

Brom-benzol und *p*-Brom-*N*-dimethyl-anilin.

3 g Brom-benzol und 4 g *p*-Brom-*N*-dimethyl-anilin in 300 ccm 5-proz. methylalkoholischem Kali mit 8 g Hydrazin-Hydrat und 6 g Katalysator 1 $\frac{1}{2}$ Std. bei Siedetemperatur. Nachdem der Alkohol dann zum größten Teil abdestilliert worden war, wurde das Reduktionsprodukt durch Wasser gefällt, mit Äther aufgenommen und der basische Anteil durch Einleiten von Salzsäure abgeschieden; im Äther verblieb Diphenyl. Aus dem salzsäuren Salz wurden die Basen in Freiheit gesetzt und ihre Trennung durch fraktioniertes Krystallisieren aus Methylalkohol vorgenommen, wobei *N*, *N'*-Tetramethyl-benzidin als die schwerer lösliche Base bald in reinem Zustand gewonnen werden konnte, während das in der Mutterlauge verbleibende *p*-Dimethylamino-diphenyl sich nur schwer von den letzten Anteilen Tetramethyl-Base befreien ließ. Das schließlich in farblosen Blättchen vom Schmp. 113–114° erhaltene Produkt wies den dem Dimethylamino-diphenyl entsprechenden Stickstoffgehalt auf (ber. für C₁₄H₁₅N: 7.11; gef.: 7.4% N). Die nach Keller⁸⁾ durch Methylieren von *p*-Amino-diphenyl erhaltene Base zeigte jedoch den Schmp. 124–125°, der Misch-Schmelzpunkt mit unserem Reduktionsprodukt lag bei 121°; in Krystallform und Löslichkeit war ein Unterschied zwischen beiden Substanzen nicht zu erkennen.

Um sicher zu gehen, haben wir schließlich noch die von Keller l. c. als charakteristisch beschriebene Nitroverbindung dargestellt, wobei wir gleich Keller zunächst das Auftreten einer gelben, instabilen Form beobachten konnten, die bald in eine rote, stabile Form übergeht. Die rohen Nitroverbindungen aus beiden Produkten (unserem Reduktionsprodukt und dem nach Keller dargestellten) schmolzen bei 79–80° (Keller gibt 84° an) und erwiesen sich identisch.

Bei obigem Ansatz konnten wir aus der Reduktionsflüssigkeit isolieren: 0.1 g Diphenyl, 0.22 g Tetramethyl-benzidin und 0.3 g Dimethylamino-diphenyl.

415. Rudolf Pummerer und Herbert Kranz: Über *n*-Hen-triakonten.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. September 1929.)

Bei der Konstitutions-Ermittlung des Kautschuks und der Guttapercha spielt bekanntlich die Frage eine Rolle, ob ein großes Ring-system oder eine offene Kette aus Isopren-Resten vorliegt. Im letzteren Falle wäre eine überzählige Doppelbindung am Ende der langen Kette zu erwarten. Uns hat die Frage interessiert, ob eine solche endständige Doppelbindung in einer langen, rein aliphatischen Kette besondere Eigenschaften, z. B. die einer gesteigerten Polymerisations-Fähigkeit, Cyclisierungs- oder Anlagerungs-Fähigkeit besitzt.

Bei der Durchsicht der Literatur schienen für unsere Zwecke vor allem Kohlenwasserstoffe in Frage zu kommen, die durch Destillation von Bienenwachs entstehen, und die unter dem Namen Melen¹⁾ beschrieben sind. Die

⁸⁾ Dissertat., München 1911; vergl. ferner Vorländer, B. 58, 1893 [1925].

¹⁾ Beilstein, 4. Aufl., I, 227 u. Ergbd. I, 99. Dort wird angegeben, daß Melen nur bei 0.5 mm (nicht bei 15 mm) unzersetzt destillierbar sei (Sdp. 218°).

ersten Angaben darüber stammen von Ettling²⁾, weitere von Brodie³⁾, der den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ als Olefin anspricht, ohne aber irgendwelche auch nur qualitative Beweise für dessen ungesättigte Natur beizubringen. Er hat auch anscheinend nur sehr geringe Substanzmengen in Händen gehabt. A. Pictet⁴⁾ hat später, nach Auffindung eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{60}$ im Vakuum-Teer, das Brodiesche Melen nochmals dargestellt, den Schmp. 62–63° bestätigt, jedoch festgestellt, daß der Kohlenwasserstoff gegen Permanganat und gegen Brom bei Raum-Temperatur beständig ist, auch von heißer konz. Schwefelsäure und Salpetersäure nicht verändert wird, also offenbar gesättigter Natur ist. Wenn nicht einfach pyrogene Reduktion vorliegt, muß man daher hier an einen Cyclisierungs-Vorgang denken, wie man ihn im Kautschuk-Gebiet und anderwärts auch antrifft. Die Frage der Größe des etwa entstandenen Ringsystems ist ungeklärt geblieben, wäre aber von nicht geringem Interesse, da Melen auch natürlich in manchen Kohlen vorkommt.

