

336. F. Krafft und J. Bürger: Ueber einige höhere Homologe des Acetylchlorids.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber einige höhere Homologe des Acetylchlorids, welche schon mehrfach im Verlauf der Untersuchungen über hochmolekulare Fettkörper benutzt (diese Berichte XV, 1728; XVI, 3019) aber selbst noch nicht genauer untersucht worden sind, möchten wir in Folgendem wegen der allgemeinen Verwendbarkeit dieser Körper als Reagentien kurz das zunächst interessirende mittheilen.

In Betreff des Ausgangsmaterials, also der namentlich durch Vacuumdestillation gereinigten Säuren, ist hier nur auf das Frühere zu verweisen (diese Berichte XII, 1664—1673).

Bringt man, wie bereits angegeben, gleiche Moleküle zerriebene Säure und Phosphorpentachlorid zusammen, unterstützt die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und erhitzt zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur ca. 15 mm bis gegen 150°, so wiegt das in der Retorte zurückgebliebene Oel genau so viel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid $C_nH_{2n-1}OCl$ sich bilden muss. In der That liegt dann auch ein unmittelbar reines Präparat vor, wie aus der Untersuchung mehrerer solcher Produkte hervorgeht.

Das Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$ bildet eine bei der Rektifikation ohne das geringste Steigen des unter einem Druck von 15 mm sich auf 142.5° einstellenden Quecksilberfadens überdestillirende wasserhelle Flüssigkeit; dieselbe erstarrt beim Abkühlen mit schwefliger Säure krystallinisch, um bei $-17^{\circ}C$. wieder zu schmelzen. Die Analyse führte zu 66.15 pCt. Kohlenstoff, 10.92 pCt. Wasserstoff und 16.36 pCt. Chlor, während obige Formel 65.93 pCt. Kohlenstoff, 10.53 pCt. Wasserstoff und 16.21 pCt. Chlor verlangt. Die Substanz besitzt noch in ausgesprochener Weise den Geruch eines Säurechlorids und verändert sich an der feuchten Luft rasch, worauf beim Aufbewahren Rücksicht zu nehmen ist. — Das Laurylchlorid wurde probeweise zur Darstellung des Phenyl- und *p*-Kresyllaurinats verwandt. Man erhält diese Aether durch Erwärmen gleich molekularer Mischungen von Chlorid und Phenol, resp. *p*-Kresol im offenen Gefässe bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Das Phenyllaurinat $C_{13}H_{28}O_2$ (gefunden 78.22 pCt. Kohlenstoff, 10.31 pCt. Wasserstoff statt der berechneten Menge von 78.26 pCt. Kohlenstoff, 10.14 pCt. Wasserstoff) ist aus Weingeist leicht krystallisirbar und bildet perlmutterglänzende Blättchen. Es schmilzt bei 24.5° und siedet unter 15 mm bei 210° (Therm. i. D. bis 170°). Das *p*-Kresyllaurinat $C_{19}H_{30}O_2$ (gefunden 78.69 pCt. Kohlenstoff und 10.45 pCt. Wasserstoff; berechnet 78.62 pCt. Kohlenstoff und 10.34 pCt. Wasserstoff) steht der vorgenannten Sub-

stanz in seinen Eigenschaften nicht ferne, indem es bei 28° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 219.5° siedet.

Das Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ ist ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Liquidum. Es erstarrt in einer Kältemischung sofort und schmilzt bei -1° . Unter 15 mm kocht es bei 168° und zeigt hierbei noch keine wesentliche Alteration. Die Elementarbestimmung wurde auch hier ausgeführt und ergab 67.84 pCt. Kohlenstoff, 11.31 pCt. Wasserstoff und 14.65 pCt. Chlor, während der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}OCl = 68.18$ pCt. Kohlenstoff, 10.95 pCt. Wasserstoff und 14.36 pCt. Chlor entsprechen. — Die quantitative Gewinnung von Aethern ist auch mit dieser Substanz leicht. Das Phenylmyristat $C_{20}H_{32}O_2$ (gef. 79.05 pCt. Kohlenstoff, 10.64 pCt. Wasserstoff, berechnet 78.94 pCt. Kohlenstoff, 10.52 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 36° und siedet unter 15 mm bei 230° (Therm. i. D. bis 170°), während das *p*-Kresylmyristat $C_{21}H_{34}O_2$ (gef. 79.05 pCt. Kohlenstoff, 10.90 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.24 pCt. Kohlenstoff, 10.69 pCt. Wasserstoff) bei 39° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 239.5° siedet.

