH=CH₂), 1.64 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂CH₂COOH), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.36 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.91 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.66 (CH₂CH₂COOH), 28.93 (CH₂), 29.04 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.14, 29.22, 29.41, 29.48, 29.55, 29.57, 29.59 (7× CH₂), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 34.03 (CH₂COOH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.22 (CH₂CH=CH₂), 180.06 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1697 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1427 (m, OH), 1302 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 939 (m, OH), 912 (m, -HC=CH₂), 727 (m, CH₂), 687 (m), 548 (m)

MS (ED): m/z (%) = 240 (1) [M⁺], 222 (3) [M⁺ - H₂O], 193 (6) [C₁₃H₂₁O⁺], 179 (8) [C₁₂H₁₉O⁺], 165 (7) [C₁₁H₁₇O⁺], 151 (14) [C₁₀H₁₅O⁺], 137 (19) [C₉H₁₃O⁺], 123 (22) [C₈H₁₁O⁺], 109 (28) [C₇H₉O⁺], 97 (72) [C₅H₅O₂⁺], 81 (100) [C₅H₇⁺]

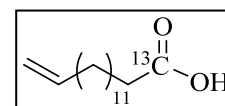
[1-¹³C₁]Pentadec-14-ensäure (76b)

Summenformel: C₁₄¹³CH₂₈O₂

Molare Masse: 241,37 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 50 - 51 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.43 (m, 18 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH=CH₂), 1.59 - 1.68 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.36 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.26 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.26 Hz, 2 H, CH₂¹³COOH), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.65 (CH₂CH₂¹³COOH), 28.93 (CH₂), 29.04 (d, ³J_{¹³C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 29.14, 29.22, 29.41, 29.49, 29.55, 29.57, 29.59 (7× CH₂), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 34.03 (d, ¹J_{¹³C/C} = 56.74 Hz, CH₂¹³COOH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.26 (CH₂CH=CH₂), 180.17 (¹³COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1654 (s, ¹³C=O), 1643 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1409 (m, OH), 1277 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 939 (m, OH), 912 (m, -HC=CH₂), 727 (m, CH₂), 687 (m), 548 (m)

MS (ED): m/z (%) = 241 (1) [M⁺], 233 (6) [M⁺ - H₂O], 194 (5) [C₁₂¹³CH₂₁O⁺], 180 (7) [C₁₁¹³CH₁₉O⁺], 166 (7) [C₁₀¹³CH₁₇O⁺], 152 (14) [C₉¹³CH₁₅O⁺], 138 (18) [C₈¹³CH₁₃O⁺], 124 (30) [C₇¹³CH₁₁O⁺], 111 (24) [C₆¹³CH₁₀O⁺], 99 (66) [C₄¹³CH₆O₂⁺], 81 (100) [C₅H₇⁺]

EA: berechnet C 75.05, H 11.69

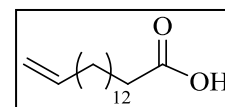
gefunden C 74.99, H 11.59

Hexadec-15-ensäure (77a)Summenformel: C₁₆H₃₀O₂

Molare Masse: 254,41 g/mol

CAS: 4675-57-4

Schmelztemperatur: 49 - 50 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.42 (m, 20 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH=CH₂), 1.64 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂CH₂COOH), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.97 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.66 (CH₂CH₂COOH), 28.93 (CH₂), 29.04 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.14, 29.23, 29.42, 29.49, 29.56, 29.59, 29.61 (8× CH₂), 33.82 (CH₂CH=CH₂), 34.00 (CH₂COOH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.27 (CH₂CH=CH₂), 179,88 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1694 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1472 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1223 (m, CH₂), 995 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 716 (m, CH₂), 681 (m), 534 (m)

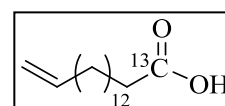
MS (ED): m/z (%) = 254 (1) [M⁺], 236 (6) [M⁺ - H₂O], 207 (7) [C₁₄H₂₃O⁺], 193 (9) [C₁₃H₂₁O⁺], 179 (6) [C₁₂H₁₉O⁺], 165 (10) [C₁₁H₁₇O⁺], 151 (16) [C₁₀H₁₅O⁺], 137 (17) [C₉H₁₃O⁺], 123 (26) [C₈H₁₁O⁺], 110 (27) [C₇H₁₀O⁺], 98 (70) [C₅H₆O₂⁺], 81 (100) [C₅H₇⁺]

[1-¹³C₁]Hexadec-15-ensäure (77b)Summenformel: C₁₅¹³CH₃₀O₂

Molare Masse: 255,40 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 49 - 50 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.44 (m, 20 H, HOOC¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH=CH₂), 1.59 - 1.68 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 2.00 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.35 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.45 Hz, 2 H,

$\underline{\text{CH}}_2^{13}\text{COOH}$), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.82 (ddt, ${}^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, ${}^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, ${}^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.65 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 28.93 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.04 (d, ${}^3J_{13\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 29.14, 29.22, 29.41, 29.49, 29.56, 29.60 ($8 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 33.99 (d, ${}^1J_{13\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 179.74 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1655 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1640 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1415 (m, OH), 1182 (m, CH_2), 995 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 716 (m, CH_2), 677 (m), 532 (m)

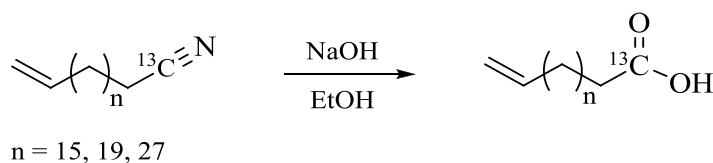
MS (ED): m/z (%) = 255 (1) [M^+], 237 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 208 (13) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{23}\text{O}^+$], 194 (10) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{21}\text{O}^+$], 180 (7) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{19}\text{O}^+$], 166 (13) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{17}\text{O}^+$], 152 (24) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{15}\text{O}^+$], 138 (27) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{13}\text{O}^+$], 124 (27) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{11}\text{O}^+$], 111 (36) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{10}\text{O}^+$], 99 (89) [$\text{C}_4^{13}\text{CH}_6\text{O}_2^+$], 81 (100) [C_5H_7^+]

EA: berechnet C 75.63, H 11.84

gefunden C 75.40, H 11.35

5.5.4 Synthese der ω -Alkenylsäuren mit den Kettenlängen C_{19} , C_{23} & C_{31}

(modifiziert nach^[193])



- Reaktionsschema 24 -

In einen 250 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 2,76 mmol des ω -Alkenylnitrils (**73a** 766 mg, **73b** 769 mg, **74a** 921 mg, **74b** 924 mg, **75a** 1230 mg, **75b** 1233 mg) eingewogen. Anschließend wurde eine Lösung aus 8,8 g (0,22 mol) Natriumhydroxid in 220 ml Ethanol hergestellt und dem Kolben zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach beendeter Reaktion wurde die noch heiße Reaktionsmischung in 300 ml demineralisiertes Wasser eingerührt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Danach

wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit 50 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus einer Mischung bestehend aus Essigsäureethylester und Petrolether umkristallisiert. Hierzu wurde der Feststoff zuerst mit Petrolether versetzt und erhitzt. In der Hitze wurde der Suspension so viel Essigsäureethylester zugeben, bis der Feststoff vollständig gelöst vorlag. Zuletzt wurden die im Kühlschrank über Nacht ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 5 ml gekühltem Petrolether gewaschen. Der weiße kristalline Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeuten: **78a** 737 mg (90%), **78b** 764 mg (93%), **79a** 905 mg (93%), **79b** 888 mg (91%),
80a 1078 mg (84%), **80b** 1196 mg (93%)

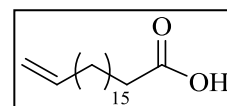
Nonadec-18-ensäure (78a)

Summenformel: C₁₉H₃₆O₂

Molare Masse: 296,49 g/mol

CAS: 76998-87-3

Schmelztemperatur: 65 - 66 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.42 (m, 26 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH=CH₂), 1.64 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂CH₂COOH), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.36 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.97 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.66 (CH₂CH₂COOH), 28.94 (CH₂), 29.04 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.15, 29.23, 29.43, 29.51, 29.58, 29.63, 29.66 (11 × CH₂), 33.82 (CH₂CH=CH₂), 34.04 (CH₂COOH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.27 (CH₂CH=CH₂), 180.05 (COOH)

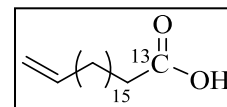
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3076 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1697 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1294 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 943 (m, OH), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 689 (m), 550 (m)

[1-¹³C₁]Nonadec-18-ensäure (78b)Summenformel: C₁₈¹³CH₃₆O₂

Molare Masse: 297,48 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 65 - 66 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.44 (m, 26 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH=CH₂), 1.59 - 1.69 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 2.01 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.35 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂¹³COOH), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.97 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.67 (CH₂CH₂¹³COOH), 28.95 (CH₂), 29.06 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³COOH), 29.16, 29.24, 29.43, 29.51, 29.59, 29.62, 29.67 (11 × CH₂), 33.83 (CH₂CH=CH₂), 34.02 (d, ¹J_{13C/C} = 55.53 Hz, CH₂¹³COOH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.27 (CH₂CH=CH₂), 180.01 (¹³CCOOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1657 (s, ¹³C=O), 1643 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1410 (m, OH), 1273 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 941 (m, OH), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 687 (m), 548 (m)

EA: berechnet C 77.05, H 12.20

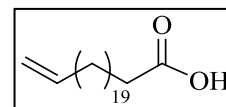
gefunden C 77.01, H 11.88

Tricos-22-ensäure (79a)Summenformel: C₂₃H₄₄O₂

Molare Masse: 352,59 g/mol

CAS: 65119-95-1

Schmelztemperatur: 74 - 75 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.18 - 1.42 (m, 34 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH=CH₂), 1.64 (quin, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂CH₂COOH), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.90 - 5.04

(m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.67 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 28.94 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.05 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.15, 29.24, 29.43, 29.51, 29.58, 29.61, 29.63, 29.68 ($15 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.82 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 34.00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.27 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 179.80 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1701 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1429 (m, OH), 1300 (m, CH_2), 990 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 943 (m, OH), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 689 (m), 550 (m)

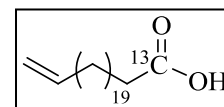
[1- $^{13}\text{C}_1$]Tricos-22-ensäure (79b)

Summenformel: $\text{C}_{22}^{13}\text{CH}_{44}\text{O}_2$

Molare Masse: 353,59 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 74 - 75 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.43 (m, 34 H, $\text{HOO}^{13}\text{CCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.59 - 1.69 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.36 (quar, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 7.45 \text{ Hz}$, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.04 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.17 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.44 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.67 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 28.95 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.06 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 29.16, 29.24, 29.44, 29.52, 29.59, 29.62, 29.64, 29.69 ($15 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.83 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 34.02 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 55.42 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.28 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 179.89 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 3075 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1657 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1643 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1409 (m, OH), 1282 (m, CH_2), 990 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 942 (m, OH), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 687 (m), 546 (m)

EA: berechnet C 78.41, H 12.54

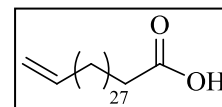
gefunden C 78.09, H 12.26

Hentriacont-30-ensäure (80a)*Summenformel: C₃₁H₆₀O₂

Molare Masse: 464,81 g/mol

CAS: 107219-71-6

Schmelztemperatur: 90 - 91 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 373 K): δ (ppm) = 1.08 - 1.44 (m, 50 H, HOOCCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CHCH₂), 1.46 - 1.59 (m, 2 H, CH₂CH₂COOH), 2.02 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.26 Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.18 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.89 - 5.05 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.80 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.61 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.87 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/MeOD, 298 K): δ (ppm) = 24.58 (CH₂CH₂COOH), 28.53 (CH₂), 28.71 (CH₂CH₂CH₂COOH), 28.77, 28.91, 29.06, 29.09, 29.17, 29.23, 29.25, 29.26 (15× CH₂), 33.39 (CH₂CH=CH₂), 33.87 (CH₂COOH), 113.55 (CH₂CH=CH₂), 138.88 (CH₂CH=CH₂), 174.75 (COOH)

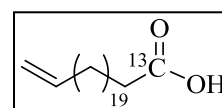
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1699 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1300 (m, CH₂), 991 (m, -HC=CH₂), 943 (m, OH), 912 (m, -HC=CH₂), 719 (m, CH₂), 690 (m), 547 (m)

[1-¹³C₁]Hentriacont-30-ensäure (80b)*Summenformel: C₃₀¹³CH₆₀O₂

Molare Masse: 465,80 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 90 - 91 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 373 K): δ (ppm) = 1.10 - 1.44 (m, 50 H, HOO¹³CCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CH=CH₂), 1.48 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂¹³COOH), 2.02 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.18 (quar, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, ²J_{CH₂/¹³C} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂¹³COOH), 4.89 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.80 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.18 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 9.74 Hz, ³J_{CH/CH₂6+} = 6.87 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 27.80, 27.93 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.08 (d, $^3J_{13\text{C}/\text{C}} = 2.4$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{COOH}$), 28.15, 28.27, 28.39 ($22\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.50 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 33.28 (d, $^1J_{13\text{C}/\text{C}} = 55.53$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{COOH}$), 113.69 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 138.18 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 173.49 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

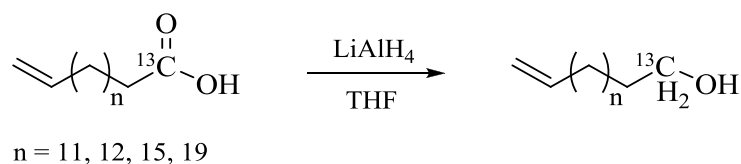
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 3073 (w, = CH_2), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1657 (s, $^{13}\text{C}=\text{O}$), 1643 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1409 (m, OH), 1277 (m, CH_2), 991 (m, - $\text{HC}=\text{CH}_2$), 943 (m, OH), 912 (m, - $\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 689 (m), 544 (m)

EA: berechnet C 80.15, H 12.98

gefunden C 80.09, H 12.81

5.5.5 Synthese der ω -Alkenylalkohole mit den Kettenlängen C_{15} , C_{16} , C_{19} & C_{23}

(modifiziert nach^[176])



- Reaktionsschema 25 -

Unter Stickstoffatmosphäre wurden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum 448 mg (11,8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Das Gemisch wurde mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus 2,36 mmol ω -Alkenylsäure (**76a** 567 mg, **76b** 570 mg, **77a** 600 mg, **77b** 603 mg, **78a** 700 mg, **78b** 702 mg, **79a** 832 mg, **79b** 835 mg) in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran hergestellt und der Suspension langsam zugetropft, sodass das Tetrahydrofuran mäßig siedete. Danach wurde die gräuliche Suspension für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Zum Entfernen des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids, wurde das Gemisch tropfenweise mit demineralisiertem Wasser versetzt, bis das Reduktionsmittel vollständig zersetzt war. Anschließend wurde die Mischung in 50 ml demineralisiertes Wasser überführt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, wodurch das Aluminiumhydroxid gelöst wurde. Danach wurde die wässrige Phase viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die ver-

einigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, demineralisiertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachfolgend wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte säulenchromatographisch an Kieselgel. Hierzu wurde ein Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether verwendet (1:5). Zum Aufreinigen der langkettigen Produkte **83a**, **83b**, **84a** und **84b** wurde ebenfalls ein Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether genutzt, jedoch betrug das Verhältnis der Lösungsmittel hierbei 1:1. Alle ω -Alkenylalkohole wurden als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeuten: **81a** 497 mg (93%), **81b** 483 mg (90%), **82a** 533 mg (94%), **82b** 524 mg (92%),
83a 633 mg (95%), **83b** 642 mg (96%), **84a** 735 mg (92%), **84b** 753 mg (94%)

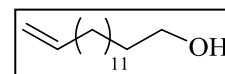
Pentadec-14-en-1-ol (**81a**)

Summenformel: C₁₅H₃₀O

Molare Masse: 226,40 g/mol

CAS: 16346-16-0

Schmelztemperatur: 34 - 35 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.42 (m, 20 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH=CH₂), 1.53 - 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.01 - 2.07 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.04 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.72 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.93, 29.14 (2× CH₂), 29.42 (CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 29.50, 29.59, 29.63 (6× CH₂), 32.79 (CH₂CH₂OH), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 63.07 (CH₂OH), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.26 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3320 (m, OH), 3067 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1344 (w, CH₂), 1061 (m, C-O), 991 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 644 (m)

MS (ED): m/z (%) = 225 (1) [$M^+ - H$], 208 (1) [$M^+ - H_2O$], 194 (1) [$M^+ - CH_4O$], 180 (1) [$M^+ - H_2O - C_2H_4$], 166 (2) [$M^+ - H_2O - C_3H_6$], 165 (2) [$C_{12}H_{21}^+$], 152 (1) [$C_{11}H_{20}^+$], 151 (1) [$C_{11}H_{19}^+$], 124 (4) [$C_9H_{16}^+$], 123 (4) [$C_9H_{15}^+$], 110 (6) [$C_8H_{14}^+$], 109 (10) [$C_8H_{13}^+$], 96 (20) [$C_7H_{12}^+$], 95 (37) [$C_7H_{11}^+$], 82 (34) [$C_6H_{10}^+$], 81 (100) [$C_6H_9^+$]

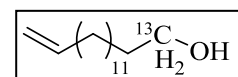
[1- $^{13}C_1$]Pentadec-14-en-1-ol (81b)

Summenformel: $C_{14}^{13}CH_{30}O$

Molare Masse: 227,39 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 34 - 35 °C



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.42 (m, 20 H, $HO^{13}CH_2CH_2(CH_2)_{10}CH_2CH=CH_2$), 1.50 - 1.60 (m, 2 H, $CH_2^{13}CH_2OH$), 1.98 - 2.06 (m, 2 H, $CH_2CH=CH_2$), 3.62 (dt, $^3J_{CH_2/CH_2} = 6.59$ Hz, $^1J_{^{13}CH_2/^{13}C} = 140.90$ Hz, 2 H, $^{13}CH_2OH$), 4.88 - 5.02 (m, 2 H, $CH_2CH=CH_2$), 5.82 (ddt, $^3J_{CH/CH_2[E]} = 17.11$ Hz, $^3J_{CH/CH_2[Z]} = 10.24$ Hz, $^3J_{CH/CH_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $CH_2CH=CH_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 25.72 ($CH_2CH_2^{13}CH_2OH$), 28.93, 29.14 ($2 \times CH_2$), 29.42 (d, $^3J_{^{13}C/C} = 3.62$ Hz, $CH_2CH_2CH_2^{13}CH_2OH$), 29.50, 29.59, 29.63 ($6 \times CH_2$), 32.78 (d, $^1J_{^{13}C/C} = 37.42$ Hz, $CH_2^{13}CH_2OH$), 33.81 ($CH_2CH=CH_2$), 63.07 ($^{13}CH_2OH$), 114.06 ($CH_2CH=CH_2$), 139.26 ($CH_2CH=CH_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3319 (m, OH), 3067 (w, $=CH_2$), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1642 (m, $C=C$), 1462 (m, CH_2), 1342 (w, CH_2), 1045 (m, $^{13}C-O$), 990 (m, $-HC=CH_2$), 912 (m, $-HC=CH_2$), 720 (m, CH_2), 644 (m)

MS (ED): m/z (%) = 226 (1) [$M^+ - H$], 209 (1) [$M^+ - H_2O$], 194 (1) [$M^+ - ^{13}CH_4O$], 181 (1) [$M^+ - H_2O - C_2H_4$], 180 (1) [$M^+ - H_2O - ^{13}C_2H_4$], 167 (1) [$C_{11}^{13}CH_{22}^+$], 166 (1) [$C_{12}H_{22}^+$], 152 (1) [$C_{11}H_{20}^+$], 151 (1) [$C_{11}H_{19}^+$], 125 (3) [$C_8^{13}CH_{16}^+$], 124 (4) [$C_9H_{16}^+$], 123 (3) [$C_9H_{15}^+$], 111 (5) [$C_7^{13}CH_{14}^+$], 110 (10) [$C_8H_{14}^+$], 109 (8) [$C_8H_{13}^+$], 97 (15) [$C_6^{13}CH_{12}^+$], 96 (30) [$C_7H_{12}^+$], 95 (34) [$C_7H_{11}^+$], 82 (66) [$C_6H_{10}^+$], 81 (100) [$C_6H_9^+$]

EA: berechnet C 79.67, H 13.30

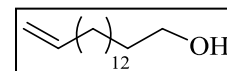
gefunden C 79.45, H 13.02

Hexadec-15-en-1-ol (82a)Summenformel: C₁₆H₃₂O

Molare Masse: 240,42 g/mol

CAS: 88591-06-4

Schmelztemperatur: 35 - 36 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.41 (m, 22 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₁₁CH₂CH=CH₂), 1.52 - 1.61 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.71 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.92, 29.13 (2× CH₂), 29.41 (CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 29.49, 29.59, 29.63 (7× CH₂), 32.78 (CH₂CH₂OH), 33.80 (CH₂CH=CH₂), 63.05 (CH₂OH), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 139.25 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3261 (m, OH), 3078 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1643 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1348 (w, CH₂), 1061 (m, C-O), 990 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 635 (m)

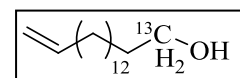
MS (ED): m/z (%) = 239 (1) [M⁺ - H], 222 (1) [M⁺ - H₂O], 194 (1) [M⁺ - H₂O - C₂H₄], 180 (1) [M⁺ - H₂O - C₃H₆], 166 (1) [M⁺ - H₂O - C₄H₈], 165 (1) [C₁₂H₂₁⁺], 152 (1) [C₁₁H₂₀⁺], 151 (1) [C₁₁H₁₉⁺], 138 (2) [C₁₀H₁₈⁺], 137 (2) [C₁₀H₁₇⁺], 124 (6) [C₉H₁₆⁺], 123 (5) [C₉H₁₅⁺], 110 (7) [C₈H₁₄⁺], 109 (11) [C₈H₁₃⁺], 96 (22) [C₇H₁₂⁺], 95 (36) [C₇H₁₁⁺], 82 (36) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

[1-¹³C₁]Hexadec-15-en-1-ol (82b)Summenformel: C₁₅¹³CH₃₂O

Molare Masse: 241,42 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 35 - 36 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.44 (m, 22 H, $\text{HO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{11}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 - 1.62 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (dt, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, $^1J_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 140.90$ Hz, 2 H, $^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.18$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.31$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 25.72 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 28.93, 29.14 ($2 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.42 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 29.50, 29.60, 29.64 ($7 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.80 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 37.42$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.07 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3271 (m, OH), 3080 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1643 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1348 (w, CH_2), 1049 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 988 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 914 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 633 (m)

MS (EI): m/z (%) = 240 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 223 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 194 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}^{13}\text{CH}_4$], 180 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2^{13}\text{CH}_6$], 166 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3^{13}\text{CH}_8$], 152 (1) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 139 (2) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{18}^+$], 138 (2) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$], 137 (2) [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$], 125 (5) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{16}^+$], 124 (7) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (4) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 111 (6) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{14}^+$], 110 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{14}^+$], 109 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$], 97 (16) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}^+$], 96 (33) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 95 (36) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 82 (66) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 81 (100) [C_6H_9^+]

EA: berechnet C 80.01, H 13.36

gefunden C 79.70, H 12.91

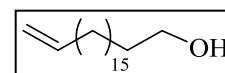
Nonadec-18-en-1-ol (83a)

Summenformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$

Molare Masse: 282,50 g/mol

CAS: 959253-12-4

Schmelztemperatur: 53 - 54 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 28 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{14}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 - 1.62 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 16.97$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.73$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 25.71 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 28.93, 29.14 ($2\times \underline{\text{CH}_2}$), 29.42 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 29.50, 29.60, 29.66 ($10\times \underline{\text{CH}_2}$), 32.79 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.81 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.06 ($\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$), 114.04 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3275 (m, OH), 3075 (w, $=\text{CH}_2$), 2916 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH_2), 1379 (w, CH_2), 1062 (m, C-O), 991 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 920 (w), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 644 (m)

MS (EI): m/z (%) = 282 (1) [M^+], 264 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 236 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4$], 222 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3\text{H}_6$], 208 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8$], 194 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}^+$], 180 (2) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}^+$], 166 (2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}^+$], 165 (2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{21}^+$], 152 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 151 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{19}^+$], 138 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$], 137 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$], 124 (8) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (9) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 110 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{14}^+$], 109 (11) [$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$], 96 (36) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 95 (38) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 82 (47) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 81 (100) [C_6H_9^+]

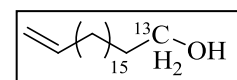
[1- $^{13}\text{C}_1$]Nonadec-18-en-1-ol (83b)

Summenformel: $\text{C}_{18}^{13}\text{H}_{38}\text{O}$

Molare Masse: 283,50 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 53 - 54 °C



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.42 (m, 28 H, $\text{HO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_{14}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 - 1.62 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 2.01 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (dt, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, $^1J_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 140.90$ Hz, 2 H, $^{13}\underline{\text{CH}_2}\text{OH}$), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{CH}_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 25.72 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 28.94, 29.15 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.43 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 29.50, 29.60, 29.67 ($10\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.79 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 36.22$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.07 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.27 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3319 (m, OH), 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2916 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1362 (w, CH_2), 1042 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 991 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 920 (w), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 644 (m)

