

465. F. Krafft: Ueber einige höhere Normalparaffine,
 $C_n H_{2n+2}$. III.

(Eingegangen am 9. August.)

Früheren Mittheilungen¹⁾ zufolge wurde die damals nur bis zum achten Gliede genauer bekannte Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe auf synthetischem Wege, zuletzt mit einigen Unterbrechungen, bis zum Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$, weitergeführt. Die in der grossen Mehrzahl der Fälle verwertete Reduction geeigneter Ketone durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Jodwasserstoff und Phosphor gelingt mit vortrefflichem qualitativen wie quantitativen Ergebniss (l. c. p. 1690), während die daneben einige Male benutzte directe Hydrogenisirung der höheren Fettsäuren, wie angegeben, nur theilweise und etwas schwieriger erfolgt. Die zur Ergänzung der bezüglichen Fälle später mitgetheilte Reduction der höheren normalprimären Alkohole²⁾ vollzieht sich zwar unschwierig, lässt jedoch im Hinblick auf die Reindarstellung grösserer Mengen immer noch einiges zu wünschen übrig. Zu äusserst leicht zugänglichen Präparaten werden die in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe, sämmtlich mit gerader Kohlenstoffatomzahl, nun dadurch, dass man sie vermittelt Einwirkung von Natrium auf Alkyljodide im offenen Gefäss, fast bei gewöhnlicher Temperatur und in beliebiger Quantität gewinnen kann.

Im vorigen Jahre erschienen gleichzeitig zwei Notizen, welche die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand lenkten. A. Alechin³⁾ theilte die Darstellung des Paraffins, $C_{32}H_{66}$, aus Cetyljodid mit, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 70.5° schmolz und das er nach der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur als Dotriacontan bezeichnete. Denselben Körper erhielt ebenso Sorabji⁴⁾ und beschreibt ihn unter der Benennung »Dicetyl« als eine bei 70° schmelzende und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirende Krystallmasse. Schon der zu 70.5° resp. 70° angegebene Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs stellt denselben in die Lücke zwischen das nach meinen Versuchen bei 68.1° schmelzende Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$, und das bei 74.7° schmelzende Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$. Da das Ausgangsmaterial aus dem Jodid des normalprimären Hexadecylalkohols⁵⁾ besteht, so kann hier nach allen Analogieen nur das normale Paraffin, $C_{32}H_{66}$, vorliegen: was auch in der That durch nochmalige Darstellung des

1) I. und II. siehe Diese Berichte XV, 1687 und 1711.

2) F. Krafft, Diese Berichte XVI, 1718.

3) Chem. Ztg. IX (1885), 62.

4) Journ. chem. soc. 1885, I, 37.

5) Diese Berichte XVII, 1627.

Dotriacontans und genaue Fixirung seiner Eigenschaften bestätigt wird. Man bereitet normalprimäres Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, aus möglichst gereinigtem Cetylalkohol durch wiederholtes Einleiten von Jodwasserstoffgas in die im Wasserbad geschmolzene Substanz und Stehenlassen, als ein nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Weingeist bei 23° schmelzendes und unter 15 mm ohne Zersetzung bei 211° (corr.) siedendes Product. Bei der Behandlung mit Natrium liefert es in Aether oder Benzol gelöst, leicht das Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, nach einer Krystallisation aus Aether silberglänzende Blätter, die bei 70° schmelzen und als Flüssigkeit das specifische Gewicht $d_{70} = 0.7810$ haben. Unter 15 mm siedet die Substanz bei 310° (Thermometer im Dampf). Eine Verbrennung gab 85.26 pCt. Kohlenstoff und 14.89 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{32}H_{66} = 85.33$ pCt. Kohlenstoff und 14.67 pCt. Wasserstoff berechnen. Somit fügt sich dieser Kohlenwasserstoff vollständig in die Reihe der früher von mir beschriebenen normalen Methan-homologen ein, wie dies auch aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Spec. Gewicht, eben geschmolzen
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$. . .	68.1°	302°	0.7808
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$	70.0°	310°	0.7810
Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$. . .	74.7°	331°	0.7816

Neben dem Dicycl oder Dotriacontan habe ich namentlich noch Didecyl — identisch mit Normaleicosan, $C_{20}H_{42}$, Dinonyl — identisch mit Normaloctadecan, $C_{18}H_{38}$, Dioctyl — identisch mit Normalhexadecan, $C_{16}H_{34}$, Diheptyl — identisch mit Normaltetradecan, $C_{14}H_{30}$, rein dargestellt. Dabei war keine nennenswerthe Abweichung der wiederum mit aller Genauigkeit bestimmten physikalischen Constanten von den früher angegebenen wahrzunehmen.