Funcke⁵⁾ hat neuerdings die Destillationsprodukte des Bienenwachses untersucht, aber keinen einheitlichen Körper aus dem Gemisch gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe isolieren können. Gill und Forest⁶⁾ beschreiben einen ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$, der aus den Oleinen des Wollfetts durch Destillation entstehen soll. Endlich haben Grün und Ulbrich⁷⁾ über das Palmiton durch Hydrierung und Wasser-Abspaltung zwei *cis-trans*-isomere ungesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{31}H_{62}$ dargestellt, bei denen die Doppelbindung in der Mitte der Kette liegt, die also für unsere Zwecke nicht in Betracht kommen.

Da somit ein einheitlicher ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ oder $C_{31}H_{62}$ mit endständiger Doppelbindung nicht beschrieben war, haben wir ihn, ausgehend vom Myricylalkohol, dargestellt.

Über die Molekulargröße des Myricylalkohols aus Carnaubawachs sind zahlreiche, sich z. T. widersprechende Angaben in der Literatur zu finden, auf die nur kurz verwiesen sei. Maskelyne⁸⁾, Pieverling⁹⁾, Stürcke¹⁰⁾, Heiduschka und Gareis¹¹⁾, endlich Gottfried und Ulzer¹²⁾ geben ihm die Formel $C_{30}H_{61}.OH$ und halten ihn für verschieden vom Melissylalkohol des Bienenwachses. Dagegen sprechen sich sowohl Gascard¹³⁾, wie Lipp und Popp¹⁴⁾ für die Identität der beiden Alkohole und für die Formel $C_{31}H_{63}.OH$ aus. Wir möchten den letztgenannten Forschern beipflichten, obwohl wir nur einige Versuche zur Klärung dieser Nebenfrage ausgeführt haben. Der manchmal etwas tiefere Schmelzpunkt des Myricylalkohols kommt nach unserer Beobachtung von Spuren unverseiften Carnaubawachses her, das durch Wiederholung der Verseifung entfernt werden kann. Die beiden Alkohole zeigen nach Regenerierung aus den Acetaten keinen Unterschied in den Eigenschaften. Ebenso sind die von uns vorgenommenen Umsetzungen des Myricylalkohols und Hentriakontens in gutem Einklang mit der Annahme einer Kette von 31 Kohlenstoffatomen.

2) A. 71, 156. 3) ebda. 4) B. 48, 928 [1915].

5) Arch. Pharmaz. 259, 93; C. 1921, III 997.

6) Journ. Amer. chem. Soc. 26, 665; C. 1910, II 1201.

7) Journ. chem. Soc. London 99, 2297; C. 1926, I 3218.

8) C. 1869, 300.

9) A. 183, 344 [1876].

10) A. 223, 283 [1884].

11) Journ. prakt. Chem. [2] 99, 293 [1919].

12) C. 1926, II 555.

13) C. 1920, III 126. Compt. rend. Acad. Sciences 170, 886.

14) Dissertat., München, Techn. Hochsch., 1916.

Darstellung und Eigenschaften des Hentriakontens.

Der Myricylalkohol wurde von uns in Anlehnung an die Leyssche Vorschrift¹⁵⁾ durch Verseifen des Carnaubawachses mit alkohol. Kali in Gegenwart von Benzol gewonnen und zeigte sofort den Schmp. 87°. Verschiedene Versuche zur direkten Wasser-Abspaltung aus Myricylalkohol, so z. B. mit Phthalsäure-anhydrid, mit Bortrioxyd u. a., führten uns nicht zu dem gewünschten Olefin. Auch die Abspaltung von Jodwasserstoff aus Myricyljodid verlief nicht nach Wunsch. So griffen wir schließlich zur Destillation des Palmitinsäure-esters, der bewährten Krafftischen Methode, obwohl die bisherigen Destillations-Ergebnisse des Bienenwachses, das ja im wesentlichen der Palmitinsäure-ester des Melissylalkohols ist, nicht gerade ermutigend waren.

