

Bei diesen Beobachtungen habe ich versucht, solche Irrthümer auszuschliessen, die mir bekannt waren. Es ist allerdings möglich, dass trotz der Uebereinstimmung der verschiedenen Werthe die Resultate durch nicht beobachtete und constante Fehler afficirt sind. Die Erfahrung lehrt uns, dass keine Bestimmung des einen Atomgewichts, wie gut auch die einzelnen Beobachtungen unter einander übereinstimmen, für ganz zufriedenstellend angesehen werden kann, wenn sie von einem einzelnen Reagens abhängt oder sich auf ein einzelnes Verhältniss bezieht. Aus diesem Grunde habe ich mich bestrebt, meine Beobachtungen auf andere Verbindungen des Titans auszudehnen, um den Charakter der Reaktion zu ändern. Leider finden wir, dass sich verhältnissmässig wenige Körper, welche Titan enthalten, für den Zweck der Bestimmung des Atomgewichts darbieten.

Ich stelle jetzt Versuche mit dem Tetrabromid an, welches einigermassen dem Tetrachlorid vorzuziehen ist; die Resultate, welche sich aus seinen Analysen ergeben, werde ich für eine andere Mittheilung vorbehalten, welche auch Einzelheiten über die Darstellung der angewandten Substanzen, der Wägemethode, die Ausführung der Versuche, den Einfluss von Irrthümern u. s. w. enthalten wird.

In Beziehung auf das Tetrabromid möchte ich hier noch bemerken, dass es sehr leicht aus Bromwasserstoffsäure und Tetrachlorid hergestellt werden kann und dieses als eine bequemere Art der Darstellung erscheint, als die zuerst von Duppa benutzte.

530. F. Krafft: Zur Darstellung höherer Olefine, insbesondere über Dodecylen $C_{12}H_{24}$, Tetradeccylen $C_{14}H_{28}$, Ceten oder Hexadecylen $C_{16}H_{32}$ und Octadecylen $C_{18}H_{36}$.

(Eingegangen am 18. December.)

Bei Beschreibung der Reihe von höheren Normalparaffinen C_nH_{2n+2} wurde bereits (diese Berichte XV, 1722) die Absicht ausgesprochen, auch für die Darstellung der entsprechenden noch unbekanntem Aethylenhomologen C_nH_{2n} ein brauchbares Verfahren auszuarbeiten. Die vor Kurzem einlässlich durch mich charakterisirten normalprimären Alkohole (diese Berichte XVI, 1714) bilden nun ein bequemes Ausgangsmaterial, das unter anderem gestattet, solche Kohlenwasserstoffe rein zu bereiten und ihre Eigenschaften mit einer für weitere Studien ausreichenden Sicherheit festzustellen.

Eine vorläufige Kenntniss von diesem Gebiet hat maß bis jetzt hauptsächlich durch die Beobachtungen, welche Dumas und Péligot (Ann. Chim. Phys. [2], 62, 8. — 1836) gelegentlich ihrer Unter-

suchung des Cetylalkohols über das »Ceten« machten. Zu dessen Bereitung liessen sie Phosphorsäureanhydrid auf den Alkohol einwirken, wobei die Reaktion offenbar so verläuft, dass zunächst ein Aether entsteht, welcher in einer weiteren Phase unter dem Einfluss der Wärme in das Hydrocarbür und Phosphorsäure zerfällt. Etwas später machte Smith (Ann. Chim. Phys. [3], 6, 40) die beachtenswerthe Wahrnehmung, dass schon der Wallrath — welcher, wie Heintz dann (Pogg. Ann. 93, 536) schliesslich zeigte, vorwiegend aus Cetylpalmitat besteht — durch trockene Destillation eine Spaltung in Palmitinsäure und Ceten erleidet. Nach ihm hat man die Zersetzungsgleichung