MS (ED): m/z (%) = 282 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 265 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 236 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}^{13}\text{CH}_4$], 222 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2^{13}\text{CH}_6$], 209 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8$], 208 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_3^{13}\text{CH}_8$], 194 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}^+$], 181 (1) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{24}^+$], 180 (1) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}^+$], 167 (1) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{22}^+$], 166 (1) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}^+$], 165 (1) [$\text{C}_{12}\text{H}_{21}^+$], 153 (1) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{20}^+$], 152 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 151 (1) [$\text{C}_{11}\text{H}_{19}^+$], 139 (3) [$\text{C}_9^{13}\text{CH}_{18}^+$], 138 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$], 137 (4) [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$], 125 (7) [$\text{C}_8^{13}\text{CH}_{16}^+$], 124 (12) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (11) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 111 (7) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{14}^+$], 110 (12) [$\text{C}_8\text{H}_{14}^+$], 109 (11) [$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$], 97 (23) [$\text{C}_6^{13}\text{CH}_{12}^+$], 96 (37) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 95 (37) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 82 (59) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 81 (100) [C_6H_9^+]

EA: berechnet C 80.85, H 13.51

gefunden C 80.49, H 13.20

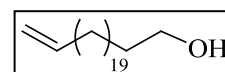
Tricos-22-en-1-ol (84a)

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$

Molare Masse: 338,61 g/mol

CAS: 108280-22-4

Schmelztemperatur: 65 - 66 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 36 H, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{18}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 - 1.62 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 16.97$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.73$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 25.72 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 28.94, 29.15 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.43 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 29.51, 29.61, 29.69 ($14\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.79 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 33.82 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.07 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.27 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3312 (m, OH), 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2917 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1643 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1364 (w, CH_2), 1062 (m, $\text{C}-\text{O}$), 992 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 920 (w), 913 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 719 (m, CH_2), 645 (m)

MS (EI): m/z (%) = 339 (1) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 320 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 292 (3) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_4$], 264 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8$], 250 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_5\text{H}_{10}$], 222 (3) [$\text{C}_{16}\text{H}_{30}^+$], 194 (1) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}^+$], 180 (2) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}^+$], 166 (2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{22}^+$], 165 (2) [$\text{C}_{12}\text{H}_{21}^+$], 152 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 151 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{19}^+$], 138 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$], 137 (5) [$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^+$], 124 (8) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (9) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 110 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{14}^+$], 109 (11) [$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$], 96 (36) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 95 (38) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 82 (47) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 81 (100) [C_6H_9^+]

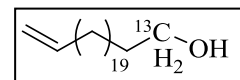
[1- $^{13}\text{C}_1$]Tricos-22-en-1-ol (84b)

Summenformel: $\text{C}_{22}^{13}\text{CH}_{46}\text{O}$

Molare Masse: 339,60 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 66 - 67 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.42 (m, 36 H, $\text{HO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{18}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.52 - 1.62 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 2.00 - 2.08 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (dt, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}_2/^{13}\text{C}} = 140.90$ Hz, 2 H, $^{13}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 25.72 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 28.94, 29.15 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.43 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 29.51, 29.61, 29.69 ($14\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.78 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 37.42$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.82 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.07 ($^{13}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OH}$), 114.05 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.26 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3321 (m, OH), 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2917 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1364 (w, CH_2), 1026 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 991 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 920 (w), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 644 (m)

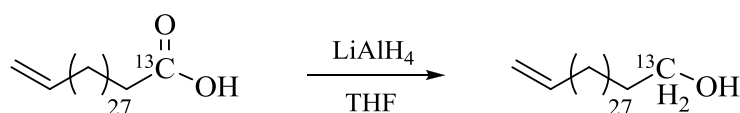
MS (EI): m/z (%) = 340 (1) $[M^+ + H]$, 321 (2) $[M^+ - H_2O]$, 293 (2) $[M^+ - H_2O - C_2H_4]$, 265 (2) $[M^+ - H_2O - C_4H_8]$, 250 (1) $[M^+ - H_2O - C_4^{13}CH_{10}]$, 222 (1) $[C_{16}H_{30}^+]$, 194 (2) $[C_{14}H_{26}^+]$, 181 (2) $[C_{12}^{13}CH_{24}^+]$, 180 (2) $[C_{13}H_{24}^+]$, 166 (3) $[C_{12}H_{22}^+]$, 153 (3) $[C_{10}^{13}CH_{20}^+]$, 152 (6) $[C_{11}H_{20}^+]$, 151 (3) $[C_{11}H_{19}^+]$, 139 (8) $[C_9^{13}CH_{18}^+]$, 138 (12) $[C_{10}H_{18}^+]$, 137 (8) $[C_{10}H_{17}^+]$, 125 (17) $[C_8^{13}CH_{16}^+]$, 124 (22) $[C_9H_{16}^+]$, 123 (13) $[C_9H_{15}^+]$, 111 (18) $[C_7^{13}CH_{14}^+]$, 97 (41) $[C_6^{13}CH_{12}^+]$, 96 (65) $[C_7H_{12}^+]$, 95 (48) $[C_7H_{11}^+]$, 82 (75) $[C_6H_{10}^+]$, 81 (100) $[C_6H_9^+]$

EA: berechnet C 81.64, H 13.65

gefunden C 81.46, H 13.37

5.5.6 Synthese von Triacont-30-en-1-ol (85)

(modifiziert nach^[176])



- Reaktionsschema 26 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden unter Stickstoffatmosphäre 425 mg (11,2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Nachdem das Gemisch mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt wurde, erfolgte die Zugabe einer Lösung aus 2,24 mmol ω -Alkenylsäure (**80a** 1042 mg, **80b** 1044 mg) in 15 ml absolutem Tetrahydrofuran. Diese wurde der Suspension langsam zugetropft, sodass das Tetrahydrofuran dabei mäßig siedete. Im Anschluss wurde die gräuliche Suspension für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung tropfenweise mit Wasser versetzt, um überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zu zersetzen. Das Gemisch wurde in 250 ml demineralisiertes Wasser überführt und mit halbkonzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht, wodurch das Aluminiumhydroxid gelöst wurde. Nachdem die Suspension 30 Minuten gerührt und der pH-Wert erneut überprüft wurde, wurde der weiße Feststoff auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit circa 20 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Die Rohprodukte wurden unter vermindertem Druck getrocknet.

Zuletzt wurden die ω -Alkenylalkohole **85a** und **85b** aus einer Mischung bestehend aus Petrolether und Essigsäureethylester umkristallisiert. Dazu wurde zunächst der Feststoff in Petrolether vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. In der Hitze wurde der Suspension so viel Essigsäureethylester zugefügt bis sich die ω -Alkenylalkohole vollständig lösten. Zur Kristallisation wurde die Lösungen über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag die weißen, kristallinen Feststoffe abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet wurden.

Ausbeuten: **85a** 848 mg (84%), **85b** 931 mg (92%)

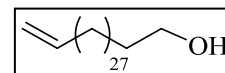
Hentriacont-30-en-1-ol (**85a**)*

Summenformel: C₃₁H₆₂O

Molare Masse: 450,82 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 83 - 84 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/MeOD, 298 K): δ (ppm) = 1.14 - 1.36 (m, 52 H, HOCH₂CH₂(CH₂)₂₆CH₂CHCH₂), 1.46 - 1.55 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.95 - 2.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.55 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.84 - 5.00 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.77 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/MeOD, 298 K): δ (ppm) = 25.59 (CH₂CH₂CH₂OH), 28.77, 28.98 (2× CH₂), 29.45, 29.30 (CH₂CH₂CH₂CH₂OH), 29.33, 29.45, 29.49, 29.52 (22× CH₂), 32.37 (CH₂CH₂OH), 33.65 (CH₂CH=CH₂), 62.37 (CH₂OH), 113.86 (CH₂CH=CH₂), 139.15 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3323 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1371 (w, CH₂), 1063 (m, C-O), 990 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 719 (m, CH₂), 644 (m)

EA: berechnet C 82.59, H 13.86

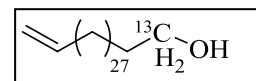
gefunden C 82.35, H 13.31

[1-¹³C₁]Hentriacont-30-en-1-ol (85b)*Summenformel: C₃₀¹³CH₆₂O

Molare Masse: 451,82 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 83 - 84 °C



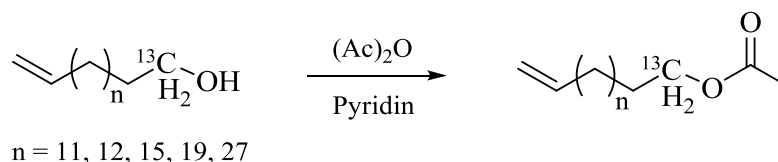
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.39 (m, 52 H, HO¹³CH₂CH₂(CH₂)₂₆CH₂CH=CH₂), 1.51 - 1.61 (m, 2 H, CH₂¹³CH₂OH), 1.99 - 2.07 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.63 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 140.90 Hz, 2 H, ¹³CH₂OH), 4.89 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.81 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.61 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.87 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.69 (CH₂CH₂¹³CH₂OH), 28.90, 29.12 (2× CH₂), 29.40 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₂CH₂CH₂¹³CH₂OH), 29.47, 29.57, 29.66 (22× CH₂), 32.68 (d, ¹J_{13C/C} = 37.42 Hz, CH₂¹³CH₂OH), 33.79 (CH₂CH=CH₂), 62.93 (¹³CH₂OH), 114.01 (CH₂CH=CH₂), 139.27 (CH₂CH=CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3320 (m, OH), 3077 (w, =CH₂), 2916 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1045 (m, ¹³C-O), 991 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 644 (m)

EA: berechnet C 82.63, H 13.83

gefunden C 82.28, H 13.42

5.5.7 Synthese der ω-Alkenylacetate mit den Kettenlängen C₁₅, C₁₆, C₁₉, C₂₃ & C₃₁(modifiziert nach^[224])**- Reaktionsschema 27 -**

In einem 25 ml Rundkolben wurden 2,17 ml des ω-Alkenylalkohols (**81a** 491 mg, **81b** 493 mg, **82a** 522 mg, **82b** 524 mg, **83a** 613 mg, **83b** 615 mg, **84a** 735 mg, **84b** 737 mg, **85a** 987

mg, **85b** 980 mg) in 12 ml Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung wurden der Lösung 1,23 ml (13,02 mmol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 3 Stunden auf 70 °C erhitzt.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in 60 ml demineralisiertes Wasser überführt und viermal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure (1 M), mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

Abschließend erfolgte die säulenchromatographische Reinigung der Rohprodukte an Kieselgel. Dazu wurde ein Laufmittelgemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester (18:1) verwendet. Zum Aufreinigen der langkettigen Produkte **85a** und **85b** wurde ebenfalls ein Laufmittelgemisch aus Petrolether und Essigsäureethylester genutzt. Das Verhältnis der Lösungsmittel betrug dabei jedoch 10:1.

Die Produkte wurden in Abhängigkeit der Kettenlänge als farblose Flüssigkeiten (**86a**, **86b**, **87a**, **87b**) oder weiße Feststoffe (**88a**, **88b**, **89a**, **89b**, **90a**, **90b**) erhalten.

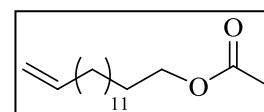
Ausbeuten: **86a** 530 mg (91%), **86b** 550 mg (94%), **87a** 582 mg (95%), **87b** 591 mg (96%),
88a 683 mg (97%), **88b** 644 mg (94%), **89a** 768 mg (93%), **89b** 795 mg (96%),
90a 920 mg (86%), **90b** 900 mg (84%)

Pentadec-14-enylacetat (**86a**)

Summenformel: C₁₇H₃₂O₂

Molare Masse: 268,43 g/mol

CAS: /



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 20 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.66 (m, 2 H, CH₃COOCH₂CH₂), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH₂), 4.05 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.90 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.58 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.93, 29.13 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.24 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.50, 29.54, 29.60 ($6\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 64.65 ($\text{CH}_3\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.27 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 171.23 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OOCH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 1742 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1465 (m, CH_2), 1364 (m, CH_2), 1232 (s, $\text{C}-\text{O}$), 1038 (s, $=\text{C}-\text{O}$), 993 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 909 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 722 (m, CH_2), 633 (m), 606 (m)

MS (EI): m/z (%) = 269 (1) [M^+], 208 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$], 180 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$], 166 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$], 152 (2) [$\text{C}_{11}\text{H}_{20}^+$], 138 (3) [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^+$], 124 (10) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (8) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 110 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{14}^+$], 109 (13) [$\text{C}_8\text{H}_{13}^+$], 96 (32) [$\text{C}_7\text{H}_{12}^+$], 95 (39) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 82 (44) [$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$], 81 (100) [C_6H_9^+]

EA: berechnet C 76.06, H 12.02

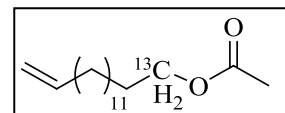
gefunden C 76.01, H 11.83

[1- $^{13}\text{C}_1$]Pentadec-14-enylacetat (86b)

Summenformel: $\text{C}_{16}^{13}\text{CH}_{32}\text{O}_2$

Molare Masse: 269,43 g/mol

CAS: /



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 20 H, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{10}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.57 - 1.67 (m, 2 H, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.05 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2$), 4.06 (dt, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, $^1\text{J}_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 146.63$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 5.82 (ddt, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.11$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.24$ Hz, $^3\text{J}_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.66$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.01 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 25.90 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.58 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 38.63$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.93, 29.14 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.25 (d, $^3\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.50, 29.54, 29.61 ($6\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.81 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 64.66 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 139.25 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 171.24 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}^{13}\text{CH}_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2922 (s, CH₂), 2853 (s, CH₂), 1742 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1464 (m, CH₂), 1364 (m, CH₂), 1233 (s, =C-O), 1030 (s, ¹³C-O), 993 (m, -HC=CH₂), 909 (m, -HC=CH₂), 721 (m, CH₂), 633 (m), 606 (m)

MS (ED): m/z (%) = 270 (1) [M⁺], 209 (1) [M⁺ - C₂H₄O₂], 181 (1) [M⁺ - C₂H₄O₂ - C₂H₄], 180 (1) [M⁺ - C₄H₈O₂], 166 (1) [M⁺ - C₅H₁₀O₂], 152 (3) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (3) [C₁₀H₁₈⁺], 125 (6) [C₈¹³CH₁₆⁺], 124 (8) [C₉H₁₆⁺], 123 (5) [C₉H₁₅⁺], 111 (6) [C₇¹³CH₁₄⁺], 110 (11) [C₈H₁₄⁺], 109 (10) [C₈H₁₃⁺], 97 (18) [C₆¹³CH₁₂⁺], 96 (34) [C₇H₁₂⁺], 95 (36) [C₇H₁₁⁺], 82 (63) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

EA: berechnet C 76.15, H 11.97

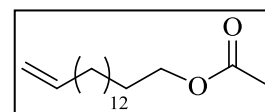
gefunden C 76.12, H 11.89

Hexadec-15-enylacetat (87a)

Summenformel: C₁₈H₃₄O₂

Molare Masse: 282,46 g/mol

CAS: 85359-73-5



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 22 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₁CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.66 (m, 2 H, CH₃COOCH₂CH₂), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH₂), 4.05 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 25.89 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.57 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.92, 29.13 (2× CH₂), 29.24 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.49, 29.54, 29.60, 29.62 (7× CH₂), 33.80 (CH₂CH=CH₂), 64.65 (CH₃COOCH₂), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 139.24 (CH₂CH=CH₂), 171.23 (CH₃COOCH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2922 (s, CH₂), 2852 (s, CH₂), 1742 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1465 (m, CH₂), 1364 (m, CH₂), 1234 (s, =C-O), 1038 (s, C-O), 993 (m, -HC=CH₂), 909 (m, -HC=CH₂), 721 (m, CH₂), 635 (m), 606 (m)

MS (ED): m/z (%) = 283 (1) [M^+], 222 (1) [$M^+ - C_2H_4O_2$], 194 (1) [$M^+ - C_2H_4O_2 - C_2H_4$], 180 (2) [$M^+ - C_5H_{10}O_2$], 166 (2) [$M^+ - C_6H_{12}O_2$], 152 (2) [$C_{11}H_{20}^+$], 151 (2) [$C_{11}H_{19}^+$], 138 (4) [$C_{10}H_{18}^+$], 137 (4) [$C_{10}H_{17}^+$], 124 (12) [$C_9H_{16}^+$], 110 (10) [$C_8H_{14}^+$], 109 (12) [$C_8H_{13}^+$], 96 (33) [$C_7H_{12}^+$], 95 (38) [$C_7H_{11}^+$], 82 (45) [$C_6H_{10}^+$], 81 (100) [$C_6H_9^+$]

EA: berechnet C 76.54, H 12.13

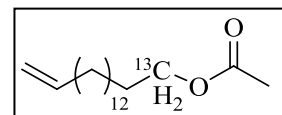
gefunden C 76.50, H 11.78

[1- $^{13}C_1$]Hexadec-15-enylacetat (87b)

Summenformel: $C_{17}^{13}CH_{34}O_2$

Molare Masse: 283,45 g/mol

CAS: /



1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.42 (m, 22 H, $CH_3COO^{13}CH_2CH_2(\underline{CH_2})_{11}CH_2CH=CH_2$), 1.57 - 1.67 (m, 2 H, $CH_3COO^{13}CH_2\underline{CH_2}$), 2.00 - 2.10 (m, 2 H, $\underline{CH_2}CH=CH_2$), 2.05 (s, 3H, $\underline{CH_3}COO^{13}CH_2$), 4.06 (dt, $^3J_{CH_2/CH_2} = 6.59$ Hz, $^1J_{^{13}CH_2/^{13}C} = 146.63$ Hz, 2 H, $CH_3COO^{13}\underline{CH_2}$), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $CH_2CH=\underline{CH_2}$), 5.82 (ddt, $^3J_{CH/CH_2[E]} = 16.97$ Hz, $^3J_{CH/CH_2[Z]} = 10.24$ Hz, $^3J_{CH/CH_2} = 6.73$ Hz, 1 H, $CH_2CH=\underline{CH_2}$)

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 21.00 ($\underline{CH_3}$), 25.89 ($CH_3COO^{13}CH_2CH_2\underline{CH_2}$), 28.58 (d, $^1J_{^{13}C/C} = 38.63$ Hz, $CH_3COO^{13}CH_2\underline{CH_2}$), 28.93, 29.14 ($2 \times \underline{CH_2}$), 29.25 (d, $^3J_{^{13}C/C} = 3.62$ Hz, $CH_3COO^{13}CH_2CH_2CH_2\underline{CH_2}$), 29.50, 29.55, 29.61, 29.63 ($7 \times \underline{CH_2}$), 33.81 ($\underline{CH_2}CH=CH_2$), 64.65 ($CH_3COO^{13}\underline{CH_2}$), 114.05 ($CH_2CH=\underline{CH_2}$), 139.29 ($CH_2\underline{CH}=CH_2$), 171.21 ($CH_3\underline{C}OOCH_2$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, = CH_2), 2922 (s, CH_2), 2853 (s, CH_2), 1742 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1465 (m, CH_2), 1365 (m, CH_2), 1234 (s, =C-O), 1030 (s, ^{13}C -O), 993 (m, -HC= CH_2), 909 (m, -HC= CH_2), 721 (m, CH_2), 633 (m), 606 (m)

MS (ED): m/z (%) = 284 (1) [M^+], 223 (1) [$M^+ - C_2H_4O_2$], 195 (1) [$M^+ - C_2H_4O_2 - C_2H_4$], 180 (1) [$M^+ - C_4^{13}CH_{10}O_2$], 166 (3) [$M^+ - C_5^{13}CH_{12}O_2$], 152 (1) [$C_{11}H_{20}^+$], 139 (4) [$C_9^{13}CH_{18}^+$], 138 (5) [$C_9^{13}CH_{17}^+$], 125 (9) [$C_8^{13}CH_{16}^+$], 124 (10) [$C_9H_{16}^+$], 123 (7) [$C_9H_{15}^+$], 111 (8) [$C_7^{13}CH_{14}^+$], 110 (13) [$C_8H_{14}^+$], 109 (12) [$C_8H_{13}^+$], 97 (25) [$C_6^{13}CH_{12}^+$], 96 (44) [$C_7H_{12}^+$], 95 (38) [$C_7H_{11}^+$], 82 (75) [$C_6H_{10}^+$], 81 (100) [$C_6H_9^+$]

EA: berechnet C 76.62, H 12.09

gefunden C 76.80, H 11.69

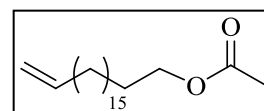
Nonadec-18-enylacetat (88a)

Summenformel: C₂₁H₄₀O₂

Molare Masse: 324,54 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 29 - 30 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.42 (m, 28 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH=CH₂), 1.58 - 1.66 (m, 2 H, CH₃COOCH₂CH₂), 2.00 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 4.06 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂), 4.90 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.97 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.01 (CH₃), 25.90 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.58 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.94, 29.15 (2× CH₂), 29.25 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.51, 29.56, 29.61, 29.67 (10× CH₂), 33.82 (CH₂CH=CH₂), 64.66 (CH₃COOCH₂), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 139.25 (CH₂CH=CH₂), 171.24 (CH₃COOCH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3078 (w, =CH₂), 2915 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1727 (s, C=O), 1642 (m, C=C), 1463 (m, CH₂), 1369 (m, CH₂), 1242 (s, =C-O), 1043 (s, C-O), 994 (m, -HC=CH₂), 910 (m, -HC=CH₂), 719 (m, CH₂), 646 (m), 608 (m)

MS (EI): m/z (%) = 324 (1) [M⁺], 264 (6) [M⁺ - C₂H₄O₂], 236 (1) [M⁺ - C₂H₄O₂ - C₂H₄], 222 (2) [M⁺ - C₃H₁₀O₂], 208 (4) [M⁺ - C₆H₁₂O₂], 194 (2) [M⁺ - C₇H₁₄O₂], 180 (2) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (3) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (3) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (10) [C₁₀H₁₈⁺], 137 (10) [C₁₀H₁₇⁺], 124 (17) [C₉H₁₆⁺], 110 (15) [C₈H₁₄⁺], 96 (46) [C₇H₁₂⁺], 82 (56) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

EA: berechnet C 77.72, H 12.42

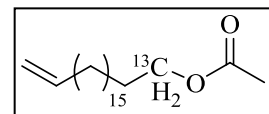
gefunden C 77.65, H 12.02

[1-¹³C₁]Nonadec-18-enylacetat (88b)Summenformel: C₂₀¹³CH₄₀O₂

Molare Masse: 325,53 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 29 - 30 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 28 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₄CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.67 (m, 2 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 2.00 - 2.10 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.06 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.04, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 25.90 (CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂), 28.58 (d, ¹J_{13C/C} = 38.63 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 28.94, 29.14 (2× CH₂), 29.25 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂CH₂), 29.50, 29.55, 29.60, 29.66 (10× CH₂), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 64.66 (CH₃COO¹³CH₂), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 139.25 (CH₂CH=CH₂), 171.23 (CH₃COO¹³CH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1728 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1367 (m, CH₂), 1240 (s, =C-O), 1030 (s, ¹³C-O), 993 (m, -HC=CH₂), 910 (m, -HC=CH₂), 718 (m, CH₂), 644 (m), 607 (m)

MS (ED): m/z (%) = 325 (1) [M⁺], 265 (4) [M⁺ - C₂H₄O₂], 237 (2) [M⁺ - C₂H₄O₂ - C₂H₄], 222 (2) [M⁺ - C₄¹³CH₁₀O₂], 208 (3) [M⁺ - C₅¹³CH₁₂O₂], 194 (1) [M⁺ - C₆¹³CH₁₄O₂], 181 (2) [C₁₂¹³CH₂₄⁺], 180 (2) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (3) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (7) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (13) [C₁₀H₁₈⁺], 125 (16) [C₈¹³CH₁₆⁺], 124 (16) [C₉H₁₆⁺], 110 (17) [C₈H₁₄⁺], 96 (53) [C₇H₁₂⁺], 82 (68) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

EA: berechnet C 77.79, H 12.39

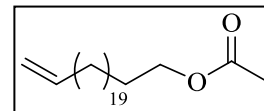
gefunden C 77.59, H 12.04

Tricos-22-enylacetat (89a)Summenformel: C₂₅H₄₈O₂

Molare Masse: 380,65 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 45 - 46 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.42 (m, 36 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH=CH₂), 1.58 - 1.66 (m, 2 H, CH₃COOCH₂CH₂), 2.00 - 2.09 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 4.06 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂), 4.91 - 5.03 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 17.11 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.24 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.66 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.01 (CH₃), 25.90 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.58 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.94, 29.15(2× CH₂), 29.25 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.51, 29.56, 29.61, 29.69 (14× CH₂), 33.82 (CH₂CH=CH₂), 64.67 (CH₃COOCH₂), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.26 (CH₂CH=CH₂), 171.25 (CH₃COOCH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1740 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1465 (m, CH₂), 1367 (m, CH₂), 1234 (s, =C-O), 1037 (s, C-O), 991 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 642 (m), 606 (m)

MS (EI): m/z (%) = 353 (1) [M⁺], 320 (12) [M⁺ - CH₄O], 292 (3) [M⁺ - C₂H₄O₂], 278 (4) [M⁺ - C₃H₆O₂], 264 (7) [M⁺ - C₄H₈O₂], 250 (2) [M⁺ - C₂H₄O₂ - C₃H₆], 236 (2) [C₁₇H₃₂⁺], 222 (3) [C₁₆H₃₀⁺], 208 (4) [C₁₅H₂₈⁺], 180 (4) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (4) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (4) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (14) [C₁₀H₁₈⁺], 124 (21) [C₉H₁₆⁺], 110 (17) [C₈H₁₄⁺], 96 (57) [C₇H₁₂⁺], 82 (54) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