Aus Palmitylchlorid und Myricylalkohol wurde der reine Ester dargestellt. Seine Spaltung in Hentriakonten und Palmitinsäure gelingt am besten, wenn man ihn unter vermindertem Druck (13 mm CO₂) unter Rückfluß etwa 1 Stde. sieden läßt und dann das Zersetzungsgemisch der fraktionierten Vakuum-Destillation unterwirft, wobei die Palmitinsäure zuerst bei ca. 225° abdestilliert, während der ungesättigte Kohlenwasserstoff bei 290–300° folgt. Die Ausbeute beträgt 70–80% der berechneten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren oder nochmalige Destillation über etwas Kaliumhydroxyd wird der Kohlenwasserstoff von den letzten Spuren Palmitinsäure befreit. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton schmelzen die zäh verfilzten, silberweißen Krystalle bei 64° (unkorr.). Analyse und Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher (Rast) und Naphthalin ergaben die erwarteten Werte. Die Naphthalin-Werte liegen etwa um 10% zu hoch, doch ist hierin noch kein sicheres Anzeichen für Assoziation zu erblicken. Kolloidchemisch ist bemerkenswert, daß eine etwa 1-proz., warm bereitete Benzol-Lösung des Kohlenwasserstoffs beim längeren Stehen gallertig erstarren kann (H. Kroepelin). Makroskopisch sind in der Gallerte keine Krystalle erkennbar, zwischen gekreuzten Nikols zeigen sich aber helle und dunkle Zonen, die bei Drehung auslöschen bzw. hell werden. Die Gallert-Bildung, wie wir sie bei Lösungen von Azofarbstoffen, wie Baumwollgelb, und bei Seifen-Lösungen kennen, kann also auch ohne die Anwesenheit geladener Teilchen (Ionen), die richtend wirken, vor sich gehen. Die relative Viscosität des Hentriakontens ist eine sehr geringe. Bemerkenswert ist noch der sehr auffällige Sprung in der Löslichkeit, den die Substanz bei etwa 10° sowohl in Benzol wie in Chloroform zeigt. Er erinnert an die ähnliche Erscheinung bei Guttapercha, die unter 23° in Äther sehr wenig löslich ist, darüber dagegen sehr leicht.

Hentriakontan vom Schmp. 68° läßt sich durch katalytische Hydrierung unseres ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit Platinmohr in Cyclohexan-Lösung leicht gewinnen. Es zeigt ganz ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Hentriakonten, ist aber etwas schwerer löslich. Gallert-Bildung tritt auch hier auf. Die schuppigen Krystalle haften nicht allzusehr aneinander und lassen sich mit dem Metallspatel leicht in die Einzelschuppen zerteilen, während der zähere Krystallfilz des Hentriakontens zerschnitten werden muß. Dasselbe Hentriakontan (Mischprobe 68°) wurde aus Palmiton durch Reduktion nach Clemmensen erhalten, womit seine

¹⁵⁾ C. 1912, II 456. Journ. Pharm. Phys. [7] 5, 577.

Konstitution und Kohlenstoffzahl festgelegt ist. Krafft hat es bereits aus Palmitondichlorid mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 240° dargestellt¹⁶⁾, Gascard aus Myricyljodid.

Hentriakonten-dibromid: Hentriakonten gibt sowohl bei der Titration mit Brom in Chloroform, wie mit Chlorjod die erwarteten Zahlen (die Jodzahl liegt bei 99.1% d. Th.). Die präparative Isolierung des Dibromids stieß anfangs auf Schwierigkeiten, bis erkannt war, daß es beim Umlösen oder beim Umfällen mit Alkohol sehr leicht Bromwasserstoff verliert, selbst bei 0°. Wenn man dagegen Hentriakonten in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit Brom umsetzt und dann Lösungsmittel und überschüssiges Brom im Vakuum abdampft, erhält man die auf Dibromid stimmenden Zahlen. Die bedeutend brom-ärmeren Produkte, die beim Umfällen mit Alkohol entstehen, verlieren auch beim Kochen mit Alkohol nicht mehr Bromwasserstoff. Dabei scheinen neue Kohlenstoffverkettungen (Kernsynthesen oder Cyclisierungen) aufzutreten, da diese Produkte nicht mit Chlorjod oder Brom reagieren und auch kein Äthoxyl enthalten. Diese Erscheinungen, die Analogien in der Chemie des Kautschuks und der Gutta-percha besitzen, sollen noch näher untersucht werden.