Zur Gewinnung von Decyljodid leitet man einen Strom von Jodwasserstoff durch normalprimären Decylalkohol, erhitzt beim Nachlassen der Selbsterwärmung mässig im Wasserbad und überlässt die schliesslich mit dem Gas in der Kälte gesättigte Flüssigkeit einige Zeit sich selbst. Nach dem Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge erhält man dann das Decyljodid als ein bei der Rectification bald constant übergehendes Oel, das bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrt. Eine Analyse ergab 47.32 pCt. Jod, während sich 47.29 pCt. Jod für die Formel $C_{10}H_{21}J$ berechnen. Das specifische Gewicht des Jodids, bezogen auf Wasser von 4° , war $d_0 = 1.2768$; $d_{16} = 1.2599$. Unter einem Druck von 15 mm siedet das Decyljodid bei 132° . — Natriumscheiben, die man bei gewöhnlicher Temperatur

in das Decyljodid einträgt, überziehen sich nach wenigen Augenblicken mit einer tiefblauen krystallinischen Schicht, worauf sich dann weisse Krusten von Jodnatrium bilden, um sich beim Umschütteln abzulösen. Dergestalt dauert die Reaction unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung fort, bis das zuerst im schweren Jodid aufschwimmende Natrium im neugebildeten leichten Kohlenwasserstoff untersinkt. Während es anfänglich nicht unzweckmässig erscheint, die Reaction durch zeitweiliges Abkühlen zu mässigen, wurden die Kolben zuletzt zur sicheren Vollendung des Processes im Oelbad nach und nach bis auf 150° erwärmt, wo das überschüssige geschmolzene Natrium nicht die geringste Einwirkung mehr zeigte. Nach dem Erkalten lässt sich das überschüssige Metall leicht theils mechanisch, theils durch Alkoholzusatz entfernen und der Kohlenwasserstoff selbst nach der Beseitigung des Jodnatriums mit Wasser, nach einmaliger Rectification und dem Umkrystallisiren aus Aetherweingeist in guter Ausbeute völlig rein erhalten. Von tiefersiedendem Product, anscheinend mit der Kohlenstoffatomzahl des Ausgangsmaterials, bildet sich nur wenig. Die Verbrennung des bei 36.7° schmelzenden und unter 15 mm bei 205° siedenden Didecyls ergab 85.16 pCt. Kohlenstoff und 15.18 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{20}H_{42} = 85.10$ pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz, bezogen auf Wasser von 4°, war $d_{36.7} = 0.7776$. Somit ist, wie bereits oben bemerkt, das Didecyl in Uebereinstimmung mit allen Analogieen identisch mit dem früher von mir beschriebenen Eicosan ¹⁾: aus der nachfolgenden Zusammenstellung der bezüglichen Angaben geht dies zur Evidenz hervor:

	Didecyl, identisch mit	Normal-eicosan
Schmelzpunkt	36.7°	36.7°
Siedepunkt unter 15 mm	205°	205°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{36.7} = 0.7776$	$d_{36.7} = 0.7779$

Der Schmelzpunkt des Eicosans macht es wahrscheinlich, dass das von Lippmann und Hawliczek ²⁾ untersuchte, in Alkohol schwer lösliche Braunkohlenparaffin vom Schmelzpunkt 37° in der That, wie die genannten Autoren aus einigen Derivaten folgern, vorzugsweise aus dem (normalen) Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{42}$, bestand.

In gleich bequemer Weise kann man auch »Dinonyl«, $C_{18}H_{38}$, darstellen. Das hierzu erforderliche Ausgangsmaterial, normalprimärer Nonylalkohol, ist zur Zeit noch unbekannt und bemerke

¹⁾ Diese Berichte XV, 1717.