EA: berechnet C 78.88, H 12.71

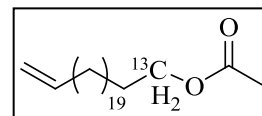
gefunden C 79.01, H 12.53

[1-¹³C₁]Tricos-22-enylacetat (89b)Summenformel: C₂₄¹³CH₄₈O₂

Molare Masse: 381,64 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 45 - 46 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.43 (m, 36 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₈CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.67 (m, 2 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 2.00 - 2.10 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.63 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 25.90 (CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂), 28.58 (d, ¹J_{13C/C} = 38.63 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 28.94, 29.15 (2× CH₂), 29.25 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂CH₂), 29.51, 29.56, 29.61, 29.63, 29.68 (14× CH₂), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 64.66 (CH₃COO¹³CH₂), 114.05 (CH₂CH=CH₂), 139.25 (CH₂CH=CH₂), 171.23 (CH₃COOCH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3076 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1732 (s, C=O), 1642 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1367 (m, CH₂), 1242 (s, =C-O), 1034 (s, ¹³C-O), 991 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 644 (m), 606 (m)

MS (ED): m/z (%) = 354 (1) [M⁺], 321 (5) [M⁺ - CH₄O], 293 (1) [M⁺ - C₂H₄O₂], 278 (1) [M⁺ - C₂¹³CH₆O₂], 264 (4) [M⁺ - C₃¹³CH₈O₂], 251 (3) [M⁺ - C₂H₄O₂ - C₃H₆], 236 (3) [C₁₇H₃₂⁺], 223 (1) [C₁₅¹³CH₃₀⁺], 222 (1) [C₁₆H₃₀⁺], 208 (3) [C₁₅H₂₈⁺], 194 (2) [C₁₃H₂₄⁺], 180 (3) [C₁₃H₂₄⁺], 166 (3) [C₁₂H₂₂⁺], 152 (7) [C₁₁H₂₀⁺], 138 (21) [C₁₀H₁₈⁺], 124 (26) [C₉H₁₆⁺], 110 (23) [C₈H₁₄⁺], 96 (72) [C₇H₁₂⁺], 82 (8) [C₆H₁₀⁺], 81 (100) [C₆H₉⁺]

EA: berechnet C 78.94, H 12.68

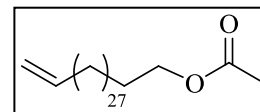
gefunden C 78.88, H 12.32

Hentriacont-30-enylacetat (90a)*Summenformel: C₃₃H₆₄O₂

Molare Masse: 492,86 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 67 - 68 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/MeOD 298 K): δ (ppm) = 1.18 - 1.41 (m, 52 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₂₆CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.68 (m, 2 H, CH₃COOCH₂CH₂), 2.01 - 2.08 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 4.06 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂), 4.90 - 5.04 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 5.82 (ddt, ³J_{CH/CH₂[E]} = 16.90 Hz, ³J_{CH/CH₂[Z]} = 10.31 Hz, ³J_{CH/CH₂} = 6.73 Hz, 1 H, CH₂CH=CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.01 (CH₃), 25.90 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.59 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.94, 29.15(2× CH₂), 29.25 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.50, 29.57, 29.62, 29.64, 29.70 (22× CH₂), 33.81 (CH₂CH=CH₂), 64.67 (CH₃COOCH₂), 114.06 (CH₂CH=CH₂), 139.26 (CH₂CH=CH₂), 171.24 (CH₃COOCH₂)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3077 (w, =CH₂), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1740 (s, C=O), 1641 (m, C=C), 1462 (m, CH₂), 1367 (m, CH₂), 1242 (s, C-O), 1043 (s, C-O), 993 (m, -HC=CH₂), 912 (m, -HC=CH₂), 720 (m, CH₂), 644 (m), 605 (m)

EA: berechnet C 80.42, H 13.09

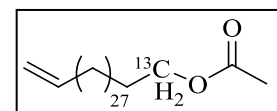
gefunden C 80.30, H 12.73

[1-¹³C₁]Hentriacont-30-enylacetat (90b)*Summenformel: C₃₂¹³CH₆₄O₂

Molare Masse: 493,85 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 67 - 68 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.19 - 1.43 (m, 52 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₂₆CH₂CH=CH₂), 1.57 - 1.67 (m, 2 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 2.01 - 2.10 (m, 2 H, CH₂CH=CH₂), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz,

$^1J_{^{13}\text{C}_2/^{13}\text{C}} = 146.06$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2$, 4.90 - 5.04 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.82 (ddt, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{E}]} = 17.04$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2[\text{Z}]} = 10.17$ Hz, $^3J_{\text{CH}/\text{CH}_2} = 6.44$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.01 (CH_3), 25.91

($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.59 (d, $^1J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 38.63$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.95, 29.16 ($2 \times \text{CH}_2$), 29.26 (d, $^3J_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.52, 29.57, 29.62, 29.70 ($23 \times \text{CH}_2$), 33.83 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 64.67 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2$), 114.06 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 139.27 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 171.24 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2$)

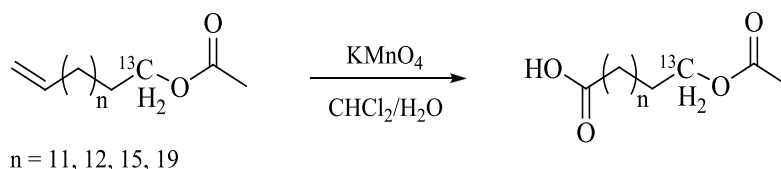
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3077 (w, $=\text{CH}_2$), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1738 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1641 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1462 (m, CH_2), 1367 (m, CH_2), 1242 (s, $=\text{C}-\text{O}$), 1036 (s, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 993 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 912 (m, $-\text{HC}=\text{CH}_2$), 720 (m, CH_2), 642 (m), 606 (m)

EA: berechnet C 80.46, H 13.06

gefunden C 79.95, H 12.62

5.5.8 Synthese der ω -Acetoxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C_{14} , C_{15} , C_{18} & C_{22}

(modifiziert nach^[226])



- Reaktionsschema 28 -

In einem 25 ml Rundkolben wurden 6,3 ml demineralisiertes Wasser vorgelegt, bevor dieses mit 0,75 ml konzentrierter Schwefelsäure und mit 0,15 ml konzentrierter Essigsäure angesäuert wurde. Danach wurde das Gemisch mit 20 mg des Phasentransferkatalysators Adogen 464 versetzt. Eine Lösung aus 1,12 mmol ω -Alkenylacetat (**86a** 301 mg, **86b** 302 mg, **87a** 316 mg, **87b** 318 mg, **88a** 363 mg, **88b** 365 mg, **89a** 426 mg, **89b** 426 mg) in 6,3 ml Dichlormethan wurde hergestellt und ebenfalls dem Rundkolben zugeführt. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren wurden der Mischung über einen Zeitraum von 3 Stunden portionsweise 530 mg (3,36 mmol) Kaliumpermanganat zugefügt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit

erfolgte die erneute Zugabe von 89 mg (0,56 mmol) Kaliumpermanganat. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung portionsweise mit 428 mg (4,12 mmol) festem Natriumhydrogensulfit versetzt. Dadurch wurde das überschüssige Kaliumpermanganat reduziert und die zweiphasige Lösung entfärbt. Nachfolgend wurde das Gemisch mit 50 ml demineralisiertem Wasser versetzt und viermal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nachdem die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert wurde, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zur Reinigung der Rohprodukte wurde eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Mit einem Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether (1:2) wurden die Produkte als weiße Feststoffe erhalten. Die Detektion der ω -Acetoxycarbonsäuren erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie.

Ausbeuten: **91a** 241 mg (80%), **91b** 226 mg (75%), **92a** 272 mg (86%), **92b** 283 mg (89%),
93a 302 mg (83%), **93b** 310 mg (85%), **94a** 367 mg (86%), **94b** 351 mg (82%)

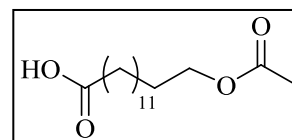
14-Acetoxytetradecansäure (91a)

Summenformel: C₁₆H₃₀O₄

Molare Masse: 286,41 g/mol

CAS: 1081794-40-2

Schmelztemperatur: 56 - 57 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.38 (m, 18 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂COOH), 1.58 - 1.68 (m, 4 H, CH₃COOCH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.06 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.01 (C_H₃), 24.66 (C_H₂CH₂COOH), 25.88 (CH₃COOCH₂CH₂C_H₂), 28.56 (CH₃COOCH₂C_H₂), 29.03 (C_H₂CH₂CH₂COOH), 29.21 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂C_H₂), 29.39, 29.48, 29.52, 29.55 (6× C_H₂), 34.00 (C_H₂COOH), 64.69 (CH₃COOC_H₂), 171.35 (CH₃C_O), 179.84 (C_OOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1726 (s, C=O_{Ester}), 1697 (s, C=O_{Säure}), 1464 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1373 (m, CH₂), 1248 (s, =C-O_{Ester}), 1038 (s, C-O_{Ester}), 937 (m, OH), 721 (m, CH₂)

MS (ED): m/z (%) = 286 (1) [M⁺], 226 (8) [M⁺ - C₂H₄O₂], 208 (5) [M⁺ - C₂H₄O₂ - H₂O], 179 (4) [C₁₃H₂₃⁺], 165 (10) [C₁₂H₂₁⁺], 151 (11) [C₁₁H₁₉⁺], 137 (10) [C₁₀H₁₇⁺], 111 (27) [C₈H₁₅⁺], 98 (76) [C₇H₁₄⁺], 83 (100) [C₆H₁₁⁺]

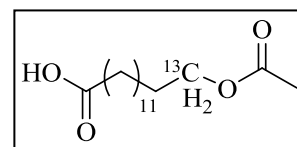
[14-¹³C₁]14-Acetoxytetradecansäure (91b)

Summenformel: C₁₅¹³CH₃₀O₄

Molare Masse: 287,40 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 56 - 57 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.23 - 1.40 (m, 18 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂COOH), 1.57 - 1.68 (m, 4 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.06 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.01 (CH₃), 24.66 (CH₂CH₂COOH), 25.88 (CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂), 28.57 (d, ¹J_{13C/C} = 37.42 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 29.03 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.23 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂CH₂), 29.39, 29.48, 29.52, 29.55 (6× CH₂), 33.98 (CH₂COOH), 64.69 (CH₃COO¹³CH₂), 171.35 (CH₃COO), 179.74 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1728 (s, C=O_{Ester}), 1697 (s, C=O_{Säure}), 1464 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1372 (m, CH₂), 1248 (s, =C-O_{Ester}), 1034 (s, ¹³C-O_{Ester}), 937 (m, OH), 721 (m, CH₂)

MS (ED): m/z (%) = 287 (1) [M⁺], 227 (10) [M⁺ - C₂H₄O₂], 209 (6) [M⁺ - C₂H₄O₂ - H₂O], 180 (3) [C₁₂¹³CH₂₃⁺], 166 (8) [C₁₁¹³CH₂₁⁺], 152 (8) [C₁₀¹³CH₁₉⁺], 138 (8) [C₉¹³CH₁₇⁺], 112 (30) [C₇¹³CH₁₅⁺], 98 (93) [C₇H₁₄⁺], 83 (100) [C₆H₁₁⁺]

EA: berechnet C 67.21, H 10.52

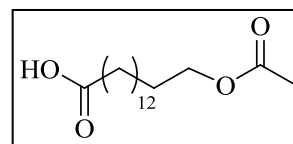
gefunden C 67.13, H 10.31

15-Acetoxypentadecansäure (92a)Summenformel: C₁₇H₃₂O₄

Molare Masse: 300,43 g/mol

CAS: 69186-31-8

Schmelztemperatur: 58 - 59 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.38 (m, 20 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂COOH), 1.57 - 1.67 (m, 4 H, CH₃COOCH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.05 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 24.65 (CH₂CH₂COOH), 25.88 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.56 (CH₃COOCH₂CH₂), 29.03 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.22 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.39, 29.48, 29.53, 29.57 (7× CH₂), 33.99 (CH₂COOH), 64.68 (CH₃COOCH₂), 171.35 (CH₃COO), 179.75 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1730 (s, C=O_{Ester}), 1694 (s, C=O_{Säure}), 1472 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1368 (m, CH₂), 1248 (s, =C-O_{Ester}), 1044 (s, C-O_{Ester}), 920 (m, OH), 718 (m, CH₂)

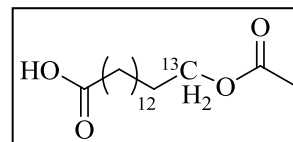
MS (ED): m/z (%) = 299 (3) [M⁺ - H], 283 (3) [M⁺ - OH], 240 (3) [M⁺ - C₂H₄O₂], 222 (6) [M⁺ - C₂H₄O₂ - H₂O], 193 (3) [C₁₄H₂₅⁺], 179 (5) [C₁₃H₂₃⁺], 165 (5) [C₁₂H₂₁⁺], 151 (9) [C₁₁H₁₉⁺], 137 (9) [C₁₀H₁₇⁺], 111 (31) [C₈H₁₅⁺], 98 (98) [C₇H₁₄⁺], 83 (100) [C₆H₁₁⁺]

[15-¹³C₁]15-Acetoxypentadecansäure (92b)Summenformel: C₁₆¹³CH₃₂O₄

Molare Masse: 301,43 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 58 - 59 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.40 (m, 20 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂COOH), 1.58 - 1.68 (m, 4 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.63 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.01 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.66 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 25.88 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.56 (d, $^1\text{J}_{13\text{C}/\text{C}} = 37.42$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.23 (d, $^3\text{J}_{13\text{C}/\text{C}} = 3.62$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.40, 29.49, 29.52, 29.54, 29.57 ($7 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 64.69 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 171.35 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}$), 179.78 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1730 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$), 1694 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}}$), 1472 (m, CH_2), 1431 (m, OH), 1369 (m, CH_2), 1248 (s, $^{13}\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}}$), 1038 (s, $=\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}}$), 926 (m, OH), 716 (m, CH_2)

MS (EI): m/z (%) = 300 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 283 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 241 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$], 223 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$], 194 (2) [$\text{C}_{13}^{13}\text{CH}_{25}^+$], 180 (4) [$\text{C}_{12}^{13}\text{CH}_{23}^+$], 166 (5) [$\text{C}_{11}^{13}\text{CH}_{21}^+$], 152 (6) [$\text{C}_{10}^{13}\text{CH}_{19}^+$], 112 (30) [$\text{C}_7^{13}\text{CH}_{15}^+$], 98 (93) [$\text{C}_7\text{H}_{14}^+$], 83 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$]

EA: berechnet C 68.07, H 10.70

gefunden C 67.81, H 10.48

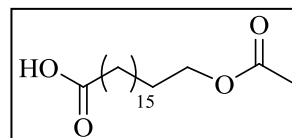
18-Acetoxyoctadecansäure (93a)

Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$

Molare Masse: 342,51 g/mol

CAS: 104967-10-4

Schmelztemperatur: 71 - 73 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.19 - 1.42 (m, 26 H, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.57 - 1.66 (m, 4 H, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.05 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOCH}$), 2.34 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 4.04 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\text{CH}_3\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 20.98 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 25.85 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.45 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.20 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.40, 29.47, 29.52, 29.59, 29.61 ($10 \times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 64.67 ($\text{CH}_3\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 171.32 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}$), 179.19 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1720 (s, C=O_{Ester}), 1703 (s, C=O_{Säure}), 1462 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1373 (m, CH₂), 1250 (s, =C-O_{Ester}), 1040 (s, C-O_{Ester}), 943 (m, OH), 720 (m, CH₂)

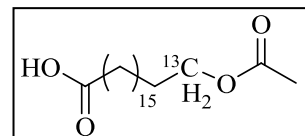
[18-¹³C₁]18-Acetoxyoctadecansäure (93b)

Summenformel: C₁₉¹³CH₃₈O₄

Molare Masse: 343,51 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 71 - 73 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.40 (m, 26 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₃CH₂CH₂COOH), 1.57 - 1.68 (m, 4 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.63 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.00 (CH₃), 24.66 (CH₂CH₂COOH), 25.89 (CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂), 28.57 (d, ¹J_{13C/C} = 38.63 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 29.04 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.24 (d, ³J_{13C/C} = 4.83 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂CH₂), 29.41, 29.50, 29.56, 29.61, 29.64 (10× CH₂), 33.99 (CH₂COOH), 64.69 (CH₃COO¹³CH₂), 171.34 (CH₃COO), 179.76 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1728 (s, C=O_{Ester}), 1793 (s, C=O_{Säure}), 1462 (m, CH₂), 1427 (m, OH), 1367 (m, CH₂), 1246 (s, =C-O_{Ester}), 1034 (s, ¹³C-O_{Ester}), 929 (m, OH), 720 (m, CH₂)

EA: berechnet C 70.22, H 11.15

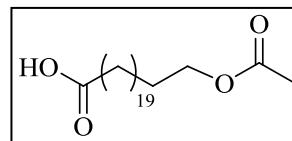
gefunden C 70.14, H 10.88

22-Acetoxydocosansäure (94a)Summenformel: C₂₄H₄₆O₄

Molare Masse: 398,62 g/mol

CAS: 102809-28-9

Schmelztemperatur: 80 - 82 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.40 (m, 34 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.58 - 1.66 (m, 4 H, CH₃COOCH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COOCH), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.76 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.05 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 20.90 (CH₃), 24.68 (CH₂CH₂COOH), 25.77 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.45 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.99 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.12 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.34, 29.38, 29.44, 29.50, 29.56 (14× CH₂), 34.04 (CH₂COOH), 64.57 (CH₃COOCH₂), 171.21 (CH₃C=O), 179.65 (C=O)

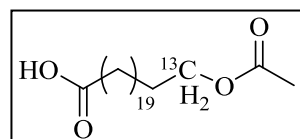
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2916 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1730 (s, C=O_{Ester}), 1703 (s, C=O_{Säure}), 1462 (m, CH₂), 1431 (m, OH), 1367 (m, CH₂), 1250 (s, =C-O_{Ester}), 1040 (s, C-O_{Ester}), 931 (m, OH), 720 (m, CH₂)

[22-¹³C₁]22-Acetoxydocosansäure (94b)Summenformel: C₂₃¹³CH₄₆O₄

Molare Masse: 399,61 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 80 - 82 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.40 (m, 34 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.57 - 1.68 (m, 4 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.05 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.06 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.63 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.01 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 24.67 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 25.89 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.57 (d, $^1J_{13\text{C}/\text{C}} = 38.63$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.04 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.25 (d, $^3J_{13\text{C}/\text{C}} = 4.83$ Hz, $\text{CH}_3\text{COO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.42, 29.51, 29.55, 29.57, 29.63, 29.67 ($14\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 33.97 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 64.69 ($\text{CH}_3\text{COO}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 171.34 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}$), 179.63 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

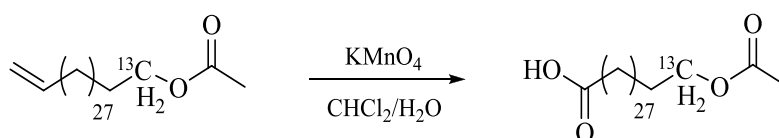
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1730 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Ester}}$), 1797 (s, $\text{C}=\text{O}_{\text{Säure}}$), 1462 (m, CH_2), 1429 (m, OH), 1371 (m, CH_2), 1252 (s, $=\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}}$), 1035 (s, $^{13}\text{C}-\text{O}_{\text{Ester}}$), 944 (m, OH), 720 (m, CH_2)

EA: berechnet C 72.38, H 11.60

gefunden C 72.00, H 11.23

5.5.9 Synthese von 30-Acetoxytriacontansäure (95)

(modifiziert nach^[226])



- Reaktionsschema 29 -

4,73 ml demineralisiertes Wasser wurden in einem 25 ml Rundkolben vorgelegt. Dieses wurde mit 0,56 ml konzentrierter Schwefelsäure und mit 0,11 ml konzentrierter Essigsäure angesäuert, bevor die Zugabe von 15 mg des Phasentransferkatalysators Adogen 464 folgte. Nachfolgend wurden 0,84 mmol ω -Alkenylacetat (**90a** 414 mg, **90b** 415 mg) in 4,73 ml Dichlormethan gelöst und ebenfalls dem Rundkolben zugeführt. Unter kräftigem Rühren wurden der Mischung über einen Zeitraum von 3 Stunden portionsweise 413 mg (2,52 mmol) Kaliumpermanganat zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit erfolgte die erneute Zugabe von 68 mg (0,42 mmol) Kaliumpermanganat. Danach wurde das Reaktionsgemisch für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung portionsweise mit 321 mg (3,09 mmol) festem Natriumhydrogensulfit versetzt. Dies diente dazu, das überschüssige Kaliumpermanganat zu reduzieren und die zweiphasige Lösung zu entfärben. Nachfolgend wurde das

Dichlormethan unter vermindertem Druck abdestilliert und die verbleibende wässrige Phase in 150 ml demineralisiertes Wasser überführt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 20 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Die Reinigung der Rohprodukte erfolgte durch eine Umkristallisation aus Essigsäureethylester und Petrolether. Hierzu wurde der Feststoff zuerst mit Petrolether versetzt und erhitzt. In der Hitze wurde so viel Essigsäureethylester zugeben, bis sich das ω -Alkenylacetat (**95a**, **95b**) vollständig löste. Zur Kristallisation wurde die Lösung im Kühlschrank aufbewahrt, bevor am nächsten Tag die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit circa 5 ml gekühltem Petrolether gewaschen wurden. Die weißen kristallinen Feststoffe **95a** und **95b** wurden unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeuten: **95a** 352 mg (82%), **95b** 348 mg (81%)

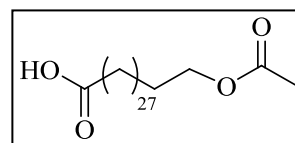
30-Acetoxytriacontansäure (**95a**)*

Summenformel: C₃₂H₆₂O₄

Molare Masse: 510,83 g/mol

CAS: 1416052-06-6

Schmelztemperatur: 95 - 96 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃/MeOD, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.38 (m, 50 H, CH₃COOCH₂CH₂(CH₂)₂₅CH₂CH₂COOH), 1.56 - 1.65 (m, 4 H, CH₃COOCH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.04 (s, 3H, CH₃COOCH), 2.30 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.04 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₃COOCH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/MeOD, 298 K): δ (ppm) = 20.63 (CH₃), 24.72 (CH₂CH₂COOH), 25.63 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂), 28.27 (CH₃COOCH₂CH₂), 28.93 (CH₂CH₂CH₂COOH), 28.99 (CH₃COOCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.06, 29.25, 29.29, 29.37, 29.43 (22× CH₂), 34.02 (CH₂COOH), 64.68 (CH₃COOCH₂), 171.80 (CH₃COO), 176.81 (COOH)

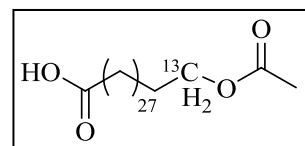
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH₂), 2849 (s, CH₂), 1740 (s, C=O_{Ester}), 1693 (s, C=O_{Säure}), 1472 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1369 (m, CH₂), 1234 (s, C-O_{Ester}), 1044 (s, C-O_{Ester}), 919 (m, OH), 716 (m, CH₂)

[30-¹³C₁]30-Acetoxytriacontansäure (95b)*Summenformel: C₃₁¹³CH₆₂O₄

Molare Masse: 511,82 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 94 - 95 °C



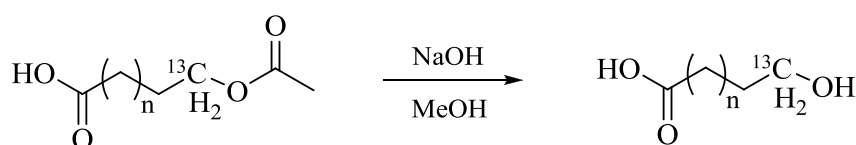
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.39 (m, 34 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.55 - 1.66 (m, 4 H, CH₃COO¹³CH₂CH₂, CH₂CH₂COOH), 2.03 (s, 3H, CH₃COO¹³CH₂), 2.31 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 4.04 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 146.06 Hz, 2 H, CH₃COO¹³CH₂)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃/MEOD, 298 K): δ (ppm) = 20.94 (CH₃), 24.75 (CH₂CH₂COOH), 25.85 (CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂), 28.52 (d, ¹J_{13C/C} = 37.42 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂), 29.06 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.21 (d, ³J_{13C/C} = 3.62 Hz, CH₃COO¹³CH₂CH₂CH₂CH₂), 29.41, 29.47, 29.52, 29.55, 29.65 (22× CH₂), 33.91 (CH₂COOH), 64.72 (CH₃COO¹³CH₂), 171.47 (CH₃COO), 177.92 (COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3300 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1732 (s, C=O_{Ester}), 1697 (s, C=O_{Säure}), 1462 (m, CH₂), 1429 (m, OH), 1370 (m, CH₂), 1244 (s, =C-O_{Ester}), 1034 (s, ¹³C-O_{Ester}), 949 (m, OH), 720 (m, CH₂)

EA: berechnet C 75.29, H 12.21

gefunden C 74.84, H 11.89

5.5.10 Synthese der ω-Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₅, C₁₆, C₁₉, C₂₃ &**C₃₁**(modifiziert nach^[229])

n = 11, 12, 15, 19, 27

- Reaktionsschema 30 -

In einem 100 ml Rundkolben wurden 0,41 mmol der ω -Acetoxycarbonsäure (**91a** 117 mg, **91b** 118 mg, **92b** 124 mg, **93a** 140 mg, **93b** 141 mg, **94a** 163 mg, **94b** 164 mg, **95b** 210 mg) vorgelegt und mit einer Lösung aus 4,5 g Natriumhydroxid in 100 ml Methanol versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Falle des Eduktes **95b** wurde die Menge des Natriumhydroxids auf 7,5 g in 100 ml Methanol erhöht und die Reaktionszeit auf 7 Tage verlängert. Der Verlauf der Reaktion wurde für alle Verbindungen mittels Protonen-Kernresonanzspektroskopie kontrolliert. Die vollständige Umsetzung der Edukte konnte am Fehlen des für die Acetoxy-Gruppe charakteristischen Peaks bei 2,05 ppm erkannt werden.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in 200 ml demineralisiertes Wasser eingerührt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Suspension wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachfolgend wurde der pH-Wert überprüft und das Gemisch gegebenenfalls erneut mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit 50 ml demineralisiertem Wasser gewaschen und über Nacht unter vermindertem Druck getrocknet.