Permanganat und Soda wird von einer Lösung des Hentriakontens in reinstem Benzol beim längeren Schütteln entfärbt. Mit Ozon entstehen Ameisensäure und eine Säure vom Schmp. 88°, die vermutlich 30 C-Atome enthält. Montansäure mit 29 C-Atomen schmilzt bei 86°. Die Säure mit 31 C-Atomen, die man durch Erhitzen von Myricylalkohol mit Natronkalk erhält, schmilzt nach Gascard¹⁷⁾ bei 90°.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir auch hier aufrichtigen Dank für ihre Unterstützung.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von Myricylalkohol.

Die Verseifung von Carnaubawachs nahmen wir in Anlehnung an die Leyssche Methode¹⁸⁾ zur Handelsanalyse der Wachse vor, nämlich mit alkohol. Kalilauge unter Zusatz von Benzol. Dieses Lösungsmittel hat sich in unserem Falle besser als das von Scheer empfohlene Xylol¹⁹⁾ bewährt, da der mit Benzol gewonnene Myricylalkohol einen höheren Schmelzpunkt zeigt. Man verwendet einen Rundkolben von 2 l, der seitlich in ungefähr halber Höhe einen Tubus hat, in den ein Hahn mit ziemlich weiter Bohrung eingeschliffen ist.

80 g Wachs, 200 ccm filtrierte alkohol. Kalilauge von 4.5 Vol.-% und 400 ccm Benzol werden mit Rückflußkühler in einem Babo-Trichter 20 Min. zum Sieden erhitzt. Dann wird reines destilliertes Wasser (400 ccm) zugegeben und nochmals 10 Min. gekocht. Nach Entfernung der Flamme scheidet sich im Laufe von 2—3 Min. die aufschwimmende Benzol-Schicht von der alkoholisch-wäßrigen Seifen-Lösung, die durch den seitlichen Hahn abgelassen wird. Die im Kolben zurückgebliebene Benzol-Schicht wird nochmals mit 400 ccm heißem destilliertem Wasser 10 Min. gekocht. Man zieht wieder die untere Schicht ab und gießt die Benzol-Lösung zur Krystallisation in einen Erlenmeyer-Kolben. Die abgeschiedenen feinen Krystalle des Myricylalkohols zeigen nach sorgfältiger Vakuum-Trocknung sofort den fast richtigen Schmp. 87° (unkorr.). Ausbeute

¹⁶⁾ B. 15, 1714 [1882]. Neuerdings wurde es im Spinat gefunden, vergl C. 1920, II 1308.

¹⁷⁾ Ann. Chim. [9] 15, 332; C. 1921, III 1405.

¹⁸⁾ C. 1912, II 456.

¹⁹⁾ Journ. biol. Chem. 18, 463; C. 1915, II 650.

33 g = 74 % d. Th., wenn man das verwendete Carnaubawachs als Cerotinsäure-ester des Myricylalkohols einsetzt. Man kann in dem 2-l-Kolben in einem Arbeitstag 100—130 g Myricylalkohol herstellen.

Gelegentlich im hiesigen Laboratorium früher dargestellter Myricylalkohol zeigte den etwas niedrigeren Schmp. 85.5°, der sich durch Umkrystallisieren nicht erhöhen ließ und deshalb wohl auch in der Literatur gelegentlich angetroffen wird²⁰⁾. Er stieg aber durch eine Nachbehandlung mit heißer alkohol. Kalilauge zur Entfernung von noch unverseiftem Wachs auch in diesem Fall auf 88°. Es kommt uns deshalb unwahrscheinlich vor, daß das Carnaubawachs verschiedener Jahrgänge bald einen Myricylalkohol von 30 bald einen solchen von 31 C-Atomen enthalten soll. Uns ist bisher jedenfalls kein Carnaubalkohol vorgekommen, der sich nicht auf den Schmp. 87—88° hätte bringen lassen.

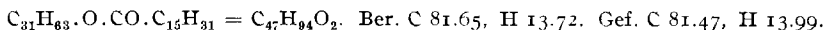
Denselben Höchst-schmelzpunkt zeigt der Melissylalkohol aus Bienenwachs, der noch schwieriger rein zu erhalten ist, und dessen Kohlenstoffzahl von allen Autoren mit C₃₁ angegeben wird. Durch analoge Verseifung wie oben haben wir aus reinstem Bienenwachs, das wir der Bayer. Landesanstalt für Bienezucht in Erlangen verdanken, Melissylalkohol dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 85.5°, nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol bei 86.5°. Zur weiteren Reinigung wurde aus 2 g des Alkohols das Acetat dargestellt, indem man mit 30 g Essigsäure-anhydrid und 2 g wasser-freiem Natriumacetat ca. 2 Stdn. kochte. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Nadeln bzw. Schmelzkuchen wurden abfiltriert und nach feiner Zerteilung das Natriumacetat durch wiederholtes Extrahieren mit Wasser herausgeholt, dann das Melissylacetat 2-mal aus wenig Äther umkrystallisiert, Schmp. 72.5°. Heiduschka und Gareis (a. a. O.) geben den Schmp. 70° an. Das ebenfalls dargestellte Acetat aus Myricylalkohol schmolz bei 74° übereinstimmend mit den Angaben von Gottfried und Ulzer (a. a. O.). Hier war also noch ein kleiner Unterschied. Als aber das Melissylacetat jetzt mit Benzol und alkoholischem Kali (4.5-proz.) verseift und der Melissylalkohol aus Benzol umkrystallisiert war, zeigte er denselben Schmelzpunkt 88°, wie reinster Myricylalkohol. Eine Mischprobe 1:1 gab keine Depression.