welche natürlich zugleich als Vorbild zahlreicher, mit ähnlichen Muttersubstanzen stets in gleichem Sinne verlaufender Dissociationen gelten darf. Man kann sich nun leicht davon überzeugen, dass beim Erhitzen des allerdings im Vacuum unzersetzt flüchtigen Wallraths unter nur mässig vermindertem Druck die Spaltung noch immer vollständig in der angegebenen Richtung verläuft und ferner davon, dass es beim Zurücklassen eines kleinen Rückstandes in der Retorte dann gelingt, die bei der Zerlegung des hochmolekularen Aethers unter Atmosphärendruck nach Smith schliesslich sich bildenden secundären Zersetzungsprodukte so gut wie ganz zu vermeiden. Es entsteht also aus einem derartigen Aether neben dem Olefin nur noch die unschwer abzuscheidende Fettsäure, die für den vorliegenden Zweck wegen ihrer verhältnissmässig indifferenten Eigenschaften im Vergleich mit anderen wasserentziehenden Mitteln als ein höchst vortheilhaftes erscheinen muss. Somit verfügt man über ein für die Gewinnung der höheren Olefine geeignetes und ergiebiges Verfahren. An diese Wahrnehmung schlossen sich deshalb bald zum Ziele führende Versuche an, aus den höheren synthetischen Alkoholen dem Wallrath ähnliche reine Aether und dann durch deren Dissociation homologenfreie Olefine zu erhalten. Nachfolgend sollen einige Resultate dieser leicht ausführbaren Untersuchungen mitgetheilt werden.

Bringt man gleiche Moleküle zerriebene Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid zusammen, unterstützt die bald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und erhitzt zur Verjagung des entstandenen Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur ca. 15 mm, bis auf 150°, so wiegt das in der Retorte zurückgebliebene Oel genau so viel, als der Theorie nach von reinem Palmitylchlorid $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{OCl}$ sich bilden muss. Mit normalprimärem Dodecylalkohol (Schmp. 24°) reagirt das Chlorid unter Wärmeentbindung und Entwicklung von Chlorwasserstoff; zur Vollendung der Reaktion bringt man das Gefäss in ein Oelbad und steigert dessen

Temperatur zuletzt ganz kurze Zeit auf 160—180°. Mischt man die beiden Körper im Verhältniss der Moleculargewichte, mit einem geringen Ueberschuss des Säurechlorids, so erstarrt das Produkt beim Erkalten zu einer kaum gefärbten, gross-krystallinischen Masse, welche nach dem Auskochen mit etwas Alkohol reines Dodecylpalmitat $C_{28}H_{56}O_2$ ist. Dasselbe schießt aus viel Alkohol oder wenig Aether leicht in grossen, bei ca. 41° schmelzenden Blättern an, deren Analyse zu 79.12 pCt. Kohlenstoff, 13.35 pCt. Wasserstoff und 7.53 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) führte, während sich für obige Formel 79.24 pCt. Kohlenstoff, 13.21 pCt. Wasserstoff und 7.55 pCt. Sauerstoff berechnen. — Unter sehr stark vermindertem Druck lässt sich dieser Körper, wie auch seine unten genannten Homologen ohne Zersetzung destilliren: bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, besser noch einer Pression von ca. 600 mm findet dagegen schon durch eine Destillation fast vollständige Spaltung in Olefin und Fettsäure statt. Das einzige Hydrocarbür, welches hierbei entsteht, und sich durch Rectificiren sowie Behandeln mit weingeistiger Kalilauge sehr rasch auf einen völlig constanten Siedepunkt — unter 15 mm 96° — bringen lässt, ist das Dodecylen $C_{12}H_{24}$. Die Kohlenwasserstoffbestimmung desselben ergab 85.54 pCt. Kohlenstoff und 14.45 pCt. Wasserstoff, während der Formel, wie übrigens allen Gliedern der homologen Reihe C_nH_{2n} , 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff zukommen. Das specifische Gewicht, auf Wasser von 4° bezogen, war bei verschiedenen Temperaturen: $d_0 = 0.7729$; $d_{15} = 0.7620$; $d_{30} = 0.7511$. Der Erstarrungs- sowie Schmelzpunkt der rektificirten Flüssigkeit wurden nach der bereits früher (diese Berichte XV, 1694) für stärkere Kältegrade angegebenen Methode vermittelt schwefliger Säure zu — 31° bestimmt. Die mindestens sehr annähernde Richtigkeit dieser Beobachtung ergibt sich nebenbei aus dem Vergleich mit den höheren Homologen des Dodecylens. Für das specifische Gewicht des flüssigen Kohlenwasserstoffs bei der Erstarrungstemperatur berechnet sich aus obigem sehr approximativ $d_{-31} = 0.7954$. Zur möglichst sicheren Feststellung der Eigenschaften wurde das Dodecylen wiederholt in grösserer Menge dargestellt und hierbei die vorstehenden Angaben völlig bestätigt. Der Schmelzpunkt lag jetzt bei — 31.5°, das Volumgewicht war $d_0 = 0.7732$. — Sobald bei der ersten Rektifikation der Spaltungsprodukte des Dodecylpalmitats aller Kohlenwasserstoff abdestillirt ist, steigt der Quecksilberfaden plötzlich, unter 15 mm auf ca. 214—218°, wo dann Palmitinsäure (Siedepunkt 215° unter 15 mm) übergeht, während nur eine kleine Menge von bei der Dissociation unzersetzt mit übergerissenem Dodecylpalmitat zurückbleibt. Dies letztere hat sich also fast vollständig und glatt zerlegt, nach der Gleichung:



Um dem Tetradeacylalkohol (Schmp. 38°) die Elemente des Wassers zu entziehen und ein Olefin mit 14 Kohlenstoffatomen zu erhalten, operirt man in zweckmässiger Weise ganz wie im vorstehenden Falle. Man erwärmt den Alkohol mit einer äquivalenten Menge Palmitylchlorid, wodurch sich das bei ca. 48° schmelzende Tetradeacylpalmitat $C_{30}H_{60}O_2$ bildet. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde wiederum durch eine Verbrennung controlirt, bei der sich 79.68 pCt. Kohlenstoff, 13.47 pCt. Wasserstoff und 6.85 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) ergaben, während die Formel 79.65 pCt. Kohlenstoff, 13.27 pCt. Wasserstoff und 7.08 pCt. Sauerstoff verlangt. — Der Palmitinsäuretetradeacyläther ist gegen hohe Temperaturen noch weniger beständig, als das Dodeacylpalmitat, jedoch wurde auch hier bei der trockenen Destillation der Druck nicht unter ca. 500 mm erniedrigt und dabei wiederum ein kleiner Rückstand in der Retorte gelassen, um das Destillat nicht durch Zersetzungsprodukte des aus der Palmitinsäure bei hohen Temperaturen sich stets bildenden Palmitons zu verunreinigen. Letzteres bleibt dann unangegriffen zurück. Die grosse Siedepunktsdifferenz der beiden Spaltungsprodukte des Tetradeacylpalmitats gestattet leicht deren Trennung durch Rektifikation. Der alsbald zwischen $1-20^{\circ}$ übergehende Kohlenwasserstoff wurde mit wenig weingeistigem Kali behandelt, nach Wasserzusatz abgehoben und nochmals destillirt. Unter einem Druck von ca. 15 mm siedete das Tetradeacylen $C_{14}H_{28}$ jetzt kaum höher als 127° . Diese Flüssigkeit enthielt 85.79 pCt. Kohlenstoff und 14.41 pCt. Wasserstoff, während die Formel, wie oben 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff verlangt. In einer Mischung von Eis mit Kochsalz erstarrte das Tetradeacylen sofort zu einer blättrig krystallinischen Masse, die bei -12° wieder schmolz. Die genauere Beobachtung des Schmelzpunktes geschah hier, wie bereits früher in der Weise, dass man die geräumige Proberöhre mit dem abgekühlten Alkohol unter Umschütteln mehr und mehr aus der Kältemischung heraushob, wodurch man eine allmähliche Temperatursteigerung ganz in der Hand hat.