Abschließend erfolgte die Reinigung der Rohprodukte durch Umkristallisation. Hierzu wurde der Feststoff in einen Rundkolben überführt, mit Essigsäureethylester versetzt und heiß über eine G3-Fritte filtriert. Dafür wurde eine größere Lösungsmittelmenge verwendet als eigentlich zur Umkristallisation nötig gewesen wäre, um das Auskristallisieren der Substanz in der Fritte zu vermeiden. Der Kolben und die Fritte wurden zum Vermeiden von Substanzverlusten zweimal mit ungefähr 5 ml heißem Essigsäureethylester gespült, bevor das Filtrat unter vermindertem Druck auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingengt wurde. Danach erfolgte die Umkristallisation der Produkte aus Essigsäureethylester und Petrolether.

Zur Kristallisation wurde die Lösung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle wurden am nächsten Tag abfiltriert und mit circa 3 ml gekühltem Petrolether gewaschen. Zuletzt wurden die ω -Hydroxycarbonsäuren unter vermindertem Druck getrocknet und als weiße, kristalline Feststoffe erhalten.

Auf eine Auflistung der spektroskopischen Daten der unmarkierten ω -Hydroxycarbonsäuren **43a**, **49a** und **60a** wurde im Nachfolgenden verzichtet, da diese bereits in den Kapiteln 5.4.8 und 5.4.9 dargestellt wurden (siehe S. 233, S. 237).

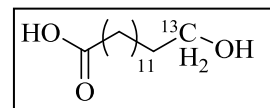
Ausbeuten: **43a** 85 mg (85%), **49a** 110 mg (89%), **60a** 137 mg (94%), **96b** 90 mg (89%), **97b** 96 mg (90%), **98b** 115 mg (93%), **99b** 133 mg (91%), **100b** 119 mg (62%)

[14-¹³C₁]14-Hydroxytetradecansäure (96b)Summenformel: C₁₃¹³CH₂₈O₃

Molare Masse: 245,36 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 91 - 92 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.39 (m, 18 H, HO¹³CH₂CH₂(CH₂)₉CH₂CH₂COOH), 1.50 - 1.67 (m, 4 H, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂¹³OH), 2.33 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.63 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 140.90 Hz, 2 H, CH₂¹³OH)

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 24.68 (CH₂CH₂COOH), 25.69 (CH₂CH₂¹³CH₂OH), 28.99 (CH₂CH₂CH₂COOH), 29.14, 29.32, 29.36, 29.44, 29.47 (7× CH₂), 32.71 (d, ¹J_{13C/C} = 36.22 Hz, CH₂¹³CH₂OH), 33.88 (CH₂COOH), 63.08 (¹³CH₂OH), 178.88 (CH₂COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1682 (m, C=O), 1470 (s, CH₂), 1410 (w, OH), 1306 (m, CH₂), 1020 (m, ¹³C-O), 718 (m, CH₂), 529 (w)

EA: berechnet C 68.94, H 11.50

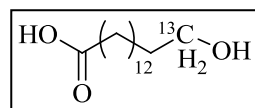
gefunden C 68.91, H 11.08

[15-¹³C₁]15-Hydroxypentadecansäure (97b)Summenformel: C₁₄¹³CH₃₀O₃

Molare Masse: 259,39 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 93 - 94 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 - 1.41 (m, 20 H, HO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₀CH₂CH₂COOH), 1.52 - 1.68 (m, 4 H, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂¹³OH), 2.35 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.73 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.65 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 140.90 Hz, 2 H, CH₂¹³OH)

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 25.68 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 29.00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 29.15, 29.33, 29.38, 29.45, 29.48, 29.51, 29.52 ($8\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.71 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 36.22$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.88 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 63.08 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 178.85 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1697 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1470 (s, CH_2), 1406 (w, OH), 1309 (m, CH_2), 1053 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 718 (m, CH_2), 534 (w)

EA: berechnet C 69.84, H 11.66

gefunden C 69.64, H 11.25

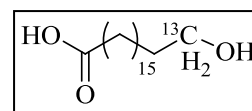
[$^{18-^{13}\text{C}}_1$]18-Hydroxyoctadecansäure (98b)

Summenformel: $\text{C}_{17}^{13}\text{H}_{36}\text{O}_3$

Molare Masse: 301,47 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 97 - 99 °C



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.40 (m, 26 H, $\text{HO}^{13}\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.53 - 1.68 (m, 4 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{OH}$), 2.35 (t, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 7.45$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 3.65 (dt, $^3\text{J}_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, $^1\text{J}_{^{13}\text{CH}_2/^{13}\text{C}} = 141.48$ Hz, 2 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{OH}$)

^{13}C -NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 27.11 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 30.31 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 30.52, 30.66, 30.72, 30.76, 30.82, 30.87 ($11\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 34.27 (d, $^1\text{J}_{^{13}\text{C}/\text{C}} = 38.63$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 34.44 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 62.72 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 174.66 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3500 - 2500 (m, OH), 2914 (s, CH_2), 2849 (s, CH_2), 1705 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1470 (s, CH_2), 1412 (w, OH), 1294 (m, CH_2), 1042 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 718 (m, CH_2), 528 (w)

EA: berechnet C 72.04, H 12.04

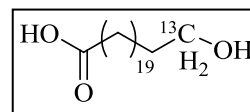
gefunden C 71.60, H 11.80

[22-¹³C₁]22-Hydroxydocosansäure (99b)Summenformel: C₂₁¹³CH₄₄O₃

Molare Masse: 357,58 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 107 - 108 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.41 (m, 34 H, HO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.53 - 1.68 (m, 4 H, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂¹³OH), 2.36 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.65 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 140.90 Hz, 2 H, CH₂¹³OH)

¹³C-NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 26.04 (CH₂CH₂COOH), 27.11 (CH₂CH₂¹³CH₂OH), 30.31 (CH₂CH₂CH₂COOH), 30.52, 30.67, 30.72, 30.77, 30.82, 30.87 (15 × CH₂), 34.27 (d, ¹J_{13C/C} = 38.63 Hz, CH₂¹³CH₂OH), 34.44 (CH₂COOH), 62.72 (¹³CH₂OH), 174.66 (CH₂COOH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH₂), 2847 (s, CH₂), 1697 (m, C=O), 1471 (s, CH₂), 1411 (w, OH), 1298 (m, CH₂), 1041 (m, ¹³C-O), 717 (m, CH₂), 533 (w)

EA: berechnet C 74.17, H 12.40

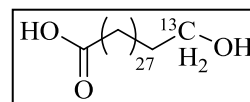
gefunden C 73.60, H 12.08

[30-¹³C₁]30-Hydroxytriacontansäure (100b)*Summenformel: C₂₉¹³CH₆₀O₃

Molare Masse: 469,79 g/mol

CAS: /

Schmelztemperatur: 105 - 108 °C



¹H-NMR (500 MHz, DMSO, 373 K): δ (ppm) = 1.20 - 1.35 (m, 34 H, HO¹³CH₂CH₂(CH₂)₁₇CH₂CH₂COOH), 1.39 - 1.57 (m, 4 H, CH₂CH₂COOH, CH₂CH₂¹³OH), 2.19 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.40 (dt, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.30 Hz, ¹J_{13CH₂/13C} = 138,04 Hz, 2 H, CH₂¹³OH)

^{13}C -NMR (151 MHz, THF, 298 K): δ (ppm) = 24.13 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 27.11 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 28.17 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 28.28, 28.53, 28.65 ($23\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 32.17 (d, $^1\text{J}_{13\text{C}/\text{C}} = 37.42$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2^{13}\text{CH}_2\text{OH}$), 33.37 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 60.47 ($^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$), 173.74 ($\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3500 - 2500 (m, OH), 2913 (s, CH_2), 2847 (s, CH_2), 1703 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1472 (s, CH_2), 1411 (w, OH), 1274 (m, CH_2), 1037 (m, $^{13}\text{C}-\text{O}$), 716 (m, CH_2), 532 (w)

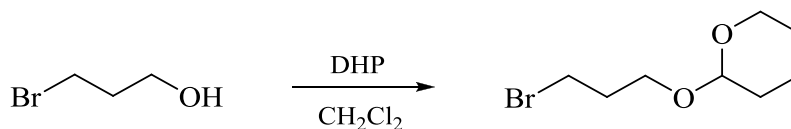
EA: berechnet C 76.91, H 12.87

gefunden C 76.40, H 12.48

5.6 Andere Synthesestrategien

5.6.1 Synthese von 2-(3-Bromopropoxy)tetrahydropyran (45)

(modifiziert nach^[247])



- Reaktionsschema 31 -

In einem 50 ml Rundkolben wurden 1,2 g (8,63 mmol) 3-Bromopropanol vorgelegt und in 16 ml Dichlormethan gelöst. Unter Eiskühlung wurden der Lösung 3 mg *para*-Toluensulfonsäure zugefügt und 908 mg (10,79 mmol) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran hinzugetropft. Danach wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 Stunden gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch mit 50 ml demineralisiertem Wasser versetzt und dreimal mit je 60 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, demineralisiertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt.

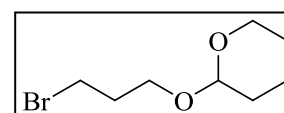
Abschließend erfolgte die Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Mit einem Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether (1:10) wurden Verunreinigungen abgetrennt und das 2-(3-Bromopropoxy)tetrahydropyran als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Detektion des Produktes erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie zur Säulenchromatographie.

Ausbeute: 1,675 g (87%)

Summenformel: C₈H₁₅BrO₂

Molare Masse: 223,11 g/mol

CAS: 33821-94-2



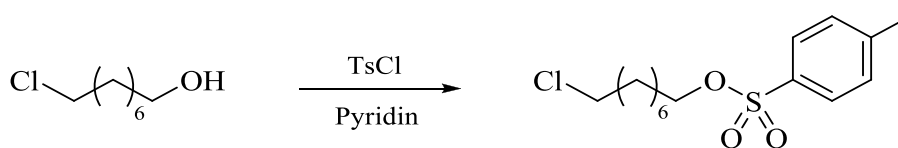
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.48 - 1.81 (m, 6 H, ClCH₂CH₂CH₂O*THP*), 2.13 (p, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.16 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂), 3.48 - 3.58 (m, 4 H, CH₂Br, CH₂OCHCH₂), 3.82 - 3.9 (m, 2 H, CH₂OH), 4.60 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 3.44 Hz, 1 H, CH₂OCH₂)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 19.46 (THP $\underline{\text{C}}$ -4), 25.38 (THP $\underline{\text{C}}$ -5), 30.56, 30.68, 32.87 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$), 62.24 (THP $\underline{\text{C}}$ -6), 64.85 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OTHP}$), 98.87 (THP $\underline{\text{C}}$ -2)

MS (EI): m/z (%) = 223 (53), 221 (53) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 209 (4), 207 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2$], 143 (8) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 123 (6), 121 (6) [$\text{M}^+ - \text{OTHP}$], 85 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$]

5.6.2 Synthese von 8-Chlor-(4-methylbensulfonat)octanol (62)

(modifiziert nach^[178])



- Reaktionsschema 32 -

In einem 25 ml Schlenkgefäß wurden 3g (18,22 mmol) 8-Chloroctan-1-ol vorgelegt und in 7 ml Pyridin gelöst. Die Lösung wurde mittels Kryostat auf eine Temperatur zwischen 0 °C und 5 °C gebracht. Anschließend erfolgte die portionsweise Zugabe von 4,52 g (23,69 mmol) *para*-Toluensulfonsäurechlorid über einen Zeitraum von 30 Minuten. Die Reaktionsmischung wurde unter fortlaufender Kühlung für 4 Stunden gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Gemisch in 50 ml demineralisiertes Wasser überführt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verdünnter Salzsäure (1 M), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde.

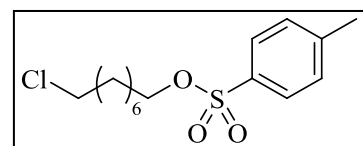
Das Rohprodukt wurde als farbloses Öl erhalten, welches ohne weitere Reinigungsschritte verwendet wurde.

Ausbeuten: 5,635 g (97%)

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClO}_3\text{S}$

Molare Masse: 318,86 g/mol

CAS: 86266-22-0



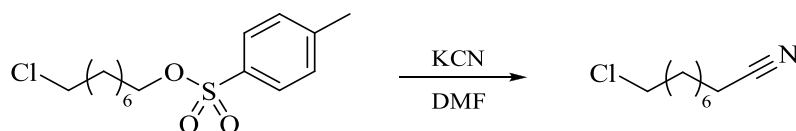
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 - 1.34 (m, 6 H, $\text{TsOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.35 - 1.42 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.60 - 1.68 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 1.70 - 1.78 (m, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.45 (s, 3 H, $\underline{\text{CH}_3}$), 3.52 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.87$ Hz, 2 H, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{Cl}$), 4.02 (t, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 6.59$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 7.35 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.02$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$), 7.79 (d, $^3J_{\text{CH}_2/\text{CH}_2} = 8.02$ Hz, 2 H, $\underline{\text{CH}}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 21.61 ($\underline{\text{CH}_3}$), 25.19 ($\underline{\text{CH}_2}$), 26.64 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 28.57, 28.69 ($2 \times \underline{\text{CH}_2}$), 28.71 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{OTs}$), 32.46 ($\underline{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{Cl}$), 45.05 ($\underline{\text{CH}_2}\text{Cl}$), 70.55 ($\underline{\text{CH}_2}\text{OTs}$), 127.83, 129.77, 133.13, 144.6 ($\underline{\text{C}_6\text{H}_4}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3066 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2929 (m, CH_2), 2856 (m, CH_2), 1597 (w, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1464 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1356 (s, SO_2), 1175 (s, SO_2), 947 (s), 812 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 723 (w, CH_2), 661 (m), 646 (m, C-Cl), 554 (s)

5.6.3 Synthese von 9-Chlornonannitril (63a)

(modifiziert nach^[248])



- Reaktionsschema 33 -

3 g (9,41 mmol) 8-Chlor-(4-methylbenzensulfonat)octanol wurden in einen 50 ml Rundkolben eingewogen, in 30 ml Dimethylformamid gelöst und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Danach wurden der Lösung über einen Zeitraum von 30 Minuten portionsweise 674 mg (10,35 mmol) Kaliumcyanid zugefügt. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 3 Tage gerührt. Mittels gaschromatographischer Untersuchungen konnte nach Ablauf der Zeit nachgewiesen werden, dass das Edukt noch nicht vollständig umgesetzt vorlag. Die Reaktionslösung wurde daher erneut mit 122 mg (1,88 mmol) Kaliumcyanid versetzt und für 3 weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 50 ml demineralisiertem Wasser versetzt und dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit demineralisiertem Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen,

bevor sie über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert.

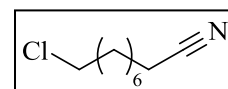
Abschließend wurde das ölige Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zum Trennen des Produktes von Eduktresten und dem als Nebenprodukt entstandenen Dinitril wurde ein Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether (1:1) verwendet. Die Detektion des 9-Chlornonannitril erfolgte mittels begleitender Dünnschichtchromatographie. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1,209 g (74%)

Summenformel: C₉H₁₆ClN

Molare Masse: 173,68 g/mol

CAS: 90436-09-2



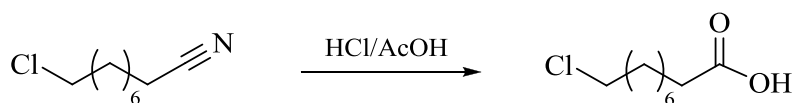
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.30 - 1.38 (m, 4 H, ClCH₂CH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂CH₂CN), 1.40 - 1.51 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂Cl, CH₂CH₂CH₂CN), 1.62 - 1.70 (m, 2 H, CH₂CH₂CN), 1.73 - 1.81 (m, 2 H, CH₂CH₂Cl), 2.34 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂CN), 3.53 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂Cl)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 17.08 (CH₂CN), 25.25 (CH₂CH₂CN), 26.65 (CH₂CH₂CH₂Cl), 28.49, 28.51, 28.56 (3 × CH₂), 32.44 (CH₂CH₂Cl), 45.01 (CH₂Cl), 119.75 (CH₂CN)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2930 (s, CH₂), 2857 (m, CH₂), 2245 (w, C≡N), 1462 (m, CH₂), 1427 (m, CH₂), 1308 (w), 1177 (m), 723 (s, CH₂), 648 (m, C-Cl)

5.6.4 Synthese von 9-Chlornonansäure (64a)

(modifiziert nach^[249])



- Reaktionsschema 34 -

In einen 25 ml Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 1 g (5,76 mmol) 9-Chlornonannitril eingewogen und in 10 ml konzentrierter Essigsäure gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 6 ml konzentrierter Salzsäure. Die Reaktionslösung wurde für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie in 50 ml demineralisiertes Wasser überführt und dreimal mit je 40 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurden. Nachfolgend wurde das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Zuletzt wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Mit einem Laufmittelgemisch aus Essigsäureethylester und Petrolether (1:4) wurde die 9-Chlornonansäure als farbloser Feststoff erhalten.

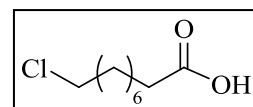
Ausbeute: 1,009 g (91%)

Summenformel: C₉H₁₇ClO₂

Molare Masse: 192,68 g/mol

CAS: 1120-10-1

Schmelztemperatur: 26 - 27 °C



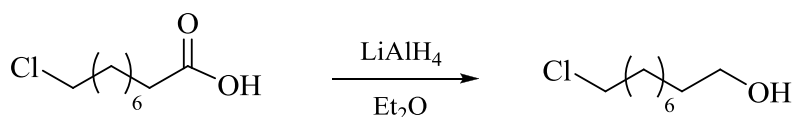
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.28 - 1.38 (m, 6 H, ClCH₂CH₂CH₂(CH₂)₃CH₂CH₂COOH), 1.43 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.02 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂Cl), 1.64 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.30 Hz, 2 H, CH₂CH₂COOH), 1.77 (q, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.16 Hz, 2 H, CH₂CH₂CH₂Cl), 2.36 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 7.45 Hz, 2 H, CH₂COOH), 3.54 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.87 Hz, 2 H, CH₂Cl)

^{13}C -NMR (126 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 24.56 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 26.76 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 28.63, 28.88 ($2\times \underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.03 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 32.55 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 34.00 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$), 45.10 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$), 180.19 ($\underline{\text{C}}\text{OOH}$)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 - 2500 (m, OH), 2927 (s, CH_2), 2855 (s, CH_2), 1703 (s, C=O), 1462 (m, CH_2), 1412 (m, OH), 1286 (m, CH_2), 932 (m, OH), 723 (m, CH_2), 650 (m, C-Cl)

5.6.5 Synthese von 9-Chlornonan-1-ol (65a)

(modifiziert nach^[250])



- Reaktionsschema 35 -

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden 591 mg (15,57 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt, in 40 ml absolutem Diethylether suspendiert und mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 1,2 g (6,23 mmol) 9-Chlornonansäure in 10 ml Diethylether dem Gemisch zugetropft, sodass der Ether mäßig siedete. Die Reaktionsmischung wurde für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dem Gemisch wurde tropfenweise Wasser hinzugegeben, bis das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vollständig zersetzt war. Dabei veränderte sich die Farbe von grau zu weiß. Danach wurde das Gemisch in 40 ml demineralisiertes Wasser überführt und mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert, um die anorganischen Salze zu lösen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bevor sie über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert wurden. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedunstet.

Abschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Mit einem Laufmittelgemisch aus Diethylether und Petrolether (2:1) wurde das Produkt dabei als farbloser Feststoff erhalten.

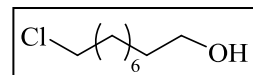
Ausbeute: 957 mg (86%)

Summenformel: C₉H₁₉Cl O

Molare Masse: 178,70 g/mol

CAS: 51308-99-7

Schmelztemperatur: 24 - 25 °C



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.28 - 1.39 (m, 8 H, ClCH₂CH₂CH₂(CH₂)₄CH₂CH₂OH), 1.39 - 1.47 (m, 2 H, CH₂CH₂CH₂Cl), 1.53 - 1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 1.73 - 1.81 (m, 2 H, CH₂CH₂Cl), 3.53 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂Cl), 3.64 (t, ³J_{CH₂/CH₂} = 6.59 Hz, 2 H, CH₂OH)

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 25.66 (CH₂CH₂CH₂OH), 26.81 (CH₂CH₂CH₂Cl), 28.77, 29.27, 29.37 (3× CH₂), 32.58, 32.70 (CH₂CH₂OH, CH₂CH₂Cl), 45.15 (CH₂Cl), 62.98 (CH₂OH)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354 (m, OH), 2920 (s, CH₂), 2850 (s, CH₂), 1464 (m, CH₂), 1361 (w, CH₂), 1051 (m, C-O), 1015 (m), 720 (s, CH₂), 646 (m, C-Cl), 606 (m)

5.7 Inkubationsexperiment

5.7.1 Inkubation der Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C₁₂, C₁₈, C₂₂ & C₃₀

(modifiziert nach^[251])

Bodenprobe

Die Entnahme der Bodenprobe erfolgte aus einem schilfbewachsenen Feuchtgebiet an der Elbe im Kreis Gallin (Tideelbe-Transpekt). Dort umfasste der Bodenbedeckungsgrad 100%. Am Entnahmeort betrug die geographische Lage 12°75' nördliche Breite und 51°83' südliche Breite. Der Standort lag 107 m über dem Meeresspiegel. Die Probennahme erfolgte Ende Oktober 2016 aus einer Bodentiefe zwischen 0 cm und 10 cm. Verschiedene Auenvegetationen bedeckten die Fläche des Feuchtgebietes. Insbesondere *Phalaris arundinacea* dominierte die Vegetation mit einem Anteil von circa 88%. Die durchschnittliche Jahrestemperatur wurde mit 8°C gemessen. Der mittlere Niederschlag umfasste 841 mm. Hinzukommend wurden einige weitere grundlegende Bodeneigenschaften ermittelt. Beispielsweise wurde die Bodenart bestimmt und der Kategorie Schlufflehm zugeordnet. Der gemessene pH-Wert lag bei 5,05. Der Kohlenstoffgehalt der organischen Bodensubstanz betrug 4,9%. Für den Stickstoffgehalt ergab sich ein Wert von 0,46% und der Calciumcarbonatgehalt umfasste weniger als 0,8%. Schwefel war in Mengen von 1430 mg/kg im Boden enthalten. Die gesammelten Bodenproben wurden, ausgenommen der Proben zur Bestimmung der Trockenmasse, bis zur Verwendung bei circa -18°C in einer Gefriertruhe gelagert. Für die Bodenfeuchte wurde ein Wassergehalt von durchschnittlich 75% ermittelt.

Verwendete Dicarbonsäuren und Probenanzahl

Insgesamt wurden 6 unterschiedliche Dicarbonsäuren für das Inkubationsexperiment verwendet. Hierbei handelte es sich um die ¹³C-markierten Carbonsäuren [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**), [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**), [1,22-¹³C₂]Docosandisäure (**23b**) und [1,30-¹³C₂]Triacontandisäure (**39b**). Demnach befand sich die Markierung jeweils an den beiden Carboxygruppen der Disäuren. Als Referenzsubstanzen mit natürlicher Isotopenzusammensetzung wurden unmarkierte Dodecandisäure (**3a**) und unmarkierte Octadecandisäure (**21a**) verwendet.

Insgesamt wurden die Dicarbonsäuren über eine Dauer von 40 Tagen bei 10 °C inkubiert. Für die Phospholipid-Analysen wurden Proben an Tag 3, 10 und 40 entnommen.

Da für jede der 6 Säuren und jeden Entnahmezeitpunkt 4 Replikate erstellt wurden, ergab sich eine Gesamtprobenanzahl von 72 Mikrokosmen. Die Gasproben für die Bestimmung des $^{13}\text{CO}_2$ -Gehaltes wurden von den Proben, die bis Tag 40 inkubiert wurden, entnommen.

Die Einwaage der Substanzen erfolgte zunächst in 1,5 ml Eppendorfgefäße. Pro Säure wurden jeweils 50 μmol (**3a** 0,2303 mg; **3b** 0,2323 mg; **21a** 0,3145 mg; **21b** 0,3165 mg; **23b** 0,3726 mg; **39b** 0,4848 mg) in 12 Gefäße (3 Entnahmezeitpunkte, 4 Replikate) eingewogen. Anschließend wurde jede Probe mit 100 mg Quarzsand und 2 Edelstahlkugeln versetzt. Nachdem die Gefäße verschlossen waren, wurde die Mischung mit einem Tischhomogenisator für Eppendorfgefäße homogenisiert.

Präinkubation des Bodens

Nachdem die Bodenprobe der Gefriertruhe entnommen wurde und Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie durch ein Sieb mit der Maschenweite 2 mm gesiebt. Anschließend wurde der Boden in einem Kühlschrank bei einer Temperatur von 10 °C inkubiert, um eine Anpassung der Mikroorganismen bezüglich ihrer Menge und Aktivität an die Bedingungen sicherzustellen. Diese Präinkubationsphase wurde nach 2 Wochen beendet.