2. Darstellung von Myricylpalmitat.

Die Wasser-Abspaltung aus Myricylalkohol gelang uns auf dem Umweg über seinen Palmitinsäure-ester, der von Gascard (a. a. O.) bereits erwähnt ist und den Schmp. 75° zeigt. Zunächst wurde nach Krafft aus reiner Palmitinsäure (Kahlbaum) Palmitylchlorid dargestellt, dessen Beschaffenheit für die Güte des Esters maßgebend ist. 25 g Palmitinsäure werden mit 25 g Phosphorpentachlorid (ber. 23.7 g) umgesetzt und hierauf im Vakuum das gebildete Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phosphorpentachlorid abdestilliert, wobei zweckmäßig 150° nicht überschritten werden. Der Kolbeninhalt wiegt dann 24.8 g, was der erwarteten Menge Palmitylchlorid entspricht. Man mischt nun in einem Kolben 20 g des Chlorids mit 34 g Myricylalkohol, nimmt also einen Überschuß des Chlorids, da 42.5 g Alkohol berechnet wären, und erwärmt die Mischung

²⁰⁾ Die Widersprüche der Literatur sind aus Beilstein, 4. Aufl., Ergbd. I, 222, zu ersehen.

allmählich im Ölbade. Die Ester-Bildung beginnt bei 130—140°, ohne stürmisch zu werden; schließlich wird auf 180° erwärmt und 1 Stde. auf dieser Temperatur belassen, bis keine Chlorwasserstoff-Bildung mehr erfolgt. Zur Zerstörung des überschüssigen Palmitylchlorids wird mit Wasser ausgekocht, das erhaltene Wachs, Myricylpalmitat, aus Äther am Soxhlet-Apparat umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°, wie von Gascard gefunden.



3. Darstellung von Hentriakonten.

Bei der Destillation des Myricylpalmitats erhält man ohne besonderen Luft-Ausschluß zwar ungesättigte, aber sauerstoff-haltige Produkte. Am besten läßt man den Ester zur Spaltung im Kohlensäure-Vakuum von 13 mm sieden; bei 8 mm geht die Zersetzung schon merklich langsamer vor sich.

Man benützt einen Claisen-Kolben von 150 ccm mit Schwert-Ansatz, der anfangs auch als Rückflußkühler dient und daher ziemlich geräumig gewählt wird. Man füllt 20 g zerkleinerten Ester ein, schmilzt ihn nieder und führt dann eine feine Capillare ein. Der Claisen-Kolben steht so in einem Metallbade, daß der Ansatz schräg nach aufwärts zeigt. Capillare und Saugraum stehen durch ein T-Rohr mit einem Kippschen Kohlensäure-Apparat und den Reinigungsgefäßen für die Kohlensäure in Verbindung. Die ganze Apparatur wird vor Beginn der Operation 3-mal mit luft-freier Kohlensäure ausgespült. Dann erhitzt man das Metallbad auf 320—340°, bis das Innen-Thermometer des Claisen-Kolbens 270—280° zeigt, und hält 1 Stde. auf dieser Temperatur, was zur Zersetzung des Esters genügt. Sollte die siedende Palmitinsäure nicht ganz im Schwert-Ansatz kondensiert werden, mäßigt man die Badtemperatur etwas, damit der Saugschlauch nicht von Palmitinsäure-Kryställchen verstopft wird. Nunmehr wird der Claisen-Kolben gerade gestellt und — immer unter Kohlensäure — bei 15 mm Druck und einer Badtemperatur von höchstens 270° die Palmitinsäure abdestilliert (Sdp.₁₅ 225°). Die Kolbenteile bis zum Überlauf sind mit Asbestpapier verkleidet. Die übergegangene Palmitinsäure wird, wenn das Thermometer trotz Erhöhung der Badtemperatur sinkt, aus dem Schwert-Ansatz herausgeschmolzen, dann wird unter CO₂ weiterdestilliert. Bei 310—320° Badtemperatur geht der ungesättigte Kohlenwasserstoff zwischen 290—300° bei 13 mm über. Er enthält noch etwas Sauerstoff, von Palmitinsäure herrührend. Aus 60 g Ester, die im gleichen Kolben hintereinander in 3 Portionen gespalten wurden, erhielten wir an Palmitinsäure 18.5 g (83.1 % d. Th.), an Kohlenwasserstoff 27 g (71.5 % der Theorie).