²⁾ Diese Berichte XII, 69.

ich deshalb über diesen Körper kurz Folgendes: Er wird leicht nach der allgemeinen Methode gewonnen, indem man Baryumnonylat (aus Undecylensäure) mit Baryumformiat unter Minderdruck trocken destillirt und das Destillat (Rohaldehyd) ohne weiteres vermittelst Eisessig und Zinkstaub reducirt ¹⁾. Das so entstandene und nach kurzem Rectificiren in engen Grenzen siedende Nonylacetat wird mit alkoholischem Kali verseift und der durch Wasserzusatz abgeschiedene Nonylalkohol nach der Behandlung mit concentrirter Kalilauge durch Destilliren müheles isolirt. Bei Verwendung ganz reinen Ausgangsmaterials ist die Ausbeute trotz der trockenen Destillation des Baryumnonylats zur Aldehydgewinnung eine ganz befriedigende. Die Zusammensetzung des Präparats wurde durch die Analyse controlirt: gefunden 75.03 pCt. Kohlenstoff und 14.11 pCt. Wasserstoff, berechnet für Nonylalkohol $C_9H_{20}O = 75.00$ pCt. Kohlenstoff und 13.89 pCt. Wasserstoff. Der lediglich durch Rectification gereinigte Alkohol schmolz bei -5° und siedete unter 15 mm bei 107.5° ; unter 760 mm bei 213.5° (Thermometer im Dampf). — Zur Ergänzung des früheren sei beigefügt, dass normaler Decylalkohol am gleichen Thermometer unter 760 mm bei 231° (corr.) kochte. — Das specifische Gewicht des Nonylalkohols, bezogen auf Wasser von 4° , wurde bestimmt zu $d_0 = 0.8415$; $d_{10} = 0.8346$; $d_{20} = 0.8279$. Das aus Nonylalkohol durch gasförmigen Jodwasserstoff dargestellte Nonyljodid wurde wie oben gereinigt und enthielt dann 49.88 pCt. Jod, während sich für die Formel $C_9H_{19}J = 49.90$ pCt. Jod berechnen. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 15 mm bei 117° siedet und das specifische Gewicht $d_0 = 1.3052$; $d_{16} = 1.2874$ besitzt. Natrium wirkt heftig auf dasselbe ein, wobei sich fast ausschliesslich Dinonyl bildet, welches müheles sofort rein erhalten wird. Das Dinonyl enthielt 85.15 pCt. Kohlenstoff und 15.21 pCt. Wasserstoff in Uebereinstimmung mit der Theorie: für $C_{18}H_{38}$ berechnen sich 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt genau bei 28° , der Siedepunkt unter 15 mm bei 181.5° ; das Volumgewicht des eben geschmolzenen Körpers war $d_{28} = 0.7766$. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften des Dinonyls mit denen des Normaloctadecans aus Stearinsäure ²⁾ ist also eine vollkommene und an der Identität beider Präparate kein Zweifel:

	Dinonyl, identisch mit	Normaloctadecan
Schmelzpunkt	28°	28°
Siedepunkt unter 15 mm	181.5°	181.5°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{28} = 0.7766$	$d_{28} = 0.7768$

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1715.

²⁾ Diese Berichte XV, 1703.