Herstellung der Mikrokosmen

Zunächst erfolgte die Herstellung der Mikrokosmen unter Verwendung von 50 ml Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen. Diese wurden am Kegelboden mit jeweils 6 Löchern, deren Durchmesser ungefähr einen Millimeter betrug, versehen. Anschließend wurden, die bei der Bohrung entstandenen Polypropylenreste mittels Druckluft aus dem Innenraum des Röhrchens entfernt. Durch die Löcher wurde die ausreichende Belüftung des Bodens von unten und das Abfließen von Sickerwasser ermöglicht. Weiterhin wurde ein 1 mm dickes Edelstahlnetz mit der Maschenweite von 1 mm und einem Durchmesser von 27 mm auf den Kegelboden des Zentrifugenröhrchens gelegt. Das weitmaschige Netz sollte den Mikrokosmen Stabilität verleihen. Durch ein zweites feinmaschigeres Edelstahlnetz mit einer Dicke von 0,2 mm und einer Maschengröße von 5 μm und identischem Durchmesser wurde vermieden, dass Bodenpartikel auf den Boden des Zentrifugenröhrchens fielen.



Abbildung 75: Mikrokosmos

Befüllung der Mikrokosmen

Zunächst wurden 6 g des präinkubierten Bodens in das vorbereitete Zentrifugenröhrchen eingewogen. Danach wurden 2 Mikrospatelspitzen der homogenisierten Carbonsäure-Quarzsandmischung auf die Bodenschicht aufgebracht. Weitere 5 g Boden wurden hinzugefügt, bevor die restliche Feststoffmischung im Eppendorfgefäß in den Mikrokosmos überführt wurde. Anschließend wurde eine Bodenschicht aus 5 g Boden eingewogen. Zum Vermeiden von Substanzresten im Eppendorfgefäß, wurde dieses zweimal mit jeweils 500 µl Leitungswasser gespült, welches nachfolgend auf die Bodenschicht aufgebracht wurde. Zuletzt wurde die oberste Bodenschicht angefertigt, indem das Zentrifugenröhrchen mit ungefähr 3 g Boden auf eine Gesamteinwaage von 20,1 g aufgefüllt wurde.



Abbildung 76: Mikrokosmos mit Boden und Dicarbonsäure befüllt

Nachdem die Mikrokosmen mit einem gasdichten Gummiseptum mit umstülpbarem Rand verschlossen wurden, wurde die Lagerungsdichte der Proben durch Zentrifugation auf Feldbedingungen eingestellt. Danach wurden die Kegelböden der Zentrifugenröhrchen von außen mit einem Silikonkronkorken für Weinflaschen umhüllt. Abschließend wurden die Mikrokosmen in einem Zentrifugenröhrchenständer gesammelt und bei 10 °C im Kühlschrank gelagert. Die Überführung der Proben in den Kühlschrank wurde als Startzeitpunkt des Experimentes festgelegt. Fortan betrug die Inkubationszeit insgesamt 40 Tage.

Entnahme von Gas- und PLFA-Proben

Die erste Entnahme von Gasproben erfolgte 24 Stunden nach dem Start (Tag 1) des Inkubationsexperimentes. Hierzu wurden alle Proben zur gleichen Zeit aus dem Kühlschrank geholt und über den Zeitraum der Gasprobenentnahme bei Raumtemperatur gelagert. Die Gasentnahme erfolgte lediglich an den 24 Proben des Entnahmezeitpunktes 3 (6 Disäuren, 4 Replikate), der sich auf den Inkubationstag 40 bezog. Die Mikrokosmen des Entnahmezeitpunktes 1 und 2 wurden währenddessen mit Raumluft belüftet, indem das Septum gleich nach der Entnahme der Proben aus dem Kühlschrank entfernt und kurz vor dem Zurückstellen der Proben wieder angebracht wurde.

Zur Gasentnahme wurde eine gasdichte Spritze verwendet, die vor jeder Probenentnahme dreimal mit Raumluft gespült wurde. Nachdem mit der Kanüle der Spritze das Septum der Mikrokosmen durchstoßen wurde, wurden 13 ml Gas entnommen und zügig in einen zuvor evakuierten 12 ml Exetainer überführt. Im Anschluss wurden die Mikrokosmen mit synthetischer Luft gespült. Hierzu wurde das Septum mit 2 Kanülen durchstoßen. Danach wurde über eine der Kanülen für die Dauer von 30 Sekunden gelinde strömende synthetische Luft (KW frei) eingeleitet.

Nachdem die Gasproben von jeder Probe des Entnahmezeitpunkts 3 entnommen waren, wurden alle Mikrokosmen wieder in den Kühlschrank bei 10 °C zurückgestellt. Weitere Gasentnahmen unter identischer Vorgehensweise erfolgten an den Inkubationstagen 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 35 und 40.

Die Proben für die PFLA-Analyse wurden an den Inkubationstagen 3, 10 und 40 entnommen. Nach der Entnahme der Proben aus dem Kühlschrank wurden sie in einen Plastikbeutel überführt und durch Kneten mit den Händen homogenisiert. Abschließend wurden die Proben bis zur Aufarbeitung in der Gefriertruhe bei -20 °C gelagert.

Die spätere Auswertung der gemessenen CO₂-Werte zeigte, dass die verwendeten Mikrokosmen undicht waren. Dies konnte daran erkannt werden, dass die Gasproben, die im Abstand 5 Tagen entnommen wurden, keine erhöhten CO₂-Mengen aufwiesen. Über den Zeitraum von 5 Tagen müssten die Mikroorganismen jedoch deutlich mehr CO₂ gebildet haben als nach einer Zeitspanne von 1 oder 2 Tagen. Das Experiment wurde daher wiederholt, indem anstelle der Zentrifugenröhrchen aus Polypropylen Glasflaschen verwendet wurden. Dazu wurden die Dicarbonsäuren Dodecandisäure (**3a**), Octadecandisäure (**21a**), [1,22-¹³C₂]Docosandisäure (**23b**) und [1,22-¹³C₂]Triacontandisäure (**39b**) unter komplett identischen Bedingungen für 40 Tage bei 10 °C inkubiert. Die Wiederholung des Experimentes für die [1,12-¹³C₂]Dodecandisäure (**3b**) und die [1,18-¹³C₂]Octadecandisäure (**21b**) war nicht notwendig. Mit den Werten für die unmarkierten Dicarbonsäuren konnten nämlich nachträglich die Werte der entsprechenden ¹³C-markierten Disäuren korrigiert werden, weil sich diese bezüglich der produzierten CO₂-Menge gleich verhalten. Da die Undichtigkeit keinen Einfluss auf die PLFA-Proben hat, wurden lediglich 16 Proben (4 Disäuren, 4 Replikate) für die Gasentnahme angesetzt.

5.7.2 Phospholipidfettsäure-Analyse (PLFA-Analyse)

(modifiziert nach^[155,235,252])

Herstellung und Zusammensetzung der Standardmischung

Zur Herstellung der Standardmischung wurden zunächst Stammlösungen der nachfolgend aufgeführten Fettsäuren und des **Internen Standards 1 (IS 1, Dinonadecanoyl-Glycerindiphosphat)** erstellt, indem 1mg Substanz in 1 ml absolutem Methanol gelöst wurden. Anschließend wurden 600 µl von jeder Stammlösung in einen 20 ml Maßkolben pipettiert. Zuletzt wurde der Maßkolben mit absolutem Methanol auf 20 ml aufgefüllt, sodass die Fettsäuren und der **Interne Standard 1** jeweils eine Massenkonzentration von 30 ng/µl aufwiesen.

Tabelle 25: Fettsäuren der Standardmischung

Unverzweigte gesättigte Fettsäuren	
Tetradecansäure	14:0
Pentadecansäure	15:0
Hexadecansäure	16:0
Heptadecansäure	17:0
Octadecansäure	18:0
Eicosansäure	20:0
Verzweigte Cyclopropyl-Fettsäuren	
<i>cis</i> -9,10-Methylenhexadecansäure	Cy17:0
<i>cis</i> -9,10-Methylenoctadecansäure	Cy19:0
Methylierte gesättigte Fettsäuren	
10-Methylhexadecansäure	10Me16:0
10-Methylheptadecansäure	10Me17:0
10-Methyloctadecansäure	10Me18:0
Anteiso-verzweigte gesättigte Fettsäuren	
11-Methyltridecansäure	a14:0
12-Methyltetradecansäure	a15:0
13-Methylpentadecansäure	a16:0
14-Methylhexadecansäure	a17:0
Iso-verzweigte gesättigte Fettsäuren	
12-Methyltridecansäure	i14:0
13-Methyltetradecansäure	i15:0

14-Methylpentadecansäure	i16:0
15-Methylhexadecansäure	i17:0

Einfach ungesättigte unverzweigte Fettsäuren

<i>cis</i> -Tetradec-9-ensäure	14:1w5c
<i>cis</i> -Hexadec-11-ensäure	16:1w5c
<i>cis</i> -Hexadec-9-ensäure	16:1w7c
<i>cis</i> -Octadec-9-ensäure	18:1w9c
<i>cis</i> -Octadec-11-ensäure	18:1w7c
<i>cis</i> -Eicos-11-ensäure	20:1w9c

Mehrfach ungesättigte unverzweigte Fettsäuren

<i>cis,cis</i> -Octadec-9,12-diensäure	18:2w6,9
<i>cis,cis,cis</i> -Octadec-9,12,15-triensäure	18:3w3,6,9
<i>cis,cis,cis,cis</i> -Eicos-5,8,11,14-tetraensäure	20:4w6c

Lipid-Extraktion aus den Bodenproben

In ein 50 ml Zentrifugenröhrchen aus Glas wurden 5,0 g der kurz zuvor aufgetauten Bodenprobe eingewogen und mit 25 µl einer Lösung aus 1 mg Dinonadecanoyl-Glycerindiphosphat (19:0-Phospholipid) in 1 ml Methanol versetzt. Dieser **Interne Standard 1 (IS 1)** wurde hinzugefügt, um den Probenverlust bei der Extraktion und Reinigung der Phospholipidfettsäuren (PLFA) zu ermitteln.

Anschließend erfolgte die Extraktion der Lipide aus den Bodenproben. Hierzu wurde ein Extraktionspuffer aus Chloroform, Methanol und 0,15 M Citrat-Puffer im Volumenverhältnis 1 : 2 : 0,8 hergestellt. Nachfolgend wurde die Bodenprobe im Zentrifugenröhrchen mit 18 ml des Extraktionspuffers versetzt und für 2 Stunden bei 250 rpm auf einen Horizontalschüttler geschüttelt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Proben 15 Minuten bei 2000 rpm zentrifugiert. Danach wurde der flüssige Überstand mit einer Glasspipette in einen 250 ml Scheidetrichter überführt.

Für die zweite Extraktion wurden der Bodenprobe 6 ml des Extraktionspuffers zugefügt und sie wurde für 30 Minuten bei 250 rpm auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Anschließend wurde die Probe für 15 Minuten bei 2000 rpm zentrifugiert und der Überstand mit einer Glaspipette in den Scheidetrichter überführt.

Die vereinigten Extrakte wurden zum Herstellen einer zweiphasigen Lösung für eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 6 ml Chloroform und 6 ml Citrat-Puffer versetzt. Nachdem der Scheidetrichter eine Minute lang kräftig von Hand geschüttelt wurde, wurde er für 15 Minuten bei

225 rpm auf dem Horizontalschüttler behandelt. Es wurde kurz gewartet, bis sich die Phasen ausgebildet hatten, bevor die organische Phase in einen 25 ml Spitzkolben überführt wurde.

Danach wurde der Scheidetrichter erneut mit 6 ml Chloroform versetzt und für 15 Minuten bei 225 rpm auf dem Horizontalschüttler geschüttelt. Zur vollständigen Ausbildung der Phasengrenze wurde der Scheidetrichter über Nacht in der Halterung gelagert, bevor am drauffolgenden Tag die organische Phase in den 25 ml Spitzkolben überführt wurde.

Abschließend wurde das Chloroform unter vermindertem Druck entfernt, der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen und bis zur Fraktionierung der Lipide in der Gefriertruhe bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert.

Isolierung der Phospholipide

Die Fraktionierung der Lipide erfolgte mittels einer Säulenchromatographie an Kieselgel. Hierzu wurde eine Glassäule mit einem Innendurchmesser von 10 mm verwendet. Der Boden der Säule wurde mit einem Glasfaserfilter bedeckt, bevor die Säule mit circa 1 ml Methanol und 1 ml Chloroform gespült wurde. Das verwendete Kieselgel wurde zum Aktivieren über Nacht auf $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt und danach in Chloroform aufgeschlämmt. Anschließend wurde die Säule bis zu einer Höhe von 1,5 cm mit Kieselgel befüllt. Nachdem eine vollkommen ebene Oberfläche des Füllmaterials erzeugt wurde, wurde die Oberfläche des Kieselgels mit einer dünnen Schicht Glaswolle überschichtet.

Zum Starten der säulenchromatographischen Trennung wurde die Probe mittels Pasteurpipette aus dem 25 ml Spitzkolben vorsichtig auf die Säule überführt. Um die Probe vollständig zu überführen, wurde der Spitzkolben dreimal mit circa 0,5 ml Chloroform ausgespült und das Chloroform anschließend auf die Säule aufgetragen. Die Tropfgeschwindigkeit wurde am Säulenhahn auf circa 2 Tropfen pro Sekunde eingestellt. Nun wurde gewartet bis das Lösungsmittel in die Glaswolle eingesickert war. Anschließend wurden mit 5 ml Chloroform die freien Lipide eluiert und dann mit 20 ml Aceton die Gylcolipide isoliert. Beide Fraktionen wurden verworfen. Zuletzt wurden die Phospholipide mit insgesamt 20 ml Methanol in einen 50 ml Spitzkolben eluiert, indem viermal hintereinander jeweils 5 ml Methanol auf die Säule gegeben wurden. Nachfolgend wurde das Eluat unter vermindertem Druck auf ein Gesamtvolumen von circa 0,5 ml reduziert. Der Rückstand wurde mittels Glaspipette in ein 5 ml Reacti-VialTM überführt. Danach wurde der Spitzkolben dreimal mit circa 1 ml Methanol gespült. Das zum Spülen genutzte Methanol wurde ebenfalls dem Reacti-VialTM zugeführt. Abschließend wurde die Probe unter einem sanften Stickstoffstrom getrocknet, mit einer

Schraubkappe verschlossen und bis zur Derivatisierung in der Gefriertruhe bei -20 °C gelagert.

Derivatisierung der Phospholipidfettsäuren (PLFA)

Zunächst wurden aus einer Mischung aus 29 Standardsubstanzen 5 externe Standards mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt, um die PLFA nach den GC/MS-Messungen quantifizieren zu können. Die 5 externen Standards wurden hergestellt, indem mit einer Mikropipette für **Standard 1** 50 µl, für **Standard 2** 150 µl, für **Standard 3** 300 µl, für **Standard 4** 600 µl und für **Standard 5** 800 µl des Standardsubstanzgemischs in jeweils ein React-VialTM gefüllt wurden. Bei der nachfolgenden Derivatisierung wurden die externen Standards genauso behandelt wie die Bodenproben.

Anschließend wurden den Proben und externen Standards 0,5 ml einer methanolischen Natriumhydroxid-Lösung (0,5 M) zugefügt, um die Esterbindungen der Phospholipid-Moleküle zu spalten. Zum Lösen der Probe in der methanolischen Natriumhydroxid-Lösung wurde sie für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde das verschlossene ReactiVialTM für 20 Minuten in einem vorgeheizten Heizblock auf 100 °C erhitzt.

Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 0,75 ml einer Lösung aus Bortriflurid in Methanol (12,5 M) hinzugefügt um die freien Fettsäuren zu methylieren. Dazu wurde das verschlossene Reacti-VialTM für 15 Minuten in einem vorgeheizten Heizblock auf 80 °C erhitzt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch erneut auf Raumtemperatur abgekühlt und zum Vernichten des überschüssigen Bortriflurids mit 0,5 ml gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt. Zur Extraktion der Fettsäuremethylester wurden der Mischung 1 ml Hexan zugeführt, das Reacti-VialTM verschlossen und 30 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Die organische Phase wurde mittels einer Pasteurpipette abgetrennt und in ein 5 ml Reacti-VialTM überführt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung weitere zweimal mit jeweils 1 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden unter sanftem Stickstoffstrom getrocknet.

Zuletzt wurden die Proben mit dem **Internen Standard 2 (IS 2)** versetzt, indem ihnen 25 µl einer Lösung aus 1 mg Tridecansäuremethylester (13:0-FAME) in 1 ml Toluol zugefügt wurde. Danach wurden 185 µl Toluol hinzugegeben, das Reacti-VialTM verschlossen und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Abschließend wurde die Lösung mittels Glaspipette in ein 1,5 ml GC-Vial mit 100 µl Mikroinsert überführt. Das Probengefäß wurde mit einer Bördekkappe verschlossen und bis zur Messung in der Gefriertruhe bei -20 °C gelagert.

5.7.3 Angaben zu den Messmethoden

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Die Identifizierung und Quantifizierung der in den Proben enthaltenen PLFA anhand von GC/MS-Messungen. Eine Auftrennung der Substanzpeaks konnte mit dem folgenden Temperaturprogramm erreicht werden. Die Anfangstemperatur betrug 80 °C und wurde 1 Minute gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 10 °C pro Minute auf 171 °C und dann mit 0,7 °C pro Minute auf 196 °C erhöht. Die Temperatur wurde 4 Minuten lang gehalten. Darauffolgend wurde auf 206 °C erhitzt, indem die Temperatur um 0,5 °C pro Minute gesteigert wurde. Die Endtemperatur von 300 °C wurde mit einer minütlichen Temperaturerhöhung um 10 °C erreicht. Diese Temperatur wurde zur Säulenrekonditionierung 10 Minuten lang gehalten. Das Injektionsvolumen umfasste 1 µl und die Linertemperatur betrug während der Messung 270 °C.

Gaschromatographie

Zur Quantifizierung des CO₂ der Gasproben wurden GC-Messungen durchgeführt. Außer den Proben wurden auch 4 Prüfgase mit bekanntem CO₂-Gehalt gemessen. Diese externen Standards enthielten 400 ppm, 1500 ppm, 3000 ppm und 4000 ppm CO₂. Die Starttemperatur der Messungen betrug 50 °C. Diese wurde 5 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Rate von 100 °C pro Minute auf 130 °C erhöht. Die Endtemperatur wurde zur Säulenrekonditionierung 2 Minuten lang gehalten. Das Injektionsvolumen betrug 5,5 ml.

Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie

Die Bestimmung des ¹³C/¹²C-Isotopenverhältnisses PLFA- und CO₂-Proben erfolgte mittels IRMS-Messungen. Während der Messung wurde viermal für jeweils 20 Sekunden CO₂-Referenzgas mit einer Reinheit von 99,995% in den Detektor injiziert, um die Konstanz des Detektors zu überprüfen und eine Driftkorrektur um das „Bluten“ der GC-Säule zu korrigieren. Der δ¹³C-Wert des zweiten Referenzgas-Peaks wurde gegen Standards der IAEA (International Atomic Energy Agency) kalibriert und auf den Wert von -40‰ festgelegt. Daran orientierte sich die Kalkulation der anderen δ¹³C-Werte. Insgesamt wurden die ¹³C-Werte aller Proben viermal gemessen.

Literaturverzeichnis

- [1] Fich, E. A.; Segerson, N. A.; Rose, J. K. C.: The Plant Polyester Cutin: Biosynthesis, Structure, and Biological Roles, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2016**, 67, 207–233.
- [2] Bateman, R. M.; Crane, P. R.; DiMichele, W. A.; Kenrick, P. R.; Rowe, N. P.; Speck, T.; Stein, W. E.: Early Evolution of Land Plants: Phylogeny, Physiology, and Ecology of the Primary Terrestrial Radiation, *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, **1998**, 29, 263–292.
- [3] Rubinstein, C. V.; Gerrienne, P.; La Puente, G. S. de; Astini, R. A.; Steemans, P.: Early Middle Ordovician evidence for land plants in Argentina (eastern Gondwana), *New Phytol.*, **2010**, 188, 365–369.
- [4] Riederer, M.: Die Kutikula als Barriere zwischen terrestrischen Pflanzen und der Atmosphäre, *Sci. Nat.*, **1991**, 78, 201–208.
- [5] Riederer, M.; Schreiber, L.: Protecting against water loss: analysis of the barrier properties of plant cuticles, *J. Exp. Bot.*, **2001**, 52, 2023–2032.
- [6] Kolattukudy, P. E.: Polyesters in higher plants, in *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* (Eds.: T. Scheper, W. Babel, H. W. Blanch, C. L. Cooney, I. Endo, S.-O. Enfors, K.-E. L. Eriksson, A. Fiechter, M. Hoare, B. Mattiasson et al.), Springer, Berlin Heidelberg, **2001**, 1–49.
- [7] Strasburger, E.; Noll, F. C.; Schimper, A. F. W.; Kadereit, J. W.; Körner, C.; Kost, B.; Sonnewald, U.: *Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*, Springer Spektrum, Berlin, **2014**.
- [8] Kolattukudy, P. E.: Biochemistry and function of cutin and suberin, *Can. J. Bot.*, **1984**, 62, 2918–2933.
- [9] Pollard, M.; Beisson, F.; Li, Y.; Ohlrogge, J. B.: Building lipid barriers: biosynthesis of cutin and suberin, *Trends Plant Sci.*, **2008**, 13, 236–246.
- [10] Schreiber, L.: Transport barriers made of cutin, suberin and associated waxes, *Trends Plant Sci.*, **2010**, 15, 546–553.
- [11] Vishwanath, S. J.; Delude, C.; Domergue, F.; Rowland, O.: Suberin: biosynthesis, regulation, and polymer assembly of a protective extracellular barrier, *Plant Cell Rep.*, **2015**, 34, 573–586.
- [12] Kolattukudy, P. E.: Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin, *Science*, **1980**, 208, 990–1000.

-
- [13] Bernards, M. A.; Lopez, M. L.; Zajicek, J.; Lewis, N. G.: Hydroxycinnamic acid-derived polymers constitute the polyaromatic domain of suberin, *J. Biol. Chem.*, **1995**, *270*, 7382–7386.
- [14] Fouquet, G.; Schlosser, M.: Bessere CC-Verknüpfungen durch kontrollierte Kupfer-Katalyse, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*.
- [15] Li, Y.; Beisson, F.; Ohlrogge, J.; Pollard, M.: Monoacylglycerols are components of root waxes and can be produced in the aerial cuticle by ectopic expression of a suberin-associated acyltransferase, *Plant Physiol.*, **2007**, *144*, 1267–1277.
- [16] Graça, J.; Santos, S.: Suberin: a biopolyester of plants' skin, *Macromol. Biosci.*, **2007**, *7*, 128–135.
- [17] Li, Y.; Beisson, F.: The biosynthesis of cutin and suberin as an alternative source of enzymes for the production of bio-based chemicals and materials, *Biochimie*, **2009**, *91*, 685–691.
- [18] Panikashvili, D.; Aharoni, A.: ABC-type transporters and cuticle assembly: Linking function to polarity in epidermis cells, *Plant Signal. Behav.*, **2008**, *3*, 806–809.
- [19] Nierop, K. G.J.: Temporal and vertical organic matter differentiation along a vegetation succession as revealed by pyrolysis and thermally assisted hydrolysis and methylation, *J. Anal. Appl. Pyrolys.*, **2001**, *61*, 111–132.
- [20] Otto, A.; Simpson, M. J.: Degradation and Preservation of Vascular Plant-derived Biomarkers in Grassland and Forest Soils from Western Canada, *Biogeochemistry*, **2005**, *74*, 377–409.
- [21] Spielvogel, S.; Prietzel, J.; Leide, J.; Riedel, M.; Zemke, J.; Kögel-Knabner, I.: Distribution of cutin and suberin biomarkers under forest trees with different root systems, *Plant Soil*, **2014**, *381*, 95–110.
- [22] Mueller, K. E.; Polissar, P. J.; Oleksyn, J.; Freeman, K. H.: Differentiating temperate tree species and their organs using lipid biomarkers in leaves, roots and soil, *Org. Geochem.*, **2012**, *52*, 130–141.
- [23] Amelung, W.; Brodowski, S.; Sandhage-Hofmann, A.; Bol, R.: Combining Biomarker with Stable Isotope Analyses for Assessing the Transformation and Turnover of Soil Organic Matter, in *Advances in Agronomy*, Elsevier, **2008**, 155–250.
- [24] Lavrieux, M.; Bréheret, J.-G.; Disnar, J.-R.; Jacob, J.; Le Milbeau, C.; Zocatelli, R.: Preservation of an ancient grassland biomarker signature in a forest soil from the French Massif Central, *Org. Geochem.*, **2012**, *51*, 1–10.
- [25] Lichtfouse, É.; Chenu, C.; Baudin, F.; Leblond, C.; Da Silva, M.; Behar, F.; Derenne, S.; Largeau, C.; Wehrung, P.; Albrecht, P.: A novel pathway of soil organic matter

- formation by selective preservation of resistant straight-chain biopolymers: chemical and isotope evidence, *Org. Geochem.*, **1998**, 28, 411–415.
- [26] Lichtfouse, É.; Leblond, C.; Da Silva, M.; Behar, F.: Occurrence of Biomarkers and Straight-Chain Biopolymers in Humin: Implication for the Origin of Soil Organic Matter, *Sci. Nat.*, **1998**, 85, 497–501.
- [27] a) Riederer, M.; Matzke, K.; Ziegler, F.; Kögel-Knabner, I.: Occurrence, distribution and fate of the lipid plant biopolymers cutin and suberin in temperate forest soils, *Org. Geochem.*, **1993**, 20, 1063–1076
b) Angst, G.; Heinrich, L.; Kögel-Knabner, I.; Mueller, C. W.: The fate of cutin and suberin of decaying leaves, needles and roots – Inferences from the initial decomposition of bound fatty acids, *Org. Geochem.*, **2016**, 95, 81–92.
- [28] Lorenz, K.; Lal, R.; Preston, C. M.; Nierop, K. G.J.: Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules, *Geoderma*, **2007**, 142, 1–10.
- [29] Rhead, M. M.; Eglinton, G.; Draffan, G. H.; England, P. J.: Conversion of Oleic Acid to Saturated Fatty Acids in Severn Estuary Sediments, *Nature*, **1971**, 232, 327–330.
- [30] Takano, Y.; Chikaraishi, Y.; Ogawa, N. O.; Nomaki, H.; Morono, Y.; Inagaki, F.; Kitazato, H.; Hinrichs, K.-U.; Ohkouchi, N.: Sedimentary membrane lipids recycled by deep-sea benthic archaea, *Nature Geosci.*, **2010**, 3, 858–861.
- [31] Dippold, M. A.; Kuzyakov, Y.: Direct incorporation of fatty acids into microbial phospholipids in soils: Position-specific labeling tells the story, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2016**, 174, 211–221.
- [32] Nawrath, C.: The biopolymers cutin and suberin, *The arabidopsis book*, **2002**, 1, e0021.
- [33] Barthlott, W.; Neinhuis, C.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, **1997**, 202, 1–8.
- [34] Loza-Cornejo, S.; Terrazas, T.: Epidermal and hypodermal characteristics in North American Cactoideae (Cactaceae), *J. Plant Res.*, **2003**, 116, 27–35.
- [35] Franke, R.; Briesen, I.; Wojciechowski, T.; Faust, A.; Yephremov, A.; Nawrath, C.; Schreiber, L.: Apoplastic polyesters in Arabidopsis surface tissues--a typical suberin and a particular cutin, *Phytochemistry*, **2005**, 66, 2643–2658.
- [36] Samuels, L.; Kunst, L.; Jetter, R.: Sealing plant surfaces: cuticular wax formation by epidermal cells, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2008**, 59, 683–707.
- [37] Purdy, R. E.; Kolattukudy, P. E.: Hydrolysis of plant cuticle by plant pathogens. Properties of cutinase I, cutinase II, and a nonspecific esterase isolated from *Fusarium solani* pisi, *Biochemistry*, **1975**, 14, 2833–2840.