Zur Reinigung krystallisiert man das Hentriakonten noch am Soxhlet-Apparat 3-mal aus Aceton um. Nach 1-maligem Umlösen sind die Kohlenstoff-Werte wegen Anwesenheit von schwer abtrennbarer Palmitinsäure immer noch erheblich zu niedrig. Zu deren sicherer Entfernung für analytische Zwecke kann man zweckmäßig nochmals über etwas festem Kaliumhydroxyd im guten Stickstoff-Vakuum destillieren. Sdp.₁₅ (unkorr.) 295°, Sdp._{1.5} 233°. Der Schmelzpunkt liegt bei 64°.

0.1215, 0.1756 g Sbst.: 0.3806, 0.5508 g CO₂, 0.1556, 0.2262 g H₂O.

C₃₁H₆₂. Ber. C 85.82, H 14.19.

C₃₀H₆₀. Ber. C 85.61, H 14.38.

Gef. C 85.43, 85.46, H 14.34, 14.45.

Molekulargewichts-Bestimmungen: a) nach Rast in Campher. 0.0159 g Sbst. in 0.0638 g Campher: Δ = 8.25° (Mittelwert zweier Bestimmungen).

C₃₁H₆₂. Ber. 434.5. C₃₀H₆₀. Ber. 420.5. Gef. 448.4.

Die Campher-Schmelze muß rasch durchgeführt werden, da sich die Schmelze bald zu bräunen beginnt.

b) in Naphthalin: Da Benzol wegen des bei 0° sehr geringen Lösungsvermögens ausschied, wurde nach Beckmann kryoskopisch in Naphthalin gearbeitet, und zwar wurde wegen evtl. Assoziations-Neigung das Verhalten bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Als Mittelwert ergab sich 476.6, ein Wert, der 10% zu hoch liegt, wenn man C₃₁ zugrunde legt.

Sbst.	Naphthalin	Konzentrat.	Depress.	Molgew.
0.2539	15.5426	1.63	0.236 ⁰	476.9
0.2771	10.1060	2.74	0.405	466.5
0.5039	15.5426	3.24	0.465	479.5
0.5110	10.1060	4.95	0.730	467.9
1.2657	15.5426	8.14	1.139 ⁰	492.5

Löslichkeiten: Der Kohlenwasserstoff ist in Alkohol unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Äther und Aceton. Benzol und Chloroform lösen unter ca. 10° sehr wenig, darüber wesentlich leichter, so daß man 1–2-proz. Lösungen herstellen kann. In der Wärme lösen beide Solvenzien leicht, ebenso Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin. Schwefelkohlenstoff löst schon in der Kälte spielend. Aus Aceton erhält man den Kohlenwasserstoff in äußerst feinen, verfilzten, undeutlichen Kryställchen, die schuppig bis plattig ausgebildet sind und in einzelnen Fällen deutliche Doppelbrechung zeigen. Aus Essigester erscheint Hentriakonten als silberglänzende, schneeweiße, nach dem Absaugen verfilzte Krystallmasse, die nicht pulverisierbar ist. Sie ist paraffin-artig, aber nicht schuppig, sondern zäh, so daß mit einem Metallspatel aus dem Krystallfilz nur mit Gewalt Teile abgetrennt werden können (Unterschied von Hentriakontan). Beim langsamen Abkühlen einer 2-proz. Benzol-Lösung unter 10° können entweder makroskopische Nadeln erscheinen, oder die Lösung kann zur Gallerte erstarren (Kroepelin). Diese Gallert-Bildung ist nach Kroepelin durch das Vorhandensein ultramikroskopischer, gleich orientierter Krystallschwärme, die die Flüssigkeit durchsetzen, bedingt. Unter dem Polarisations-Mikroskop sieht man helle und dunkle Felder, die sich beim Drehen verändern. Die Untersuchung mit der Azimutblende führt zur gleichen Auffassung.