Das specifische Gewicht des Tetradeacylens war: $d_0 = 0.7852$; $d_{15} = 0.7745$; $d_{30} = 0.7638$ und berechnet sich durch Interpolation für den angegebenen Schmelzpunkt zu $d_{-12} = 0.7936$. Die Molekulargrösse des durch seine Eigenschaften sich scharf individualisirenden Hydrocarburs wird durch dessen glatte Bildungsweise mit Sicherheit festgestellt. — Da bei einem solchen Molekulargewicht die Folgen einer Zusammensetzungsdivergenz H_2 für die physikalischen Eigenschaften nicht bedeutend sein können, so war von vorneherein eine gewisse Aehnlichkeit dieser Olefine mit den entsprechenden Normalparaffinen zu erwarten; so sei zum Vergleich hier aus der bezüglichen Abhandlung wiederholt, dass das normale Tetradecan, $C_{14}H_{30}$, bei circa 4.5° schmilzt und unter 15 mm bei 129.5° siedete. Dagegen wird, was das

Verhalten gegen Reagentien anbetriift, das Paraffin beispielsweise durch sehr kleine, wie auch grössere Brommengen bei gewöhnlicher Temperatur und an der Luft nur vorübergehend bis zum Verdunsten des Halogens gefärbt, während die Olefine sich sofort sehr energisch mit Brom verbinden.

Für das Ceten, $C_{16}H_{32}$, aus Cetylalkohol liessen sich schon mit Rücksicht auf die nahe Uebereinstimmung der Kochpunkte für je zwei correspondirende Anfangsglieder der Methan- und Aethylenreihe, annähernd dieselben Siedepunktzahlen erwarten, welche das in dieser Hinsicht unter verschiedenen Pressionen genau untersuchte Normalparaffin, $C_{16}H_{34}$, aufweist. Da dies nun in der That zutrifft, so gelang es mir schon vor Gewinnung der Aethylenhomologen aus künstlichen Alkoholen leichter noch, als dies wahrscheinlich sonst der Fall gewesen wäre, aus käuflichem Wallrath ein fast völlig reines Ceten in grösserem Maassstabe darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Wallrath unter einem Druck von 200—300 mm trocken destillirt. Aus den hierbei gebildeten Spaltungsprodukten — soweit sich aus dem Anschein beurtheilen lässt, einem Gemenge von Fettsäuren mit mehreren Olefinen, — konnte das Ceten durch öfteres Rektificiren im luftverdünnten Raume, unter Einstellung auf den vermutheten Siedepunkt, sowie durch Behandlung des rohen Kohlenwasserstoffs mit concentrirter Kalilauge abgeschieden werden. Man erhält so zunächst ein innerhalb weniger Grade übergehendes Präparat, welehes bei Frost grösstentheils erstarrt und sich durch scharfes Auspressen (bei etwa -3°) von dem beigemengten Oele trennen lässt. Der Körper siedet jetzt fast ganz innerhalb eines Grades, unter 15 mm bei $154-155^{\circ}$, und erstarrt rasch zu einer grosskrystallinischen Masse, um bei $+4^{\circ}$ wieder zu schmelzen. Den Angaben von Dumas und Péligré zufolge wurde das Ceten bisher als ein nicht gefrierbares Oel betrachtet. Die Elementaranalyse führte mit 85.51 pCt. Kohlenstoff und 14.69 pCt. Wasserstoff zur Zusammensetzung der Aethylenreihe. Nach andauerndem Stehen in einem lose verstopften Gefässe hatten Schmelz- und Siedepunkt sich nicht verändert, und der Kohlenwasserstoffgehalt betrug 85.84 pCt. Kohlenstoff und 14.46 pCt. Wasserstoff, wonach in Bestätigung der älteren Angaben die Olefine ziemlich luftbeständig sind. Bei der Aehnlichkeit mit dem unter 15 mm bei 157.5° siedenden, bei $+18^{\circ}$ schmelzenden Normalhexadecan, wurde für das Ceten die Zugehörigkeit zur Aethylenreihe noch durch die Darstellung eines gut krystallisirenden Bromadditionsproduktes festgestellt, welches später beschrieben werden soll. Das spezifische Gewicht des Cetens aus Wallrath ergab sich für den flüssigen Zustand zu: $d_4 = 0.7915$; $d_{15} = 0.7839$; $d_{37.1} = 0.7686$. Für ein Präparat älterer Darstellung beobachtete Hr. Mendelejeff (C. R. 51, 97) die Dichte $d_{15} = 0.78932$. — Beim Studium der Zer-