Das Palmitylchlorid schmilzt gegen 12° und siedet unter 15 mm bei 192.5°, freilich nicht ganz ohne Zersetzung, welche sich durch Steigen des Thermometers um einige Grade und durch Verbleiben eines dunklen Rückstandes in der Retorte bemerklich macht. Das überdestillirte war übrigens unverändertes Palmitylchlorid $= C_{16}H_{31}OCl$ und enthielt 69.91 pCt. Kohlenstoff, 11.55 pCt. Wasserstoff und 12.95 pCt. Chlor in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie, die für die Formel zu 69.97 pCt. Kohlenstoff, 11.29 pCt. Wasserstoff und 12.90 pCt. Chlor führt. Wegen der partiellen Zersetzlichkeit selbst bei der Verflüchtigung im stark luftverdünnten Raume erscheint es in diesem Falle geboten, das Produkt der Wechselwirkung von Säure und Fünffachchlorphosphor nicht zu destilliren, sondern direkt als Reagens zu verwenden. — Behufs Vergleichung mit den schon beschriebenen Chloriden wurde wiederum die glatte Bildung der Phenyl- und *p*-Kresyläther constatirt. Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2$ (gefunden 79.62 pCt. Kohlenstoff, 10.81 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.51 pCt. Kohlenstoff, 10.84 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 45° und siedet unter 15 mm bei 249.5°. Das *p*-Kresylpalmitat $C_{23}H_{38}O_2$ (gefunden 79.64 pCt. Kohlenstoff, 11.13 pCt. Wasserstoff, berechnet 79.76 pCt. Kohlenstoff, 10.98 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 47° und siedet unter 15 mm bei 258°.

Zu vielfacher Anwendung geeignet erscheint endlich noch das Stearylchlorid. Dasselbe wurde ganz wie seine tieferen Homologen bereitet und gab auf die Zusammensetzung $C_{18}H_{35}OCl$ scharf stimmende Zahlen, nämlich 71.20 pCt. Kohlenstoff, 11.69 pCt. Wasserstoff und 11.84 pCt. Chlor (statt, wie berechnet, 71.42 pCt. Kohlenstoff,

11.57 pCt. Wasserstoff und 11.71 pCt. Chlor). Das Chlorid der Stearinsäure bildet, besonders wenn beim Verjagen des Phosphoroxychlorids nicht über 150° erwärmt wurde, bei Zimmertemperatur eine blendend weisse Krystallmasse, welche bei 23° schmilzt. Weniger sorgfältige Darstellung führt leicht zu einem schwach gefärbten, aber darum noch immer sehr reinen Präparate. Unter 15 mm Druck siedete das Chlorid Anfangs bei 215°, doch tritt bei fortgesetzter Destillation alsbald eine merkliche Zersetzung ein. Zu Reaktionen ist also das nicht destillierte, übrigens gleich reine Stearylchlorid zu verwenden. Durch atmosphärische Feuchtigkeit oder durch Wasser wird auch dieses Säurechlorid rasch zersetzt. — Das Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2$ (gefunden 79.65 pCt. Kohlenstoff, 11.17 pCt. Wasserstoff, berechnet 80.00 pCt. Kohlenstoff, 11.11 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 52° und siedet unter 15 mm bei 267°. Das *p*-Kresylstearat $C_{25}H_{42}O_2$ (gefunden 80.43 pCt. Kohlenstoff, 11.52 pCt. Wasserstoff, berechnet 80.21 pCt. Kohlenstoff, 11.23 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 54° und siedet unter 15 mm bei 276°.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung dieser Säurechloride ersieht man sofort die regelmässige Aenderung der für sie beobachteten Constanten:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm
Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$	—17°	142.5°
Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$	— 1°	168°
Palmylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$	12°	192.5°
Stearylchlorid $C_{18}H_{35}OCl$	23°	215°

Auch die nebenher bereiteten Aether zeigen bei der Gruppierung die für homologe Körper charakteristische Zunahme von Schmelz- und Siedepunkten:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm
Phenyllaurinat $C_{18}H_{28}O_2$	24.5°	210°
Phenylmyristat $C_{20}H_{32}O_2$	36°	230°
Phenylpalmitat $C_{22}H_{36}O_2$	45°	249.5°
Phenylstearat $C_{24}H_{40}O_2$	52°	267°
<i>p</i> -Kresyllaurinat $C_{19}H_{30}O_2$	28°	219.5°
<i>p</i> -Kresylmyristat $C_{21}H_{34}O_2$	39°	239.5°
<i>p</i> -Kresylpalmitat $C_{23}H_{38}O_2$	47°	258°
<i>p</i> -Kresylstearat $C_{25}H_{42}O_2$	54°	276°