4. Reaktionen des Hentriakontens.

a) Addition von Halogen: Die ungesättigte Natur des Kohlenwasserstoffs erweist sich durch Gelbfärbung mit Tetranitro-methan, wie durch die Entfärbung von Brom oder Chlorjod in Chloroform-Lösung. Die beiden letzten Reaktionen wurden quantitativ durchgeführt.

Titration mit Chlorjod: 0.2125 g Sbst.: 0.1231 g J₂.

C₃₀H₆₀. Ber. J₂ 0.1282 g, gef. 95.9%.

C₃₁H₆₂. Ber. J₂ 0.1244 g, gef. 99.16%.

Titration mit Brom: 0.4212 g Sbst. wurden in Chloroform gelöst und mit 25 ccm einer Brom-Lösung in Chloroform versetzt, die 31.5 ccm n_{10} -Thiosulfat äquivalent waren. Nach 16-stdg. Stehen bei 0° wurde mit Jodkalium-Lösung durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod titriert. 14.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat wurden verbraucht, also wurde eine 16.8 ccm Thiosulfat entsprechende Brom-Menge verbraucht = 0.1655 g Brom. Da etwas Säure entstanden war, wurde sie mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH titriert. Sie entsprach 0.012 g Brom, die man auf Substitution rechnen und abziehen kann. Dann wäre der tatsächliche Verbrauch 0.1535 g. Ohne Korrektur 0.1655.

C₃₀H₆₀. Ber. Br₂ 0.1605.

C₃₁H₆₂. Ber. Br₂ 0.1549.

Darstellung des Hentriakonten-dibromids: Die quantitative Bestimmung der Doppelbindung mit Chlorjod ist der mit Brom deshalb vorzuziehen, weil dabei kein Halogenwasserstoff entsteht und so die Unsicherheit vermieden wird. Beim Versuch, das Dibromid in festem Zustand zu gewinnen, arbeiteten wir zuerst in Chloroform-Lösung und fällten nach 16-stdg. Einwirkung des Halogens mit Alkohol. Dabei wurden jedoch Bromide erhalten, die ca. 7% Brom zu wenig und eine entsprechende Kohlenstoff- und Wasserstoff-Menge zu viel enthielten. Sauerstoff (in Form von Äthoxyl) war nicht eingetreten, wie die Analyse zeigte.

Bessere Ergebnisse hatten wir bei Umsetzung von Hentriakonten mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Da eine Fällung mit Petroläther nicht möglich war, wurde die Schwefelkohlenstoff-Lösung des Olefins mit einem Überschuß von Brom im Dunkeln 36 Stdn. stehen gelassen und dann bei einer unter 30° liegenden Temperatur Schwefelkohlenstoff und überschüssiges Brom im Vakuum entfernt. Die Analyse erfolgte ohne weitere Reinigung. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Dibromids, das eine weiße, wachsartige Masse darstellte, lag bei 62°. Es ist in seinen Löslichkeiten dem Olefin sehr ähnlich, wird aber von heißem Alkohol leichter gelöst.

0.1246, 0.1252 g Sbst.: 0.2872, 0.2884 g CO₂, 0.1196, 0.1210 g H₂O. — 0.1204, 0.1510 g Sbst.: 0.0758, 0.0971 g AgBr.

C₃₁H₆₂Br₂. Ber. C 62.6, H 10.5, Br 26.90.

C₃₀H₆₀Br₂. Ber. C 62.0, H 10.4, Br 27.6.

Gef. „ 62.8, 62.8, „ 10.7, 10.8, „ 27.4, 27.4.

Die Substanz soll noch genauer untersucht werden, besonders auch im Hinblick auf die Bromwasserstoff-Abspaltung.

b) Verhalten gegen Oxydationsmittel: Hentriakonten ist besonders in der Wärme ziemlich empfindlich gegen Sauerstoff. Die Lösung in reinstem Benzol entfärbt Permanganat und Soda bei Zimmer-Temperatur, wenn man in einer Schliff-Flasche 1/2—1 Stde. schüttelt. Zur Ozonisierung wurden 2.5 g des Kohlenwasserstoffs in der nötigen Menge Chloroform gelöst und bei 0° ozonisiert, bis nach 16 Stdn. die Lösung brom-beständig war. Das Chloroform wurde im Vakuum abdestilliert, dann das Ozonid mit Wasserdampf gespalten. Im Destillat war Ameisensäure durch Reduktion von neutraler Silbernitrat-Lösung nachzuweisen. Die durch Zersetzung gebildete, nicht flüchtige Substanz war in Soda löslich. Aus der alkalischen Lösung wurde die Säure gefällt und dann wiederholt aus Petroläther (Sdp. 80—90°) umkrystallisiert²¹⁾. Schließlich resultierten weiße, zu Büscheln vereinigte Kryställchen, Schmp. 88°. Leider verunglückte die Substanz vor der Analyse. Die Ozonisierung wird noch mit quantitativer Aufarbeitung wiederholt, um die einheitliche Lage der Doppelbindung sicherzustellen.