- [38] Walton, T. J.; Kolattukudy, P. E.: Determination of the structures of cutin monomers by a novel depolymerization procedure and combined gas chromatography and mass spectrometry, *Biochemistry*, **1972**, *11*, 1885–1897.
- [39] Agulló, C.; Collar, C.; Seoane, E.: Free and bound hydroxyl and carboxyl groups in the cutin of *Quercus suber* leaves, *Phytochemistry*, **1984**, *23*, 2059–2060.
- [40] a) Hunt, G. M.; Baker, E. A.: Phenolic constituents of tomato fruit cuticles, *Phytochemistry*, **1980**, *19*, 1415–1419;
b) Riley, R. G.; Kolattukudy, P. E.: Evidence for Covalently Attached p-Coumaric Acid and Ferulic Acid in Cutins and Suberins 1, *Plant Physiol.*, **1975**, *56*, 650–654.
- [41] Graça, J.; Schreiber, L.; Rodrigues, J.; Pereira, H.: Glycerol and glyceryl esters of omega-hydroxyacids in cutins, *Phytochemistry*, **2002**, *61*, 205–215.
- [42] Ray, A. K.; Chen, Z.-J.; Stark, R. E.: Chemical Depolymerization Studies Of The Molecular Architecture Of Lime Fruit Cuticle, *Phytochemistry*, **1998**, *49*, 65–70.
- [43] a) Villena, J. F.; Domínguez, E.; Stewart, D.; Heredia, A.: Characterization and biosynthesis of non-degradable polymers in plant cuticles, *Planta*, **1999**, *208*, 181–187; b) Blee, E.; Schuber, F.: Biosynthesis of cutin monomers: involvement of a lipoyxygenase/peroxyxygenase pathway, *Plant J.*, **1993**, *4*, 113–123.
- [44] Jetter, R.; Kunst, L.; Samuels, A. L.: Composition of plant cuticular waxes, in *Annual plant reviews*, v. 23 (Eds.: M. Riederer, C. Muller), Blackwell Pub, Oxford, Ames, Iowa, **2006**, 145–181.
- [45] Heredia, A.: Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer, *Biochim. Biophys. Acta*, **2003**, *1620*, 1–7.
- [46] Franke, R.; Schreiber, L.: Suberin--a biopolyester forming apoplastic plant interfaces, *Curr. Opin. Plant Biol.*, **2007**, *10*, 252–259.
- [47] Schreiber, S.; Hartmann, K.; Skrabs, M.; Zeier, J.: Apoplastic barriers in roots: chemical composition of endodermal and hypodermal cell walls, *J. Exp. Bot.*, **1999**, *50*, 1267–1280.
- [48] Silva, S. P.; Sabino, M. A.; Fernandes, E. M.; Correlo, V. M.; Boesel, L. F.; Reis, R. L.: Cork: properties, capabilities and applications, *Int. Mater. Rev.*, **2005**, *50*, 345–365.
- [49] Pereira, H.: Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L, *Wood Sci. Technol.*, **1988**, *22*, 211–218.
- [50] Enstone, D. E.; Peterson, C. A.; Ma, F.: Root Endodermis and Exodermis: Structure, Function, and Responses to the Environment, *J Plant Growth Regul*, **2002**, *21*, 335–351.

-
- [51] a) Campbell, N. A.; Reece, J. B.; Urry, L. A.; Cain, M. L.; Wasserman, S. A.; Minorsky, P. V.; Jackson, R. B.: *Campbell Biologie*, Pearson, Hallbergmoos, **2016**;
b) Nabors, M. W.; Scheibe, R.: *Botanik*, Pearson Studium, München, **2007**.
- [52] Ranathunge, K.; Schreiber, L.: Water and solute permeabilities of Arabidopsis roots in relation to the amount and composition of aliphatic suberin, *J. Exp. Bot.*, **2011**, *62*, 1961–1974.
- [53] Franke, R. B.; Dombrink, I.; Schreiber, L.: Suberin goes genomics: use of a short living plant to investigate a long lasting polymer, *Front. Plant Sci.*, **2012**, *3*, 1–4.
- [54] Naseer, S.; Lee, Y.; Lapierre, C.; Franke, R.; Nawrath, C.; Geldner, N.: Casparian strip diffusion barrier in Arabidopsis is made of a lignin polymer without suberin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2012**, *109*, 10101–10106.
- [55] Enstone, D. E.; Peterson, C. A.: Suberin lamella development in maize seedling roots grown in aerated and stagnant conditions, *Plant Cell Environ.*, **2005**, *28*, 444–455.
- [56] a) Zimmermann, H. M.; Hartmann, K.; Schreiber, L.; Steudle, E.: Chemical composition of apoplastic transport barriers in relation to radial hydraulic conductivity of corn roots (*Zea mays* L.), *Planta*, **2000**, *210*, 302–311;
b) Hose, E.; Clarkson, D. T.; Steudle, E.; Schreiber, L.; Hartung, W.: The exodermis: a variable apoplastic barrier, *J. Exp. Bot.*, **2001**, *52*, 2245–2264.
- [57] Dean, B. B.; Kolattukudy, P. E.: Synthesis of Suberin during Wound-healing in Jade Leaves, Tomato Fruit, and Bean Pods, *Plant Physiol.*, **1976**, *58*, 411–416.
- [58] Meiering, A. G.; Paroschy, J. H.; Peterson, R. L.; Hostetter, G.; Neff, A.: Mechanical Freezing Injury in Grapevine Trunks, *Am. J. Enol. Vitic.*, **1980**, *31*, 81–89.
- [59] Sitte, P.: Zum Feinbau der Suberinschichten im Flaschenkork, *Protoplasma*, **1962**, *54*, 555–559.
- [60] Sitte, P.: Der Feinbau verkorkter Zellwände, *Mikroskopie*, **1955**, *10*, 178–200.
- [61] Moire, L.; Schmutz, A.; Buchala, A.; Yan, B.; Stark, R. E.; Ryser, U.: Glycerol Is a Suberin Monomer. New Experimental Evidence for an Old Hypothesis¹, *Plant Physiol.*, **1999**, *119*, 1137–1146.
- [62] Schreiber, L.; Franke, R.; Hartmann, K.: Wax and suberin development of native and wound periderm of potato (*Solanum tuberosum* L.) and its relation to peridermal transpiration, *Planta*, **2005**, *220*, 520–530.
- [63] Graça, J.; Santos, S.: Linear aliphatic dimeric esters from cork suberin, *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 2003–2010.
- [64] Graça, J.; Cabral, V.; Santos, S.; Lamosa, P.; Serra, O.; Molinas, M.; Schreiber, L.; Kauder, F.; Franke, R.: Partial depolymerization of genetically modified potato tuber

- periderm reveals intermolecular linkages in suberin polyester, *Phytochemistry*, **2015**, *117*, 209–219.
- [65] a) Graça, J.; Santos, S.: Glycerol-derived ester oligomers from cork suberin, *Chem. Phys. Lipids*, **2006**, *144*, 96–107;
b) Graça, J.; Pereira, H.: Glyceryl-Acyl and Aryl-Acyl Dimers in *Pseudotsuga menziesii* Bark Suberin, *Holzforschung*, **1999**, *53*, 397–402.
- [66] Graça, J.: Suberin: the biopolyester at the frontier of plants, *Front. Chem.*, **2015**, *3*.
- [67] Santos, S.; Graça, J.: Glycerol- ω -hydroxyacid-ferulic acid oligomers in cork suberin structure, *Holzforschung*, **2006**, *60*, 171–177.
- [68] Bernardis, M. A.: Demystifying suberin, *Can. J. Bot.*, **2002**, *80*, 227–240.
- [69] a) Graça, J.; Pereira, H.: Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers, *Phytochem. Anal.*, **2000**, *11*, 45–51;
b) Graça, J.; Pereira, H.: Suberin Structure in Potato Periderm: Glycerol, Long-Chain Monomers, and Glyceryl and Feruloyl Dimers, *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, *48*, 5476–5483.
- [70] Schmutz, A.; Buchala, A. J.; Ryser, U.: Changing the Dimensions of Suberin Lamellae of Green Cotton Fibers with a Specific Inhibitor of the Endoplasmic Reticulum-Associated Fatty Acid Elongases, *Plant Physiol.*, **1996**, *110*, 403–411.
- [71] Li-Beisson, Y.; Verdier, G.; Xu, L.; Beisson, F.: Cutin and suberin polyesters, in *Encyclopedia of Life Sciences* (Ed.: J. W. & S. Ltd), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**, 1–12.
- [72] Kolattukudy, P. E.: Structure, Biosynthesis, and Biodegradation of Cutin and Suberin, *Annu. Rev. Plant Physiol.*, **1981**, *32*, 539–567.
- [73] Kunst, L.; Samuels, L.: Plant cuticles shine: advances in wax biosynthesis and export, *Curr. Opin. Plant Biol.*, **2009**, *12*, 721–727.
- [74] a) Franke, R.; Höfer, R.; Briesen, I.; Emsermann, M.; Efremova, N.; Yephremov, A.; Schreiber, L.: The DAISY gene from *Arabidopsis* encodes a fatty acid elongase condensing enzyme involved in the biosynthesis of aliphatic suberin in roots and the chalaza-micropyle region of seeds, *Plant J.*, **2009**, *57*, 80–95;
b) Joubès, J.; Raffaele, S.; Bourdenx, B.; Garcia, C.; Laroche-Traineau, J.; Moreau, P.; Domergue, F.; Lessire, R.: The VLCFA elongase gene family in *Arabidopsis thaliana*: phylogenetic analysis, 3D modelling and expression profiling, *Plant Mol. Biol.*, **2008**, *67*, 547–566;
c) Millar, A. A.; Kunst, L.: Very-long-chain fatty acid biosynthesis is controlled through the expression and specificity of the condensing enzyme, *Plant J.*, **1997**, *12*, 121–131.

- [75] Lee, S.-B.; Jung, S.-J.; Go, Y.-S.; Kim, H.-U.; Kim, J.-K.; Cho, H.-J.; Park, O. K.; Suh, M.-C.: Two Arabidopsis 3-ketoacyl CoA synthase genes, KCS20 and KCS2/DAISY, are functionally redundant in cuticular wax and root suberin biosynthesis, but differentially controlled by osmotic stress, *Plant J.*, **2009**, *60*, 462–475.
- [76] Schnurr, J.; Shockey, J.; Browse, J.: The acyl-CoA synthetase encoded by LACS2 is essential for normal cuticle development in Arabidopsis, *Plant Cell*, **2004**, *16*, 629–642.
- [77] Lü, S.; Song, T.; Kosma, D. K.; Parsons, E. P.; Rowland, O.; Jenks, M. A.: Arabidopsis CER8 encodes Long-Chain Acyl-CoA Synthetase 1 (LACS1) that has overlapping functions with LACS2 in plant wax and cutin synthesis, *Plant J.*, **2009**, *59*, 553–564.
- [78] Pinot, F.; Beisson, F.: Cytochrome P450 metabolizing fatty acids in plants: characterization and physiological roles, *FEBS J.*, **2011**, *278*, 195–205.
- [79] Kandel, S.; v. Sauveplane; Olry, A.; Diss, L.; Benveniste, I.; Pinot, F.: Cytochrome P450-dependent fatty acid hydroxylases in plants, *Phytochem. Rev.*, **2006**, *5*, 359–372.
- [80] a) Höfer, R.; Briesen, I.; Beck, M.; Pinot, F.; Schreiber, L.; Franke, R.: The Arabidopsis cytochrome P450 CYP86A1 encodes a fatty acid omega-hydroxylase involved in suberin monomer biosynthesis, *J. Exp. Bot.*, **2008**, *59*, 2347–2360;
b) Compagnon, V.; Diehl, P.; Benveniste, I.; Meyer, D.; Schaller, H.; Schreiber, L.; Franke, R.; Pinot, F.: CYP86B1 is required for very long chain omega-hydroxyacid and alpha, omega -dicarboxylic acid synthesis in root and seed suberin polyester, *Plant Physiol.*, **2009**, *150*, 1831–1843.
- [81] Li-Beisson, Y.; Pollard, M.; Sauveplane, V.; Pinot, F.; Ohlrogge, J.; Beisson, F.: Nanoridges that characterize the surface morphology of flowers require the synthesis of cutin polyester, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, *106*, 22008–22013.
- [82] Grausem, B.; Widemann, E.; Verdier, G.; Nosbüsch, D.; Aubert, Y.; Beisson, F.; Schreiber, L.; Franke, R.; Pinot, F.: CYP77A19 and CYP77A20 characterized from *Solanum tuberosum* oxidize fatty acids in vitro and partially restore the wild phenotype in an Arabidopsis thaliana cutin mutant, *Plant Cell Environ.*, **2014**, *37*, 2102–2115.
- [83] Kurdyukov, S.; Faust, A.; Trenkamp, S.; Bär, S.; Franke, R.; Efremova, N.; Tietjen, K.; Schreiber, L.; Saedler, H.; Yephremov, A.: Genetic and biochemical evidence for involvement of HOTHEAD in the biosynthesis of long-chain alpha-,omega-dicarboxylic fatty acids and formation of extracellular matrix, *Planta*, **2006**, *224*, 315–329.
- [84] Croteau, R.; Kolattukudy, P. E.: Biosynthesis of hydroxyfatty acid polymers, *Arch. Biochem. Biophys.*, **1975**, *170*, 61–72.

- [85] Blée, E.; Schuber, F.: Occurrence of fatty acid epoxide hydrolases in soybean (*Glycine max*). Purification and characterization of the soluble form, *Biochem. J.*, **1992**, *282*, 711–714.
- [86] Croteau, R.; Kolattukudy, P. E.: Biosynthesis of hydroxyfatty acid polymers. Enzymatic hydration of 18-hydroxy-cis-9,10-epoxystearic acid to threo 9,10,18-trihydroxystearic acid by a particulate preparation from apple (*Malus pumila*), *Arch. Biochem. Biophys.*, **1975**, *170*, 73–81.
- [87] Sauveplane, V.; Kandel, S.; Kastner, P.-E.; Ehrling, J.; Compagnon, V.; Werck-Reichhart, D.; Pinot, F.: Arabidopsis thaliana CYP77A4 is the first cytochrome P450 able to catalyze the epoxidation of free fatty acids in plants, *FEBS J.*, **2009**, *276*, 719–735.
- [88] Beisson, F.; Li-Beisson, Y.; Pollard, M.: Solving the puzzles of cutin and suberin polymer biosynthesis, *Curr. Opin. Plant Biol.*, **2012**, *15*, 329–337.
- [89] Beisson, F.; Li, Y.; Bonaventure, G.; Pollard, M.; Ohlrogge, J. B.: The Acyltransferase GPAT5 Is Required for the Synthesis of Suberin in Seed Coat and Root of ArabidopsisWOA, *Plant Cell*, **2007**, *19*, 351–368.
- [90] Yang, W.; Simpson, J. P.; Li-Beisson, Y.; Beisson, F.; Pollard, M.; Ohlrogge, J. B.: A land-plant-specific glycerol-3-phosphate acyltransferase family in Arabidopsis: substrate specificity, sn-2 preference, and evolution, *Plant Physiol.*, **2012**, *160*, 638–652.
- [91] Yang, W.; Pollard, M.; Li-Beisson, Y.; Beisson, F.; Feig, M.; Ohlrogge, J.: A distinct type of glycerol-3-phosphate acyltransferase with sn-2 preference and phosphatase activity producing 2-monoacylglycerol, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, 12040–12045.
- [92] Molina, I.; Li-Beisson, Y.; Beisson, F.; Ohlrogge, J. B.; Pollard, M.: Identification of an Arabidopsis feruloyl-coenzyme A transferase required for suberin synthesis, *Plant Physiol.*, **2009**, *151*, 1317–1328.
- [93] Gou, J.-Y.; Yu, X.-H.; Liu, C.-J.: A hydroxycinnamoyltransferase responsible for synthesizing suberin aromatics in Arabidopsis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, *106*, 18855–18860.
- [94] a) Panikashvili, D.; Shi, J. X.; Bocobza, S.; Franke, R. B.; Schreiber, L.; Aharoni, A.: The Arabidopsis DSO/ABCG11 transporter affects cutin metabolism in reproductive organs and suberin in roots, *Mol. Plant.*, **2010**, *3*, 563–575;
b) Panikashvili, D.; Shi, J. X.; Schreiber, L.; Aharoni, A.: The Arabidopsis ABCG13 transporter is required for flower cuticle secretion and patterning of the petal epidermis, *New Phytol.*, **2011**, *190*, 113–124;
c) Fabre, G.; Garroum, I.; Mazurek, S.; Daraspe, J.; Mucciolo, A.; Sankar, M.; Humbel, B. M.; Nawrath, C.: The ABCG transporter PEC1/ABCG32 is required for

- the formation of the developing leaf cuticle in *Arabidopsis*, *New Phytol.*, **2016**, *209*, 192–201.
- [95] a) Landgraf, R.; Smolka, U.; Altmann, S.; Eschen-Lippold, L.; Senning, M.; Sonnewald, S.; Weigel, B.; Frolova, N.; Strehmel, N.; Hause, G. et al.: The ABC transporter ABCG1 is required for suberin formation in potato tuber periderm, *Plant Cell*, **2014**, *26*, 3403–3415;
b) Yadav, V.; Molina, I.; Ranathunge, K.; Castillo, I. Q.; Rothstein, S. J.; Reed, J. W.: ABCG Transporters Are Required for Suberin and Pollen Wall Extracellular Barriers in *Arabidopsis*, *Plant Cell*, **2014**, *26*, 3569–3588.
- [96] Kim, H.; Lee, S. B.; Kim, H. J.; Min, M. K.; Hwang, I.; Suh, M. C.: Characterization of glycosylphosphatidylinositol-anchored lipid transfer protein 2 (LTPG2) and overlapping function between LTPG/LTPG1 and LTPG2 in cuticular wax export or accumulation in *Arabidopsis thaliana*, *Plant. Cell Physiol.*, **2012**, *53*, 1391–1403.
- [97] Debono, A.; Yeats, T. H.; Rose, J. K. C.; Bird, D.; Jetter, R.; Kunst, L.; Samuels, L.: *Arabidopsis* LTPG is a glycosylphosphatidylinositol-anchored lipid transfer protein required for export of lipids to the plant surface, *Plant Cell*, **2009**, *21*, 1230–1238.
- [98] Yeats, T. H.; Martin, L. B. B.; Viart, H. M.-F.; Isaacson, T.; He, Y.; Zhao, L.; Matas, A. J.; Buda, G. J.; Domozych, D. S.; Clausen, M. H. et al.: The identification of cutin synthase: formation of the plant polyester cutin, *Nat. Chem. Biol.*, **2012**, *8*, 609–611.
- [99] Girard, A.-L.; Mounet, F.; Lemaire-Chamley, M.; Gaillard, C.; Elmorjani, K.; Vivancos, J.; Runavot, J.-L.; Quemener, B.; Petit, J.; Germain, V. et al.: Tomato GDSSL1 is required for cutin deposition in the fruit cuticle, *Plant Cell*, **2012**, *24*, 3119–3134.
- [100] Yeats, T. H.; Huang, W.; Chatterjee, S.; Viart, H. M.-F.; Clausen, M. H.; Stark, R. E.; Rose, J. K. C.: Tomato Cutin Deficient 1 (CD1) and putative orthologs comprise an ancient family of cutin synthase-like (CUS) proteins that are conserved among land plants, *Plant J.*, **2014**, *77*, 667–675.
- [101] Philippe, G.; Gaillard, C.; Petit, J.; Geneix, N.; Dalgalarondo, M.; Bres, C.; Mauxion, J.-P.; Franke, R.; Rothan, C.; Schreiber, L. et al.: Ester Cross-Link Profiling of the Cutin Polymer of Wild-Type and Cutin Synthase Tomato Mutants Highlights Different Mechanisms of Polymerization1, *Plant Physiol.*, **2015**, *170*, 807–820.
- [102] Jakobson, L.; Lindgren, L. O.; Verdier, G.; Laanemets, K.; Brosché, M.; Beisson, F.; Kollist, H.: BODYGUARD is required for the biosynthesis of cutin in *Arabidopsis*, *New Phytol.*, **2016**, *211*, 614–626.
- [103] a) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N.: Anorganische Chemie: Grundlagen und Hauptgruppenelemente, De Gruyter, Berlin, Boston, **2016**;
b) Thomson, J. J.: Rays of positive electricity and their application to chemical analysis, Longmans, Green & Co, London, **1913**.

- [104] a) Soddy, F.: The chemistry of the radio-elements - Part II: The radio-elements and the periodic law, Longmans, Green & Co, London, **1914**;
b) Friedmann, H.: Einführung in die Kernphysik, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [105] a) Aston, F. W.: A positive ray spectrograph, *Philos. Mag.*, **1919**, 38, 707-714;
b) Aston, F. W.: The mass-spectra of chemical elements, *Philos. Mag.*, **1920**, 39, 611–625.
- [106] Zeeck, A.; Grond, S.; Papastavrou, I.; Zeeck, S. C.: Chemie für Mediziner, Elsevier Urban & Fischer, München, **2005**.
- [107] Ocken, U.: Die Entdeckung der chemischen Elemente und die Etymologie ihrer Namen, Books on Demand, Norderstedt, **2018**.
- [108] Heldt, H.-W.; Piechulla, B.: Pflanzenbiochemie, Springer Spektrum, Berlin, **2015**.
- [109] Rychlik, M.; Asam, S.: Stabilisotopenverdünnungsanalysen zur Quantifizierung organischer Spurenkomponenten in der Lebensmittelanalytik, *Umweltwiss. Schadst. Forsch.*, **2009**, 21, 470–482.
- [110] Kickelbick, G.: Chemie für Ingenieure, Pearson Studium, München, **2008**.
- [111] Gross, J. H.: Massenspektrometrie. *Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [112] Grisebach, H.: Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie, *Chem. Unserer Zeit*, **1969**, 3, 87–91.
- [113] Bassham, J. A.; Benson, A. A.; Kay, L. d.; Harris, A. Z.; Wilson, A. T.; Calvin, M.: The Path of Carbon in Photosynthesis. XXI. The Cyclic Regeneration of Carbon Dioxide Acceptor 1, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1760–1770.
- [114] Graening, T.: Isotopensubstitution in der organischen Synthesechemie, *Nachr. Chem.*, **2009**, 57, 773–778.
- [115] Ernest, I.: Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie, Springer, Wien, **1972**.
- [116] Binnewies, M.; Finze, M.; Jäckel, M.; Schmidt, P.; Willner, H.; Rayner-Canham, G.: Allgemeine und Anorganische Chemie, Springer Spektrum, Berlin, **2016**.
- [117] Simon, H.; Floss, H. G.: Bestimmung der Isotopenverteilung in markierten Verbindungen, Springer, Berlin, Heidelberg, **1967**.
- [118] Schore, N. E., Roy, K.-M., Krahé, E., Kindler, N., Vollhardt, K. P. C. (Eds.) Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [119] a) Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften: Das Element Kohlenstoff, in

- Kohlenstoff* (Ed.: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften), Springer, Berlin, Heidelberg, **1967**;
- b) Clusius, K.: Isotopentrennung durch Ionenwanderung, Destillation und Thermodiffusion, *Chemie Ing. Techn.*, **1963**, 35, 422–428.
- [120] a) Hutchison, C. A.; Stewart, D. W.; Urey, H. C.: The Concentration of C 13, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 8, 532–537;
b) Roberts, I.; Thode, H. G.; Urey, H. C.: The Concentration of C 13 by Chemical Exchange, *J. Chem. Phys.*, **1939**, 7, 137–138.
- [121] Urey, H. C.; Greiff, L. J.: Isotopic Exchange Equilibria, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, 321–327.
- [122] Eckert, B.; Leonhardt, J.; Standtke, K., DE19817529B4.
- [123] Picataggio, S.; Rohrer, T.; Deanda, K.; Lanning, D.; Reynolds, R.; Mielenz, J.; Eirich, L. D.: Metabolic Engineering of *Candida Tropicalis* for the Production of Long-Chain Dicarboxylic Acids, *Nat. Biotechnol.*, **1992**, 10, 894–898.
- [124] a) Eschenfeldt, W. H.; Zhang, Y.; Samaha, H.; Stols, L.; Eirich, L. d.; Wilson, C. R.; Donnelly, M. I.: Transformation of Fatty Acids Catalyzed by Cytochrome P450 Monooxygenase Enzymes of *Candida tropicalis*, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2003**, 69, 5992–5999;
b) Zibek, S.; Wagner, W.; Hirth, T.; Rupp, S.; Huf, S.: Fermentative Herstellung der α,ω -Dicarbonsäure 1,18-Oktadecendisäure als Grundbaustein für biobasierte Kunststoffe, *Chem. Ing. Tech.*, **2009**, 81, 1797–1808.
- [125] "Potassium cyanide", can be found under
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/60178?lang=de®ion=DE>.
29.04.2019.
- [126] "Potassium cyanide-¹³C", can be found under
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/297038?lang=de®ion=DE>.
29.04.2019.
- [127] Krüger, M.; Moser, M.; Ussar, S.; Thievessen, I.; Lubber, C. A.; Forner, F.; Schmidt, S.; Zanivan, S.; Fässler, R.; Mann, M.: SILAC mouse for quantitative proteomics uncovers kindlin-3 as an essential factor for red blood cell function, *Cell*, **2008**, 134, 353–364.
- [128] a) Savarino, V.; Vigneri, S.; Celle, G.: The ¹³C urea breath test in the diagnosis of *Helicobacter pylori* infection, *Gut*, **1999**, 45, 18-22;
b) Graham, D. Y.; Klein, P. D.; Evans, D. J.; Evans, D. G.; Alpert, L. C.; Opekun, A. R.; Boutton, T. W.: *Campylobacter pylori* detected noninvasively by the ¹³C-urea breath test, *Lancet*, **1987**, 1, 1174–1177.