setzung des Wallraths verdient noch gelegentliche Berücksichtigung die Frage in Betreff der Entstehung von Homologen des Cetens.

Da nach den hierüber von mir gemachten Angaben der Hexadecylalkohol (Schmp. 49.5°) aus Palmitinaldehyd mit dem Cetylalkohol aus Wallrath identisch ist, so stimmen selbstverständlich auch die aus beiden erhaltenen Kohlenwasserstoffe durchaus mit einander überein. Um indessen Hexadecylen $C_{16}H_{32}$ in homologenfreiem Zustande und zur endgültigen Fixirung seiner Eigenschaften aus dem künstlichen Alkohol zu gewinnen, wurde letzterer zuvörderst mit der äquivalenten Menge Palmitylchlorid zusammengebracht. Schon bei Zimmertemperatur beginnt die Einwirkung der zwei Körper auf einander: durch kurzes Erwärmen im Oelbade bis gegen 180° wird dieselbe rasch beendet. Das so gebildete Hexadecylpalmitat wurde zur Reinigung mit Alkohol in der Wärme behandelt, schmolz aus Aether umkrystallisirt bei 53—54° und enthielt 80.06 pCt. Kohlenstoff, 13.48 pCt. Wasserstoff und 6.46 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz), während der Formel $C_{32}H_{64}O_2 = 80.00$ pCt. Kohlenstoff, 13.33 pCt. Wasserstoff und 6.67 pCt. Sauerstoff entsprechen. — Durch eine Destillation unter 300—400 mm wurde dieser Aether fast ganz in Hexadecylen und Palmitinsäure gespalten. Man trennt das Olefin durch Rektificiren im stark luftverdünnten Raume von der Fettsäure soweit, als dies ohne merklichen Substanzverlust angeht. Darauf löst man in warmem Alkohol, versetzt mit Ammoniak und heisser Chlorbaryumlösung und fällt durch Wasser ein Gemenge von Hexadecylen und Baryumpalmitat aus. Letzteres bleibt beim Behandeln mit Aether ungelöst zurück; indessen wurde zur möglichsten Sicherung seiner Reinheit der nach Abdunsten des Aethers bei constanter Temperatur überdestillirte Kohlenwasserstoff nochmals mit alkoholischem Kali behandelt und schliesslich ein letztes Mal rektificirt. Dies Produkt, welches leicht erstarrt und bei 0° gepresst nicht die kleinste Oelspur an Fliesspapier abgibt, ist mit dem vorher beschriebenen Ceten aus Wallrath identisch. Es schmilzt bei circa + 4 bis 4.1° und siedet unter einem Druck von circa 15 mm bei 155°. Das specifische Gewicht des geschmolzenen Körpers war $d_4 = 0.7917$; $d_{15} = 0.7842$; $d_{37.1} = 0.7689$. Die Verbrennung führte zu 85.61 pCt. Kohlenstoff und 14.44 pCt. Wasserstoff, und entscheidet vollkommen über die Zugehörigkeit zur Aethylenreihe überhaupt, während die Molekularformel $C_{16}H_{32}$, wie in den übrigen Fällen, aus derjenigen des Hexadecylalkohols in unzweideutiger Weise sich ergibt.