c) Hydrierung: 2.1 g Hentriakonten wurden in Cyclohexan-Lösung mit Platinmohr und Wasserstoff hydriert. Bereits nach 1 Stde. war die berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen und die Lösung brom-beständig geworden. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde nach dem Einengen mit Aceton gefällt und aus Aceton umkrystallisiert: Glänzende Krystallschuppen, Schmp. 68—69°. Krafft²²⁾ gibt 68° an (aus Palmitonchlorid und Jodwasserstoffsäure), Gascard²³⁾ 69° (aus Myricyljodid und Natrium-

²¹⁾ Alkohol ist wegen ziemlich leichter Ester-Bildung weniger geeignet.

²²⁾ B. **15**, 1714 [1882].

²³⁾ C. **1921**, III 1405.

amalgam), Lipp und Popp 68—68.5⁰ 24) (aus Myricylalkohol und Jodwasserstoffsäure).

Ein von Frä. E. Frühwald im hiesigen Institut dargestelltes Hentriakontan (über Palmiton nach Clemmensen bereitet) zeigte den Schmp. 68⁰, die Mischprobe mit dem durch Hydrierung gewonnenen gab keine Depression. 0.006 g Sbst. in 0.0782 g Campher: $\Delta = 6.8^{\circ}$, was einer Molekülgröße von 453.3 entspricht. Für $C_{32}H_{64}$ berechnet sich 436.5, für $C_{30}H_{62}$ 422.5.

416. Rudolf Pummerer, Albrecht Andriessen und Wolfgang Gündel: Über kryoskopische Messungen an Kautschuk-Lösungen und über die Abscheidung von Mischphasen aus Benzol-Lösungen von Kautschuk. (9. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. September 1929.)

Bei einer großen Zahl von hochmolekularen Naturstoffen, wie Eiweiß, Cellulose, Stärke, Inulin, Kautschuk und Guttapercha, ist die Molekülgröße noch strittig, weil es an geeigneten Methoden zu deren Feststellung fehlt, und weil sich die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse widersprechen. Von den meisten Autoren ist auch die kryoskopische Methode benutzt worden, sei es, daß sie der Analyse von Naturstoffen oder der von hochmolekularen synthetischen Modellen gedient hat.

Beim Kautschuk und bei der Guttapercha haben Staudinger, Asano, Bondy und Signer²⁾ unsere früheren, in Campher- und Menthol-Lösung erhaltenen Ergebnisse nachgeprüft und glauben, sie auf andere Weise erklären zu können. In den ersten beiden Abschnitten dieser Arbeit widerlegen wir diese Erklärungsversuche, wobei für die Menthol-Messungen ein mit Dewar-Mantel umgebenes Beckmann-Gefäß benutzt wurde. Im dritten werden Beobachtungen an Benzol-Lösungen von Kautschuk mitgeteilt, die für die kryoskopische Untersuchung hochmolekularer Stoffe von allgemeinerem Interesse sind, vielleicht manche Widersprüche erklären und die Verwendbarkeit dieser Methode für kolloide Systeme einschränken.

I. Versuche in Campher nach Rast

(bearbeitet von Dr. A. Andriessen und Dr. W. Gündel).

Gegen die Beweiskraft unserer an Kautschuk und Guttapercha nach Rast durchgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen, die mit der Staudingerschen Auffassung der Makro-moleküle in Widerspruch stehen, wurden von Staudinger der Reihe nach drei Einwände erhoben:

a) Bei 180⁰ würde Kautschuk bereits verkrackt. Widerlegt durch unseren Nachweis, daß die erhaltenen Werte von 5—60 Min. Schmelzzeit dieselben bleiben, eine Feststellung, die Staudinger (a. a. O.) neuerdings bis zu einer Schmelzzeit von 20 Stdn. bestätigt hat. Die Verkrackung müßte also nach 5 Min. bereits perfekt sein, was höchst unwahrscheinlich ist.

²⁴⁾ Dissertat., München, Techn. Hochsch. 1916.

¹⁾ 7. Mitteil. B. **61**, 1583 [1928]; 8. Mitteil. ebenda 1591; s. auch die Vorträge vom 20. 12. 28, Ztschr. angew. Chem. **42**, 79 [1929] und vom 13. 5. 29, Kautschuk **5**, 129.

²⁾ B. **61**, 2575 [1928].