- [129] a) Matsumoto, K.; Suehiro, M.; IIO, M.; Kawabe, T.; Shiratori, Y.; Okano, K.; Sugimoto, T.: [^{13}C]methacetin breath test for evaluation of liver damage, *Digest. Dis. Sci.*, **1987**, *32*, 344–348;
b) Mion, F.; Queneau, P. E.; Rousseau, M.; Brazier, J. L.; Paliard, P.; Minaire, Y.: Aminopyrine breath test: development of a ^{13}C -breath test for quantitative assessment of liver function in humans, *Hepatogastroenterology*, **1995**, *42*, 931–938;
c) Swart, G. R.; Baartman, E. A.; Wattimena, J. L.; Rietveld, T.; Overbeek, S. E.; van den Berg, J. W.: Evaluation studies of the ^{13}C -mixed triglyceride breath test in healthy controls and adult cystic fibrosis patients with exocrine pancreatic insufficiency, *Digestion*, **1997**, *58*, 415–420.
- [130] Delbende, B.; Perri, F.; Couturier, O.; Leodolter, A.; Mauger, P.; Bridgi, B.; Bizais, Y.; Des Varannes, S. B.; Andriulli, A.; Galmiche, J. P.: ^{13}C -octanoic acid breath test for gastric emptying measurement, *Eur. J. Gastroenterol. Hepatol.*, **2000**, *12*, 85–91.
- [131] Düwel, S.; Hundshammer, C.; Gersch, M.; Feuerecker, B.; Steiger, K.; Buck, A.; Walch, A.; Haase, A.; Glaser, S. J.; Schwaiger, M. et al.: Imaging of pH in vivo using hyperpolarized ^{13}C -labelled zymonic acid, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, 1–9.
- [132] Zelles, L.: Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterisation of microbial communities in soil: a review, *Biol. Fert. Soils*, **1999**, *29*, 111–129.
- [133] White, D. C.; Davis, W. M.; Nickels, J. S.; King, J. D.; Bobbie, R. J.: Determination of the sedimentary microbial biomass by extractible lipid phosphate, *Oecologia*, **1979**, *40*, 51–62.
- [134] White, D. C.; Stair, J.; Ringelberg, D.: Quantitative comparisons of in situ microbial biodiversity by signature biomarker analysis., *J. Ind. Microbiol. Biot.*, **1996**, *17*, 185–196.
- [135] a) Koecke, H.-U.; Emschermann, P.; Härle, E.: Biologie: Lehrbuch der allgemeinen Biologie für Mediziner und Naturwissenschaftler, Schattauer, Stuttgart, **2000**;
b) Koolman, J.; Röhm, K.-H.; Wirth, J.: Taschenatlas der Biochemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [136] Harayama, T.; Riezman, H.: Understanding the diversity of membrane lipid composition, *Nat. Rev. Mol. Cell Bio*, **2018**, *19*, 281–296.
- [137] Lechevalier, H.; Lechevalier, M. P.: Chemotaxis use of lipids-an overview, in *Microbial lipids* (Eds.: C. Ratledge, S. G. Wilkinson), Academic Press, London, **1988**, 869–902.
- [138] Zelles, L.; Bai, Q. Y.; Beck, T.; Beese, F.: Signature Fatty Acids in Phospholipids and Lipopolysaccharides as Indicators of Microbial Biomass and Community Structure in Agricultural Soils, *Soil Biol. Biochem.*, **1992**, *24*, 317–323.

- [139] Ottow, J. C. G.: Mikrobiologie von Böden. *Biodiversität, Ökophysiologie und Metagenomik*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [140] Leckie, S. E.: Methods of microbial community profiling and their application to forest soils, *For. Ecol. Manage.*, **2005**, *220*, 88–106.
- [141] Zelles, L.; Palojärvi, A.; Kandeler, E.; Lützwon, M. von; Winter, K.; Bai, Q. Y.: Changes in soil microbial properties and phospholipid fatty acid fractions after chloroform fumigation, *Soil Biol. Biochem.*, **1997**, *29*, 1325–1336.
- [142] Evershed, R. P.; Crossman, Z. M.; Bull, I. D.; Mottram, H.; Dungait, J. A. J.; Maxfield, P. J.; Brennand, E. L.: ¹³C-Labeling of lipids to investigate microbial communities in the environment, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **2006**, *17*, 72–82.
- [143] Lechevalier, M. P.: Lipids in bacterial taxonomy, in *Practical handbook of microbiology* (Ed.: W. M. O'Leary), CRC Press, Boca Raton, Fla, **1989**, 455–561.
- [144] Ratledge, C., Wilkinson, S. G. (Eds.) *Microbial lipids*, Academic Press, London, **1988**.
- [145] Haack, S. K.; Garchow, H.; Odelson, D. A.; Forney, L. J.; Klug, M. J.: Accuracy, Reproducibility, and Interpretation of Fatty Acid Methyl Ester Profiles of Model Bacterial Communities, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1994**, *60*, 2483–2493.
- [146] Kroppenstedt, R. M.: The genus *Nocardiopsis*, in *The prokaryotes* (Eds.: A. Balows, H. G. Trüper, M. Dworkin, W. Harder, K.-H. Schleifer), Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1992**, 1139–1156.
- [147] Galbraith, L.; Wilkinson, S. G.: Polar lipids and fatty acids of *Pseudomonas caryophylli*, *Pseudomonas gladioli* and *Pseudomonas pickettii*, *J. Gen. Microbiol.*, **1991**, *137*, 197–202.
- [148] Alugupalli, S.; Lanéelle, M. A.; Larsson, L.; Daffé, M.: Chemical characterization of the ester-linked 3-hydroxy fatty acyl-containing lipids in mycobacterium tuberculosis, *J. Bacteriol.*, **1995**, *177*, 4566–4570.
- [149] a) Bowmann, J. P.; Sly, L. I.; Nichols, P. d.; Hayward, A. C.: Revised taxonomy of the methanotrophs: description of *Methylobacter* gen. nov., emendation of *Methylococcus*, validation of *Methylosinus* and *Methylocystis* Species, and a Proposal that the Family Methylococcaceae Includes Only the Group I Methanotrophs, *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **1993**, *43*, 735–753;
b) Sundh, I.; BorgÅ¥, P.; Nilsson, M.; Svensson, B. H.: Estimation of cell numbers of methanotrophic bacteria in boreal peatlands based on analysis of specific phospholipid fatty acids, *FEMS Microbiol. Ecol.*, **1995**, *18*, 103–112.
- [150] Frostegård, Å.; Tunlid, A.; Bååth, E.: Changes in microbial community structure during long-term incubation in two soils experimentally contaminated with metals, *Soil Biol. Biochem.*, **1996**, *28*, 55–63.

- [151] a) Sakamoto, K.; Iijima, T.; Higuchi, R.: Use of specific phospholipid fatty acids for identifying and quantifying the external hyphae of the arbuscular mycorrhizal fungus *Gigaspora rosea*, *Soil Biol. Biochem.*, **2004**, *36*, 1827–1834;
b) Olsson, P. A.; van Aarle, I. M.; Gavito, M. E.; Bengtson, P.; Bengtsson, G.: ^{13}C Incorporation into Signature Fatty Acids as an Assay for Carbon Allocation in Arbuscular Mycorrhiza, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2005**, *71*, 2592–2599.
- [152] Zelles, L.; Bai, Q. Y.; Ma, R. X.; Rackwitz, R.; Winter, K.; Beese, F.: Microbial biomass, metabolic activity and nutritional status determined from fatty acid patterns and poly-hydroxybutyrate in agriculturally-managed soils, *Soil Biol. Biochem.*, **1994**, *26*, 439–446.
- [153] Dijkman, N. A.; Kromkamp, J. C.: Phospholipid-derived fatty acids as chemotaxonomic markers for phytoplankton: application for inferring phytoplankton composition, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **2006**, *324*, 113–125.
- [154] Watzinger, A.: Microbial phospholipid biomarkers and stable isotope methods help reveal soil functions, *Soil Biol. Biochem.*, **2015**, *86*, 98–107.
- [155] Frostegård, Å.; Tunlid, A.; Bååth, E.: Microbial biomass measured as total lipid phosphate in soils of different organic content, *J. Microbiol. Methods*, **1991**, *14*, 151–163.
- [156] Frostegård, Å.; Tunlid, A.; Bååth, E.: Phospholipid fatty acid composition, biomass, and activity of microbial communities from two soil types experimentally exposed to different heavy metals, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1993**, *59*, 3605–3617.
- [157] Gattinger, A.; Günthner, A.; Schloter, M.; Munch, J. C.: Characterisation of Archaea in Soils by Polar Lipid Analysis, *Acta Biotechnol.*, **2003**, *23*, 21–28.
- [158] Abraham, W. R.; Hesse, C.; Pelz, O.: Ratios of carbon isotopes in microbial lipids as an indicator of substrate usage, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1998**, *64*, 4202–4209.
- [159] Ekblad, A.; Nyberg, G.; Högberg, P.: ^{13}C -discrimination during microbial respiration of added C3-, C4- and ^{13}C -labelled sugars to a C3-forest soil, *Oecologia*, **2002**, *131*, 245–249.
- [160] Hanson, J. R.; Macalady, J. L.; Harris, D.; Scow, K. M.: Linking toluene degradation with specific microbial populations in soil, *Appl. Environ. Microbiol.*, **1999**, *65*, 5403–5408.
- [161] Bull, I. D.; Parekh, N. R.; Hall, G. H.; Ineson, P.; Evershed, R. P.: Detection and classification of atmospheric methane oxidizing bacteria in soil, *Nature*, **2000**, *405*, 175–178.
- [162] Crossman, Z. M.; Ineson, P.; Evershed, R. P.: The use of ^{13}C labelling of bacterial lipids in the characterisation of ambient methane-oxidising bacteria in soils, *Org. Geochem.*, **2005**, *36*, 769–778.

- [163] Maxfield, P. J.; Hornibrook, E. R. C.; Evershed, R. P.: Estimating high-affinity methanotrophic bacterial biomass, growth, and turnover in soil by phospholipid fatty acid ^{13}C Labeling, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2006**, 72, 3901–3907.
- [164] Crossman, Z. M.; Abraham, F.; Evershed, R. P.: Stable isotope pulse-chasing and compound specific stable carbon isotope analysis of phospholipid fatty acids to assess Methane Oxidizing Bacterial Populations in Landfill Cover Soils, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 1359–1367.
- [165] a) Crossman, Z. M.; WANG, Z.; Ineson, P.; Evershed, R. P.: Investigation of the effect of ammonium sulfate on populations of ambient methane oxidising bacteria by ^{13}C -labelling and GC/C/IRMS analysis of phospholipid fatty acids, *Soil Biol. Biochem.*, **2006**, 38, 983–990;
b) Mohanty, S. R.; Bodelier, P. L. E.; Floris, V.; Conrad, R.: Differential effects of nitrogenous fertilizers on methane-consuming microbes in rice field and forest soils, *Appl. Environ. Microbiol.*, **2006**, 72, 1346–1354;
c) Zimmermann, M.; Leifeld, J.; Fuhrer, J.: Quantifying soil organic carbon fractions by infrared-spectroscopy, *Soil Biol. Biochem.*, **2007**, 39, 224–231.
- [166] a) Mauclaire, L.; Pelz, O.; Thullner, M.; Abraham, W.-R.; Zeyer, J.: Assimilation of toluene carbon along a bacteria-protist food chain determined by ^{13}C -enrichment of biomarker fatty acids, *J. Microbiol. Methods*, **2003**, 55, 635–649;
b) Pelz, O.; Chatzinotas, A.; Andersen, N.; Bernasconi, S. M.; Hesse, C.; Abraham, W. R.; Zeyer, J.: Use of isotopic and molecular techniques to link toluene degradation in denitrifying aquifer microcosms to specific microbial populations, *Arch. Microbiol.*, **2001**, 175, 270–281.
- [167] Geyer, R.; Peacock, A. d.; Miltner, A.; Richnow, H.-H.; White, D. C.; Sublette, K. L.; Kästner, M.: In situ assessment of biodegradation potential using biotrap amended with ^{13}C -labeled benzene or toluene, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39, 4983–4989.
- [168] Paterson, E.; Gebbing, T.; Abel, C.; Sim, A.; Telfer, G.: Rhizodeposition shapes rhizosphere microbial community structure in organic soil, *New Phytol.*, **2007**, 173, 600–610.
- [169] Phillips, R. L.; Zak, D. R.; Holmes, W. E.; White, D. C.: Microbial community composition and function beneath temperate trees exposed to elevated atmospheric carbon dioxide and ozone, *Oecologia*, **2002**, 131, 236–244.
- [170] Ziegler, S. E.; White, P. M.; Wolf, D. C.; Thoma, G. J.: Tracking the fate and recycling of ^{13}C -labeled glucose in soil., *Soil Science*, **2005**, 170, 767–778.
- [171] Bruice, P. Y.; Lazar, T.; Reiser, O.: Organische Chemie. *Studieren kompakt*, Pearson Studium, München, **2011**.
- [172] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, **2012**.

- [173] Breitmaier, E.: Vom NMR-Spektrum zur Strukturformel organischer Verbindungen, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [174] Friebolin, H.: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. *Eine Einführung*, Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **1999**.
- [175] a) Bauer-Christoph, C.: Spirituosenanalytik. *Stichworte und Methoden von A - Z*, Behr, Hamburg, **2009**;
b) Richter, G.: Praktische Biochemie. *Grundlagen und Techniken ; 193 Abbildungen, 19 Tabellen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2003**.
- [176] Franchini, L.; Panza, L.; Kongmanas, K.; Tanphaichitr, N.; Faull, K. F.; Ronchetti, F.: An efficient and convenient synthesis of deuterium-labelled seminolipid isotopomers and their ESI-MS characterization, *Chem. Phys. Lipids*, **2008**, *152*, 78–85.
- [177] a) Drake, N. L.; Carhart, H. W.; Mozingo, R.: The Structure of Phellonic Acid 1, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 617–620;
b) Weber, M. E.; Schlesinger, P. H.; Gokel, G. W.: Dynamic assessment of bilayer thickness by varying phospholipid and hydrophile synthetic channel chain lengths, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 636–642;
c) Yuen, A. K.L.; Heinroth, F.; Ward, A. J.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T.: Novel bis(methylimidazolium)alkane bolaamphiphiles as templates for supermicroporous and mesoporous silicas, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2012**, *148*, 62–72;
d) Grube, A.; Timm, C.; Köck, M.: Synthesis and Mass Spectrometric Analysis of Cyclostelletamines H, I, K and L, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, *2006*, 1285–1295.
- [178] Mori, K.: Synthesis of all the six components of the female-produced contact sex pheromone of the German cockroach, *Blattella germanica* (L.), *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 4060–4071.
- [179] Marukawa, K.; Takikawa, H.; Mori, K.: Synthesis of the enantiomers of some methyl-branched cuticular hydrocarbons of the ant, *diacamma sp.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2001**, 305–314.
- [180] a) Nguyen, T. B.; Castanet, A.-S.; Nguyen, T.-H.; Nguyen, K. P. P.; Bardeau, J.-F.; Gibaud, A.; Mortier, J.: Synthesis of model long-chain ω -alkenyltrichlorosilanes and triethoxysilanes for the formation of self-assembled monolayers, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 647–651;
b) Merino, I.; Thompson, J. D.; Millard, C. B.; Schmidt, J. J.; Pang, Y.-P.: Bis-imidazoles as molecular probes for peripheral sites of the zinc endopeptidase of botulinum neurotoxin serotype A, *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, *14*, 3583–3591.
- [181] Effenberger, F.; Heid, S.: Synthesis of Model Compounds for the Formation of Self-Assembled Monolayers on a Silicon Surface, *Synthesis*, **1995**, 1126–1130.

- [182] Cahiez, G.; Chaboche, C.; Jézéquel, M.: Cu-Catalyzed Alkylation of Grignard Reagents: A New Efficient Procedure, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 2733–2737.
- [183] Drescher, S.; Meister, A.; Blume, A.; Karlsson, G.; Almgren, M.; Dobner, B.: General synthesis and aggregation behaviour of a series of single-chain 1,omega-bis(phosphocholines), *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 5300–5307.
- [184] Wedeking, K.; Mu, Z.; Kehr, G.; Sierra, J. C.; Lichtenfeld, C. M.; Grimme, S.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Chi, L.; Wang, W. et al.: Oligoethylene chains terminated by ferrocenyl end groups: synthesis, structural properties, and two-dimensional self-assembly on surfaces, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1618–1628.
- [185] Inci, B.; Wagener, K. B.: Decreasing the alkyl branch frequency in precision polyethylene: pushing the limits toward longer run lengths, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11872–11875.
- [186] Steinborn, D.: Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [187] Onyango, E. O.; Kelley, A. R.; Qian, D. C.; Gribble, G. W.: Syntheses of 1-Bromo-8-methylnaphthalene and 1-Bromo-5-methylnaphthalene, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 5970–5972.
- [188] Schill, G.; Beckmann, W.; Vetter, W.: Statistische Synthesen von Rotaxanen, *Chem. Ber.*, **1980**, *113*, 941–954.
- [189] Louw, S.; Burger, B. V.; Le Roux, M.; van Wyk, J. H.: Lizard epidermal gland secretions. II. Chemical characterization of the generation gland secretion of the sungazer, *Cordylus giganteus*, *J. Nat. Prod.*, **2011**, *74*, 1364–1369.
- [190] Cros, F.; Pelotier, B.; Piva, O.: Microwave-Assisted Cross-Metathesis of Unsaturated Thiocyanates: Application to the Synthesis of Thiocyanatins A and B and Analogues, *Synthesis*, **2010**, *2010*, 233–238.
- [191] Matsumori, N.; Yasuda, T.; Okazaki, H.; Suzuki, T.; Yamaguchi, T.; Tsuchikawa, H.; Doi, M.; Oishi, T.; Murata, M.: Comprehensive molecular motion capture for sphingomyelin by site-specific deuterium labeling, *Biochemistry*, **2012**, *51*, 8363–8370.
- [192] Cryle, M. J.; Matovic, N. J.; Voss, J. J. de: Products of cytochrome P450(BioI) (CYP107H1)-catalyzed oxidation of fatty acids, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 3341–3344.
- [193] Coxon, G. D.; Al Dulayymi, J.'a. R.; Morehouse, C.; Brennan, P. J.; Besra, G. S.; Baird, M. S.; Minnikin, D. E.: Synthesis and properties of methyl 5-(1'R,2'S)-(2-octadecylcycloprop-1-yl)pentanoate and other ω-19 chiral cyclopropane fatty acids and esters related to mycobacterial mycolic acids, *Chem. Phys. Lipids*, **2004**, *127*, 35–46.

- [194] Garcia Diaz, Y. R.; Wojno, J.; Cox, L. R.; Besra, G. S.: Synthesis of threitol ceramide and [¹⁴C]threitol ceramide, non-glycosidic analogues of the potent CD1d antigen α -galactosyl ceramide, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2009**, *20*, 747–753.
- [195] a) Harrison, C. R.; Hodge, P.: Polymer-Supported Reagents: The Use of Polymer-Supported Cyanide and Thiocyanate to Prepare Nitriles, Thiocyanates, and Isothiocyanates, *Synthesis*, **1980**, *1980*, 299–301;
b) Calas, M.; Ouattara, M.; Piquet, G.; Ziora, Z.; Bordat, Y.; Ancelin, M. L.; Escale, R.; Vial, H.: Potent antimalarial activity of 2-aminopyridinium salts, amidines, and guanidines, *J. Med. Chem.*, **2007**, *50*, 6307–6315;
c) Dhavale, D. D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A.: Novel synthetic equivalents of differentially protected tartaric aldehydes. A simple route to useful c-4 chiral synthons, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, *29*, 6163–6165.
- [196] Guaragna, A.; Nisco, M. de; Pedatella, S.; Pinto, V.; Palumbo, G.: An expeditious procedure for the synthesis of isotopically labelled fatty acids: preparation of 2,2-d₂-nonadecanoic acid, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, **2006**, *49*, 675–682.
- [197] Günthard, H.; Heinemann, S. D.; Prelog, V.: Über einige höhere normale α,ω -Dicarbonsäuren, *Helv. Chim. Acta*, **1953**, 1147–1159.
- [198] a) Black, H. K.; Weedon, B. C. L.: 368. Unsaturated fatty acids. Part I. The synthesis of erythrogenic (isanic) and other acetylenic acids, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1785;
b) Soliman, G.; Saleh, W.: Constituents of the seeds of *Corchorus olitorius*, L. Part II. Isolation of β -sitosterol and corchorolic acid, *J. Chem. Soc.*, **1954**, *0*, 1506–1508;
c) Obaza, J.; Smith, F. X.: A Malonic Ester Synthesis with Acid Chlorides. The Homologation of Oioic Acids, *Synt. Commun.*, **1982**, *12*, 19–23.
- [199] Ukawa, K.; Imamiya, E.; Yamamoto, H.; Mizuno, K.; Tasaka, A.; Terashita, Z.; Okutani, T.; Nomura, H.; Kasukabe, T.; Hozumi, M.: Synthesis and antitumor activity of new alkylphospholipids containing modifications of the phosphocholine moiety, *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, *37*, 1249–1255.
- [200] Chong, J. M.; Heuft, M. A.; Rabbat, P.: Solvent Effects on the Monobromination of α,ω -Diols: A Convenient Preparation of ω -Bromoalkanols, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5837–5838.
- [201] Fouquet, G.; Schlosser, M.: Bessere CC-Verknüpfungen durch kontrollierte Kupfer-Katalyse, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*, 50–51.
- [202] Zweifel, G.; Nagase, K.; Brown, H. C.: Hydroboration. XIII. The Hydroboration of Dienes with Disiamylborane. A Convenient Procedure for the Conversion of Selected Dienes into Unsaturated Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 190–195.
- [203] Elschenbroich, C.: Organometallics, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.

- [204] a) Patwardhan, S. A.: Synthesis of α,ω -Alkanediols. A Review, *Org. Prep. Proced. Int.*, **1994**, 26, 645–670;
b) Lukeš, R.; Havlíčková, L.; Dudek, V.: Über die einwirkung des Grignard-reagenz auf die amidgruppe XXXII. Darstellung der hentriakontandisäure-(1,31), *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1961**, 26, 1719–1722.
- [205] Yamashita, Y.; Mutoh, Y.; Yamasaki, R.; Kasama, T.; Saito, S.: Synthesis of 3rotaxanes that utilize the catalytic activity of a macrocyclic phenanthroline-Cu Complex: remarkable effect of the length of the axle precursor, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 2139–2145.
- [206] Girlanda-Junges, C.; Keyling-Bilger, F.; Schmitt, G.; Luu, B.: Effect of cyclohexenonic long chain fatty alcohols on neurite outgrowth. Study on structure-activity relationship, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 7735–7748.
- [207] Jiménez, T.; Barea, E.; Oltra, J. E.; Cuerva, J. M.; Justicia, J.: Mn(0)-mediated chemoselective reduction of aldehydes. Application to the synthesis of α -deuterioalcohols, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 7022–7025.
- [208] Brückner, R.: Reaktionsmechanismen. *Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [209] Nacsa, E. D.; Lambert, T. H.: Cyclopropenone catalyzed substitution of alcohols with mesylate ion, *Org. Lett.*, **2013**, 15, 38–41.
- [210] Polyakova, S. M.; Belov, V. N.; Yan, S. F.; Eggeling, C.; Ringemann, C.; Schwarzmann, G.; Meijere, A. de; Hell, S. W.: New GM1 Ganglioside Derivatives for Selective Single and Double Labelling of the Natural Glycosphingolipid Skeleton, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 2009, 5162–5177.
- [211] Heslinga, L.; Pabon, H. J. J.: Synthesis of the linoleic acid esters of some unsaturated long-chain ω -hydroxy fatty acids, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1984**, 103, 348–351.
- [212] Fujisawa, T.; Mori, T.; Kawara, T.; Sato, T.: One-step synthesis of ω -hydroxycarboxylic acids by the reaction of ω -metaloxylated Grignard reagents with β -propiolactones, *Chem. Lett.*, **1982**, 11, 569–570.
- [213] Stewart, L. C.; Kates, M.: Synthesis and characterization of deuterium-labelled dihexadecylglycerol and diphytanylglycerol phospholipids, *Chem. Phys. Lipids*, **1989**, 50, 23–42.
- [214] Taffa, D.; Kathiresan, M.; Walder, L.: Tuning the hydrophilic, hydrophobic, and ion exchange properties of mesoporous TiO₂, *Langmuir*, **2009**, 25, 5371–5379.
- [215] Kunkuma, V. L.; Kaki, S. S.; Rao, B. V. S. K.; Prasad, R. B. N.; Prabhavathi Devi, B. L. A.: A simple and facile method for the synthesis of 1-octacosanol, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2013**, 115, 921–927.