Das Homologen des Aethylens mit achtzehn Kohlenstoffatomen, welches ebenfalls leicht dargestellt werden konnte, ist noch bei Zimmertemperatur fest und durch grosskrystallinische Struktur ausgezeichnet. Das zu diesem Kohlenwasserstoff führende Oktadecylpalmitat entsteht durch Zusammenschmelzen des Alkohols (Schmp. 59°)

mit Palmitylchlorid als eine ebenfalls gegen 59° schmelzende Krystallmasse, welche 80.34 pCt. Kohlenstoff, 13.56 pCt. Wasserstoff und 6.10 pCt. Sauerstoff (aus der Differenz) enthielt, gegenüber den für $C_{34}H_{68}O_2$ berechneten 80.32 pCt. Kohlenstoff, 13.33 pCt. Wasserstoff und 6.30 pCt. Sauerstoff. — Der passendste Druck für die Dissociation jedes einzelnen dieser Aether bleibt noch zu ermitteln: der eben genannte Körper wurde unter einer Pression von 120—140 mm durch trockene Destillation zerlegt und das hierbei gebildete Olefin in gleicher Weise gereinigt, wie das Hexadecylen. Man erhält so das bei $+18^{\circ}$ schmelzende und unter circa 15 mm Quecksilberdruck constant gegen 179° siedende Oktadecylen $C_{18}H_{36}$. Die Kohlenwasserstoffbestimmung, wie die Mehrzahl der vorstehenden durch Hrn. J. Bürger ausgeführt, ergab 85.57 pCt. Kohlenstoff und 14.41 pCt. Wasserstoff, während die Theorie 85.71 pCt. Kohlenstoff und 14.29 pCt. Wasserstoff fordert. Der Körper lässt sich aus Weingeist beim Abkühlen der Lösung auf Eistemperatur leicht umkrystallisiren, ohne merkliche Veränderung des oben angegebenen Schmelzpunktes. Wie seine Homologen löst sich das Oktadecylen in Aether leichter, als in Weingeist, ist dagegen in Wasser unlöslich. Das spezifische Gewicht wurde für die durch Destillation gereinigte Substanz im flüssigen Zustande bestimmt und ergab sich hierbei zu $d_{18} = 0.7910$; $d_{22.1} = 0.7881$; $d_{35.6} = 0.7790$. Mit Brom verbindet sie sich augenblicklich.

Eine tabellarische Zusammenstellung ergibt für die wichtigsten Eigenschaften der höheren Aethylenhomologen:

Formel	Schmelzpunkt	Spec. Gew. eben geschm.	Siedepunkt unter 15mm
Dodecylen $C_{12}H_{24}$	-31°	$d_{-31} = 0.7954$	96°
Tetradecylen $C_{14}H_{28}$	-12°	$d_{-12} = 0.7936$	127°
Hexadecylen $C_{16}H_{32}$	$+4^{\circ}$	$d_4 = 0.7917$	155°
Oktadecylen $C_{18}H_{36}$	$+18^{\circ}$	$d_{18} = 0.7910$	179°

Hierzu sei einstweilen nur noch bemerkt, dass das spezifische Gewicht dieser Flüssigkeiten beim Erstarrungspunkt der Reihe nach nahezu das gleiche ist, und ferner, dass es in willkommener Bestätigung des zuerst an den höheren Normalparaffinen beobachteten Volumgesetzes für den Erstarrungspunkt, inmitten der spezifischen Gewichte des eben geschmolzenen Stearons $C_{35}H_{70}O$ mit $d_{88.4} = 0.7979$ und des Pentatriacontans $C_{35}H_{72}$ mit $d_{74.7} = 0.7816$, also zwischen den zwei, früher (diese Berichte XV. 1725) erreichten Grenzwerten, sich befindet.

Basel, Universitätslaboratorium, December 1883.