Die wiederholte Darstellung des Normalhexadecans bot einiges Interesse, da für dieses Paraffin die Schmelzpunktsangaben sehr verschiedene sind, ohne dass sich hierfür ein genügender Grund finden liesse. Es schmolz nämlich nach Eichler¹⁾ ein Präparat aus Quecksilberdioctyl bei 14°; das von mir aus Palmitinsäure sowohl, wie aus normalem Hexadecylalkohol erhaltene Hexadecan schmolz übereinstimmend bei 18°²⁾; Sorabji hat dann dasselbe nochmals aus gewöhnlichem Cetyljodid dargestellt (l. c.) und beobachtete den unscharfen Schmelzpunkt 18—20°; Lachowicz³⁾ notirt 19—20°; Zincke⁴⁾, der freilich nur ein Nebenproduct in Händen hatte, giebt 21° an. — Ich habe den Versuch des letzteren mit den zur Gewinnung reinen Dioctyls nöthigen Abänderungen, also wieder in der oben beschriebenen Art, wiederholt. Es wurde dazu Octyljodid aus Heracleumölalkohol benutzt, welches durch öfteres Rectificiren im luftverdünnten Raume möglichst gereinigt worden war und unter 15 mm vollständig bei 99° überging. Das spezifische Gewicht dieses Präparats war $d_0 = 1.355$; $d_{16} = 1.337$ (Zincke beobachtete $d_{16} = 1.338$). Die Einwirkung des Natriums auf das Jodid verläuft rasch und energisch; zuletzt wurde wiederum unter Vermeidung von Luftzutritt im Oelbad auf ca. 150° erwärmt. Das gebildete Hydrocarbür, durch zweimalige Rectification im luftverdünnten Raume isolirt, war vollkommen farb- und geruchlos und enthielt 84.95 pCt. Kohlenstoff und 15.25 pCt. Wasserstoff, während die Formel des Dioctyls, $C_{16}H_{34}$, = 84.96 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff verlangt. Wie vorauszusehen, erwies sich der Körper als identisch mit dem normalen Hexadecan: nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol variirte der Schmelzpunkt nur von 18—18.3°, der Siedepunkt lag unter 15 mm bei 157.5° (Thermometer im Dampf) und das spezifische Gewicht des flüssigen Dioctyls war $d_{18.2} = 0.7754$. Die vorstehenden Zahlen sind somit als die richtigsten Constanten für das normale Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, anzusehen. Man hat:

	Dioctyl, identisch mit	Normalhexadecan
Schmelzpunkt	18.2—18.3°	18°
Siedepunkt unter 15 mm	157.5°	157.5°
Spezifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{18.2} = 0.7754$	$d_{18} = 0.7754$

¹⁾ Diese Berichte XII, 1882.

²⁾ Diese Berichte XV, 1702; XVI, 1722.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 181.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 152, 15.

Die Reduction von Aldehyden vermittelt Zinkstaub und Eisessig verdient bei den höheren Homologen des Formaldehyds den Vorzug vor derjenigen durch Natriumamalgam wegen ihrer Ausführbarkeit in beliebig grossem Maassstab und des geringen Arbeitsaufwandes, den sie erfordert. Wie bereits angegeben ¹⁾, lässt sich so auch normaler Heptylalkohol mit besonderer Leichtigkeit aus Oenanthol gewinnen. Das Reactionsproduct wird in diesem Falle zweckmässig mit Wasserdampf übergetrieben und so der Heptylalkohol sehr bald rein erhalten. Letzteren führt man zur Bereitung von Diheptyl zunächst in Normalheptyljodid über und behandelt dieses mit Natrium. Der resultirende Kohlenwasserstoff gab bei der Verbrennung 84.59 pCt. Kohlenstoff und 15.21 pCt. Wasserstoff, statt der für $C_{14}H_{30}$ berechneten 84.85 pCt. Kohlenstoff und 15.15 pCt. Wasserstoff. Er schmolz bei 5.4—5.5^o (nur durch Rectificiren gereinigt) und siedete unter 15 mm bei 129.5^o. Das spezifische Gewicht des flüssigen Diheptyls war $d_{s,4} = 0.7738$. Die Zusammenstellung dieser Beobachtungen mit den für Tetradecan aus Myristinsäure ²⁾ gemachten zeigt zur Genüge die Identität der beiden Körper:

	Diheptyl, identisch mit	Normaltetradecan
Schmelzpunkt	5.4—5.5 ^o	ca. 4.5 ^o
Siedepunkt unter 15 mm	129.5 ^o	129.5 ^o
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{s,4} = 0.7738$	$d_{s,4} = 0.7747$

Sobald es sich um die Darstellung der höheren Normalparaffine in etwas grösserem Maassstabe handelt, ist die Einwirkung von Natrium auf normalprimäre Alkyljodide, wo diese leicht zugänglich sind, als beste Methode zu empfehlen. — Weniger günstig ist in vielen Fällen das Ergebniss, wenn man Gemische von Alkyljodiden verwendet; auch mag schliesslich noch erwähnt werden, dass metallisches Natrium auf die secundären Alkyljodide ungleich schwieriger einwirkt, als auf die primären. — Ich gedenke später auf die Gründe zurückzukommen, welche mich bestimmten, der Reindarstellung der übrigens wohl allgemein interessirenden Grenzkohlenwasserstoffe eine so andauernde Sorgfalt zu widmen, wie dieses geschehen ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1723.

²⁾ Diese Berichte XV, 1700.