- [216] Curvey, N.; Luderer, S.; Walker, J.; Gokel, G.: Improved Syntheses of Benzyl Hydrophile Synthetic Cation-Conducting Channels, *Synthesis*, **2014**, *46*, 2771–2779.
- [217] a) Mandolini, L.; Vontor, T.: Ring-Closure Reactions. 13. 1 A Convenient Synthesis of Many-Membered Thiacycloalkanes, *Synt. Commun.*, **1979**, *9*, 857–861;
b) Molinas, M. F.; Candia, A. D.; Szajnman, S. H.; Rodríguez, J. B.; Martí, M.; Pereira, M.; Teixeira, M.; Todorovic, S.; Murgida, D. H.: Electron transfer dynamics of *Rhodothermus marinus* *caa3* cytochrome *c* domains on biomimetic films, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 18088–18098.
- [218] Rosillo, M.; Arnáiz, E.; Abdi, D.; Blanco-Urgoiti, J.; Domínguez, G.; Pérez-Castells, J.: Combination of RCM and the Pauson-Khand Reaction: One-Step Synthesis of Tricyclic Structures, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, *2008*, 3917–3927.
- [219] a) Bounds, D. G.; Linstead, R. P.; Weedon, B. C. L.: 487. Anodic syntheses. Part IX. Unsaturated and hydroxy-acids. A direct stereochemical connection of oleic and elaidic with erucic and brassidic acids, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2393;
b) Mirviss, S. B.: Synthesis of ω -unsaturated acids, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 1948–1951.
- [220] Nair, M.S.R.; Mathur, H. H.; Bhattacharyya, S. C.: Macrocyclic musk compounds—IV, *Tetrahedron*, **1963**, *19*, 905–909.
- [221] Latscha, H. P.; Kazmaier, U.; Klein, H. A.: *Organische Chemie*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [222] Hon, Y.-S.; Wong, Y.-C.; Chang, C.-P.; Hsieh, C.-H.: Tishchenko reactions of aldehydes promoted by diisobutylaluminum hydride and its application to the macrocyclic lactone formation, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 11325–11340.
- [223] Adamkiewicz, M.; O'Hagan, D.; Hähner, G.: Bis(trifluoromethyl)methylene addition to vinyl-terminated SAMs: a gas-phase C-C bond-forming reaction on a surface, *Langmuir*, **2014**, *30*, 5422–5428.
- [224] Tashiro, T.; Mori, K.: Synthesis of sphingolipids with an ω -esterified long acyl chain, ceramide components of the human epidermis, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **2012**, *76*, 1715–1720.
- [225] a) Zimmermann, F.; Meux, E.; Mieloszynski, J.-L.; Lecuire, J.-M.; Oget, N.: Ruthenium catalysed oxidation without CCl_4 of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 3201–3203;
b) Travis, B. R.; Narayan, R. S.; Borhan, B.: Osmium tetroxide-promoted catalytic oxidative cleavage of olefins: an organometallic ozonolysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3824–3825.
- [226] Lee, D. G.; Lamb, S. E.; Chang, V. S.: Carboxylic Acids from the Oxidation of Terminal Alkenes by Permanganate: Nonadecanoic Acid, *Org. Synth.*, **1981**, *60*, 11.

- [227] Chiruta, C.; Jachak, S.; Clive, D. L.J.: A convenient general method for the synthesis of hydroxy diacids, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 3141–3143.
- [228] Ohba, Y.; Takatsuji, M.; Nakahara, K.; Fujioka, H.; Kita, Y.: A highly efficient macrolactonization method via ethoxyvinyl ester, *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 3526–3537.
- [229] Tori, M.; Sono, M.; Asakawa, Y.: Hydroxylation of Aliphatic Compounds with m-Chloroperbenzoic Acid. Synthesis of Hydroxylated Vitamin K Analogues, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, *58*, 2669–2672.
- [230] Apostel, C.; Dippold, M.; Glaser, B.; Kuzyakov, Y.: Biochemical pathways of amino acids in soil: Assessment by position-specific labeling and ^{13}C -PLFA analysis, *Soil Biol. Biochem.*, **2013**, *67*, 31–40.
- [231] Merritt, D. A.; Hayes, J. M.: Factors controlling precision and accuracy in isotope-ratio-monitoring mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 2336–2347.
- [232] Schmitt, J.; Glaser, B.; Zech, W.: Amount-dependent isotopic fractionation during compound-specific isotope analysis, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, *17*, 970–977.
- [233] Glaser, B.; Amelung, W.: Determination of ^{13}C natural abundance of amino acid enantiomers in soil: methodological considerations and first results, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2002**, *16*, 891–898.
- [234] Gearing, P. J.; Gearing, J. N.; Maughan, J. T.; Oviatt, C. A.: Isotopic distribution of carbon from sewage sludge and eutrophication in the sediments and food web of estuarine ecosystems, *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25*, 295–301.
- [235] Gunina, A.; Dippold, M. A.; Glaser, B.; Kuzyakov, Y.: Fate of low molecular weight organic substances in an arable soil: From microbial uptake to utilisation and stabilisation, *Soil Biol. Biochem.*, **2014**, *77*, 304–313.
- [236] Armas-Herrera, C. M.; Dignac, M.-F.; Rumpel, C.; Arbelo, C. D.; Chabbi, A.: Management effects on composition and dynamics of cutin and suberin in topsoil under agricultural use, *Eur J Soil Science*, **2016**, *67*, 360–373.
- [237] Griffiths, B.S.; Ritz, K.; Ebbelwhite, N.; Dobson, G.: Soil microbial community structure: Effects of substrate loading rates, *Soil Biol. Biochem.*, **1998**, *31*, 145–153.
- [238] a) Rousk, J.; Bååth, E.: Fungal biomass production and turnover in soil estimated using the acetate-in-ergosterol technique, *Soil Biol. Biochem.*, **2007**, *39*, 2173–2177;
b) Bååth, E.: Growth Rates of Bacterial Communities in Soils at Varying pH: A Comparison of the Thymidine and Leucine Incorporation Techniques, *Microb. Ecol.*, **1998**, *36*, 316–327.
- [239] Moore, J.; McCann, K.; Rüter, P.: Modeling trophic pathways, nutrient cycling, and dynamic stability in soils, *Pedobiologia*, **2005**, *49*, 499–510.

- [240] Apostel, C.; Herschbach, J.; Bore, E. K.; Spielvogel, S.; Kuzyakov, Y.; Dippold, M. A.: Food for microorganisms: Position-specific ^{13}C labeling and ^{13}C -PLFA analysis reveals preferences for sorbed or necromass C, *Geoderma*, **2018**, *312*, 86–94.
- [241] Lawlor; Knighta; Barbosa-Jeffersona; Laneb; Lilleyc; Patond; McGratha; O'Flahertya; Hirscha: Comparison of methods to investigate microbial populations in soils under different agricultural management, *Microb. Ecol.*, **2000**, *33*, 129–137.
- [242] Geyer, K. M.; Dijkstra, P.; Sinsabaugh, R.; Frey, S. D.: Clarifying the interpretation of carbon use efficiency in soil through methods comparison, *Soil Biol. Biochem.*, **2019**, *128*, 79–88.
- [243] a) DeLucia; E. H.; Drake, J. E.; Thomas, R. B.; Gonzalez-Meler, M.: Forest carbon use efficiency: is respiration a constant fraction of gross primary production?, *Global Change Biology*, **2007**, *13*, 1157–1167;
b) Li, Y.; Fan, J.; Hu, Z.: Comparison of Carbon-Use Efficiency Among Different Land-Use Patterns of the Temperate Steppe in the Northern China Pastoral Farming Ecotone, *Sustainability*, **2018**, *10*, 487;
c) Manzoni, S.; Taylor, P.; Richter, A.; Porporato, A.; Agren, G. I.: Environmental and stoichiometric controls on microbial carbon-use efficiency in soils, *New Phytol.*, **2012**, *196*, 79–91;
d) Sinsabaugh, R. L.; Manzoni, S.; Moorhead, D. L.; Richter, A.: Carbon use efficiency of microbial communities: stoichiometry, methodology and modelling, *Ecology letters*, **2013**, *16*, 930–939.
- [244] Dijkstra, P.; Salpas, E.; Fairbanks, D.; Miller, E. B.; Hagerty, S. B.; van Groenigen, K. J.; Hungate, B. A.; Marks, J. C.; Koch, G. W.; Schwartz, E.: High carbon use efficiency in soil microbial communities is related to balanced growth, not storage compound synthesis, *Soil Biol. Biochem.*, **2015**, *89*, 35–43.
- [245] Amelung, W.; Blume, H.-P.; Fleige, H.; Horn, R.; Kandeler, E.; Kögel-Knabner, I.; Kretzschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.-M.: Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde, Springer Spektrum, Berlin, **2018**.
- [246] Mendez-Millan, M.; Dignac, M.-F.; Rumpel, C.; Derenne, S.: Can cutin and suberin biomarkers be used to trace shoot and root-derived organic matter? A molecular and isotopic approach, *Biogeochemistry*, **2011**, *106*, 23–38.
- [247] Yoneda, N.; Fukata, Y.; Asano, K.; Matsubara, S.: Asymmetric Synthesis of Spiroketal with Aminothiourea Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*, 15497–15500.
- [248] Denholm, A.; Kelly, H.; Robins, D.: Pyrrolizidine Alkaloid Biosynthesis. Synthesis of N-((4- ^{14}C)-4-Aminobutyl)-1,2-didehydropyrrolidinium and its Incorporation into Different Pyrrolizidine Bases (Necines), *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 2003–2007.

-
- [249] Zakharkin, L. I.; Anikina, E. V.: Friedel-Crafts alkylation of benzene by normal (omega)-chloroalkanoic acids and their methyl esters and nitriles, *Russ. Chem. Bull.*, **1987**, *36*, 327–330.
- [250] Wender, P. A.; White, A. W.: Organobis(cuprates): a new class of reagents and method for spiroannulation, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2218–2223.
- [251] a) Inselsbacher, E.; Ripka, K.; Klaubauf, S.; Fedosoyenko, D.; Hackl, E.; Gorfer, M.; Hood-Novotny, R.; Wirén, N. von; Sessitsch, A.; Zechmeister-Boltenstern, S. et al.: A cost-effective high-throughput microcosm system for studying nitrogen dynamics at the plant-microbe-soil interface, *Plant Soil*, **2009**, *317*, 293–307;
b) Inselsbacher, E.; Wanek, W.; Ripka, K.; Hackl, E.; Sessitsch, A.; Strauss, J.; Zechmeister-Boltenstern, S.: Greenhouse gas fluxes respond to different N fertilizer types due to altered plant-soil-microbe interactions, *Plant Soil*, **2011**, *343*, 17–35.
- [252] Knapp, D. R.: Handbook of analytical derivatization reactions, Wiley, New York, **1979**.
- [253] Serra, O.; Figueras, M.; Franke, R.; Prat, S.; Molinas, M.: Unraveling ferulate role in suberin and periderm biology by reverse genetics, *Plant Signal. Behav.*, **2010**, *8*, 953–958.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Transmissionselektronen-mikroskopische Aufnahme angrenzender Epidermiszellen einer Tomatenfrucht ^[1]	7
Abbildung 2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Blütenblattoberfläche von <i>Mutisia decurrens</i> ^[6]	7
Abbildung 3: Schematischer Querschnitt durch ein Blatt mit aufliegender.....	10
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Wurzelquerschnitts ^[12]	11
Abbildung 5: Schematischer Querschnitt durch 2 angrenzende Endodermiszellen.....	12
Abbildung 6: Modellvorstellung zum Aufbau des Suberinpolymers ^[73]	14
Abbildung 7: Ultrastruktur suberinisierter Zellwände einer Kartoffelknolle ^[52]	15
Abbildung 8: Schema zur Biosynthese der Cutin- und Suberinmonomere.	18
Abbildung 9: Schema zur Synthese der Polyester Cutin und Suberin (verändert nach ^[2]).....	19
Abbildung 10: Strukturbeispiel eines Phospholipids (verändert nach ^[136])	26
Abbildung 11: IR-Spektren von 14-Hydroxytetradecannitril und [1- ¹³ C ₁]14-Hydroxytetradecannitril	34
Abbildung 12: ¹ H-NMR-Spektrum von Eicosandisäure	37
Abbildung 13: ¹ H-NMR-Spektrum von [1,20- ¹³ C ₂]Eicosandisäure	38
Abbildung 14: Aufspaltungsdiagramm	39
Abbildung 15: Vergrößerte Resonanz und das Aufspaltungsdiagramm der Wasserstoffkerne B	40
Abbildung 16: ¹³ C-NMR-Spektrum von [1- ¹³ C ₁]18-Nonadecannitril	42
Abbildung 17: Gaschromatogramm einer GC/MS-Messung von [1,18- ¹³ C ₂]Octadecandinitril.....	44
Abbildung 18: Massenspektrum von 1,18-Octadecandinitril (EI)	45
Abbildung 19: Massenspektrum von [1,18- ¹³ C ₂]Octadecandinitril (EI).....	46
Abbildung 20: Schema zur Synthese von [1,12- ¹³ C ₂]Dodecandisäure und [1,14- ¹³ C ₂]Tetradecandisäure	50
Abbildung 21: Schema zur Synthese ¹³ C-markierter Dicarbonsäuren mit den geradzahligem Kettenlängen C ₁₆ bis C ₂₄	51
Abbildung 22: Schema zur Synthese der ¹³ C-markierten Dicarbonsäuren mit den Kettenlängen C ₂₄ , C ₂₆ , C ₃₀	52
Abbildung 23: Schema zur Darstellung α,ω -Diole (5 - 9, 40)	53
Abbildung 24: Schema zur Darstellung von α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (10 - 12)	55

Abbildung 25: Schema zur Darstellung von α,ω -Alkyl-bis-tosylaten (13, 14).....	55
Abbildung 26: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,22-Bis(4-methylbenzensulfonat)docosan (14)	57
Abbildung 27: Schema zur Darstellung von ω -Bromalkenen (25 - 27, 68 - 70)	58
Abbildung 28: Mögliche Nebenprodukte der Grignard-mono-Kupplung (verändert nach ^[183]).....	59
Abbildung 29: Schema zur Darstellung von α,ω -Dibromalkenen (28 - 30)	61
Abbildung 30: ^1H -NMR-Spektrum von 1,24-Dibromtetracos-12-en (28).....	63
Abbildung 31: Schema zur Darstellung von α,ω -Dibromalkanen (31 - 33)	65
Abbildung 32: IR-Spektren von 1,28-Dibromoctacos-14-en (30) und 1,28-Dibromoctacosan (33).....	66
Abbildung 33: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (3b, 4b).....	68
Abbildung 34: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (15b - 19b)	69
Abbildung 35: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dinitrile (34b - 36b)	70
Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von ^{13}C -markiertem Hexacosandinitril (34b).....	72
Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von ^{13}C -markiertem Eicosandinitril (17b).....	73
Abbildung 38: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren (3b, 4b, 20b - 24b).....	75
Abbildung 39: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter Dicarbonsäuren (37b - 39b).....	76
Abbildung 40: ^{13}C -NMR-Spektrum von [1,18- $^{13}\text{C}_2$]Octadecandisäure (21b)	79
Abbildung 41: Schema zur Synthese von [1- $^{13}\text{C}_1$]14-Hydroxytetradecansäure (43b).....	81
Abbildung 42: Schema zur Synthese von 1,14-Dibromtetradecan (44).....	83
Abbildung 43: Schema zur Synthese von [1- $^{13}\text{C}_1$]Hydroxyoctadecansäure (49b)	83
Abbildung 44: Schema zur Synthese der ^{13}C -markierten ω -Hydroxycarbonsäuren der Kettenlängen C_{18} , C_{22} und C_{30}	84
Abbildung 45: Schema zur Darstellung von α,ω -Dienen (50 -52).....	85
Abbildung 46: Schema zur Darstellung von α,ω -Diolen (50 - 52)	88
Abbildung 47: Schema zur Darstellung von 13-Bromtridecan-1-ol (40)	90
Abbildung 48: Schema zur Darstellung von ω -Bromalkoholen (47, 56 - 57)	91
Abbildung 49: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxynitrile (41, 47, 56, 57).....	95
Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum von [1- $^{13}\text{C}_1$]18-Hydroxyoctadecannitril (48b)	97
Abbildung 51: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (43b, 49b)	99
Abbildung 52: IR-Spektrum von 22-Hydroxydocosansäure (60a)	100
Abbildung 53: Schema zur Darstellung ^{13}C -markierter ω -Hydroxycarbonsäuren (60b, 61b)	101

Abbildung 54: IR-Spektren von 18-Hydroxyoctadecansäure (60a) und [1- ¹³ C ₁]18-Hydroxyoctadecansäure	103
Abbildung 55: Schema zur ¹³ C-Markierung von ω-Hydroxycarbonsäuren am Kohlenstoffatom der Hydroxygruppe	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 56: Schema zur ¹³ C-Markierung der ω-Hydroxycarbonsäuren mit den Kettenlängen C ₁₄ , C ₁₅ , C ₁₈ , C ₂₂ und	108
Abbildung 57: Schema zur Synthese von 1,20-Dibromeicosan.....	109
Abbildung 58: Schema zur Darstellung von α,ω-Dibromalkanen (44, 67).....	110
Abbildung 59: Schema zur Darstellung von ¹³ C-markierten ω-Alkenylnitrilen (71 - 75).....	112
Abbildung 60: Schema zur Darstellung von ¹³ C-markierten ω-Alkenylsäuren (76b - 80b) ..	114
Abbildung 61: Schema zur Darstellung ¹³ C-markierter ω-Alkenylalkohole (81b – 85b).....	116
Abbildung 62: ¹³ C-NMR-Spektrum von [1- ¹³ C ₁]Hexadec-15-en-1-ol (82b)	119
Abbildung 63: Schema zur Darstellung ¹³ C-markierter ω-Alkenylacetate (86b - 90b).....	121
Abbildung 64: IR-Spektren von Tricos-22-enylacetat (89) und [1- ¹³ C ₁]Tricos-22-enylacetat (89)	123
Abbildung 65: Schema zur Darstellung ¹³ C-markierter ω-Acetoxy-carbonsäuren (91b - 95b).....	124
Abbildung 66: ¹ H-NMR-Spektrum von [15- ¹³ C ₁]15-Acetoxy-pentadecansäure (92b)	127
Abbildung 67: Schema zur Darstellung ¹³ C-markierter ω-Hydroxycarbonsäuren (91b -95b).....	129
Abbildung 68: ¹ H-NMR-Spektrum von[18- ¹³ C ₁]18-Hydroxyoctadecansäure (98b).....	132
Abbildung 69: Einbau der ¹³ C-markierten Säuren in die PLFA der grampositiven Gruppen G+1 und G+2.....	139
Abbildung 70: Einbau der ¹³ C-markierten Säuren in die PLFA der gramnegativen Gruppen G-1 und G-2	142
Abbildung 71: Einbau der ¹³ C-markierten Säuren in die PLFA der eukaryotischen Gruppe Pilze/VAM	143
Abbildung 72: Einbau der ¹³ C-markierten Säuren in die PLFA der Gruppen der Actinomyceten Ac1 und Act2	144
Abbildung 73: Einbau der ¹³ C-markierten Säuren in die PLFA von Mikroorganismen.....	146
Abbildung 74: Kumulatives ¹³ CO ₂ aus dem Boden	149
Abbildung 75: Mikrokosmos	309
Abbildung 76: Mikrokosmos mit Boden und Dicarbonsäure befüllt.....	310

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Monomere Zusammensetzung von Cutin- und Suberinpolyestern im Vergleich (verändert nach ^[9])	13
Tabelle 2: Charakteristische PLFA verschiedener Gruppen von Mikroorganismen (verändert nach ^[132]).....	28
Tabelle 3: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Diole (5 - 9, 40).....	54
Tabelle 4: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Alkyl-bis-tosylate (10 - 14).....	56
Tabelle 5: Isolierte Ausbeuten der ω -Bromalkene (25 - 27, 68 - 70).....	60
Tabelle 6: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Dibromalkene (28 - 30).....	62
Tabelle 7: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Dibromalkane (31 - 33).....	66
Tabelle 8: Isolierte Ausbeuten der Dinitrile (1, 2, 15 - 19, 34 - 36).....	71
Tabelle 9: Isolierte Ausbeuten der Dicarbonsäuren (3, 4, 20 - 25, 37 - 39).....	77
Tabelle 10: Isolierte Ausbeuten der ¹³ C-markierten Dicarbonsäuren (3b, 4b, 20b - 24b, 37b - 39b) über 2 Stufen.....	78
Tabelle 11: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Diene (50 - 52).....	87
Tabelle 12: Isolierte Ausbeuten der α,ω -Diole (53 - 55).....	89
Tabelle 13: Isolierte Ausbeuten der ω -Bromalkohole (41, 47, 56, 57).....	93
Tabelle 14: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxynitrile (42, 48, 58, 59).....	96
Tabelle 15: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxycarbonsäuren (43, 49, 60, 61).....	102
Tabelle 16: Isolierte Ausbeuten der ¹³ C-markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (43, 49, 60, 61) über 2 Stufen	102
Tabelle 17: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylnitrile (71 - 75).....	113
Tabelle 18: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylsäuren (76 - 80).....	115
Tabelle 19: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylalkohole (81 - 85).....	118
Tabelle 20: Isolierte Ausbeuten der ω -Alkenylacetate (86 - 90).....	122
Tabelle 21: Isolierte Ausbeuten der ω -Acetoxycarbonsäuren (91 - 95).....	126
Tabelle 22: Isolierte Ausbeuten der ω -Hydroxycarbonsäuren (96b - 100b).....	130
Tabelle 23: Isolierte Ausbeuten der ¹³ C-markierten ω -Hydroxycarbonsäuren (96b - 100b) über 6 Stufen	131
Tabelle 24: Mikrobielle Gruppierung basierend auf einer Faktorenanalyse des Phospho- lipidfettsäure-Gehalts und dem Vergleich mit Reinkulturergebnissen	138
Tabelle 25: Fettsäuren der Standardmischung	312

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich im Laufe der vorliegenden Dissertationsschrift unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Imhof für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Dissertation in seiner Arbeitsgruppe, für die interessante und fordernde Themenstellung sowie der freien Gestaltung meiner Forschungsarbeit. Die fortwährende, freundliche Betreuung sowie die vielen Hinweise und Anregungen haben in großem Maße zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen.

Frau Prof. Dr. Spielvogel möchte ich dafür danken, dass Sie mir die Inkubationsexperimente mit den ausgewählten ^{13}C -markierten Dicarbonsäuren ermöglichte und mich bei der Planung dieser Versuchsreihen unterstützte. Mein Dank gilt auch Frau Jun.-Prof. Dr. Dippold für die Möglichkeit die Experimente an der Georg-August-Universität Göttingen durchzuführen, für ihre zahlreichen Ratschläge und ihre Unterstützung bezüglich fachlicher Fragen. Weiterhin danke ich Frau Jennifer Herschbach und Herrn Hamed Kashi, die bei den bodenkundlichen Experimenten zeitweise mitgewirkt haben.

Der gesamten Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Imhof danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die kooperative Zusammenarbeit. Insbesondere gilt mein Dank den ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenkollegen Dr. Jan Fleischhauer, Dr. Katharina Heintz, M. Sc. Viktor Martens, M. Sc. Nadine Peez sowie Dipl. Chem. Markus Schwierz für das sehr angenehme Arbeitsklima im Büro und im Labor sowie den vielen konstruktiven Anregungen. Herrn Felix Hollstein danke ich für die synthetischen Arbeiten im Rahmen seiner Bachelorarbeit, die Eingang in diese Dissertationsschrift fanden.

Des Weiteren möchte ich der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie um Herrn Prof. Dr. Scholz danken. Herrn Dr. Kunze gilt mein Dank für die Bereitstellung des IR-Spektrometers und die Möglichkeit zur Nutzung des Vakuumtrockenschanks.

Ebenfalls danke ich der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Imhof an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn sowie der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Pryce an der Dublin City University, die mich bis zum Eintreffen des NMR-Spektrometers in Koblenz,

durch das Anfertigen von NMR-Messungen unterstützt haben. Bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Beckert an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und bei Herrn Dr. Täuscher von der Technischen Universität Ilmenau möchte ich mich für die Durchführung der zahlreichen Elementaranalysen bedanken.

Schließlich danke ich meiner Familie für die Unterstützung in allen Lebenslagen ganz herzlich.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie die Anteile beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind. Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Zudem habe die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht. Ich versichere, dass ich weder diese noch eine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht habe. Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und gegebenenfalls auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz im Oktober 2019

(Unterschrift)