

bewahrt. Man gießt dann in Wasser und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Petroläther aus. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibenden Krystalle werden auf der Tonplatte von etwas anhaftendem Öl befreit und dann noch einige Male aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält gut ausgebildete Kryställchen vom Schmp. 64° , die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Sulfid gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbrote Farbenreaktion.

4.11 mg Sbst.: 12.385 mg CO_2 , 2.505 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{S}$. Ber. C 82.88, H 6.58. Gef. C 82.18, H 6.77.

α -Dibenzyl-benzylsulfon (II): Oxydiert man das Sulfid vom Schmp. 64° mit H_2O_2 (30-proz.) und Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade, so entsteht das zugehörige Sulfon, welches durch Ausfällen mit Wasser isoliert wird. Es krystallisiert aus Methanol, in welchem es mäßig löslich ist, in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 157° .

3.88 mg Sbst.: 10.725 mg CO_2 , 2.18 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{SO}_2$. Ber. C 75.0, H 5.95. Gef. C 75.38, H 6.24.

406. Werner Bleyberg und Helmut Ulrich: Synthese hochmolekularer Fettsäuren und ihrer Anhydride.

[Aus d. Laborat. für Öl- u. Fettchemie d. Techn. Hochschule Berlin¹⁾].

(Eingegangen am 28. August 1931.)

I. Darstellung der Fettsäuren.

Die seit längerer Zeit von Holde und Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen über die in der Natur vorkommenden, hochmolekularen, gesättigten Fettsäuren²⁾ machten zur Identifizierung der aus Erdnußöl, Bienenwachs, Montanwachs und chinesischem Insektenwachs abgeschiedenen bzw. noch abzuschheidenden Säuren mit 20, 22, 24, 26, 28 und 30 C-Atomen die Beschaffung der entsprechenden, synthetisch dargestellten, normalen Säuren erforderlich. Die ersten vier dieser Säuren sind schon vor längerer oder kürzerer Zeit hergestellt worden³⁾, aber im Handel nicht erhältlich; über die Synthese der beiden höchsten Säuren liegen dagegen noch keine Angaben vor. Bekanntlich lassen sich aber die höheren Säuren aus den niederen nur stufenweise um höchstens je 2 C-Atome (beim Malonester-Verfahren) aufbauen. Da man nun mit Rücksicht auf die Zugänglichkeit genügender Mengen eines reinen Ausgangsmaterials die Synthese nicht höher als bei der durch Hydrierung von käuflicher Erucasäure darstellbaren Behensäure mit 22 C-Atomen beginnen kann, so muß man zur Gewinnung der Säuren $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ und $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ die schon bekannten Säuren $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ und $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ nochmals herstellen und somit die bekannte Reaktionsfolge: $\text{R}\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{J} \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ insgesamt nicht weniger als viermal

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von H. Ulrich, Techn. Hochschule Berlin, 1931.

²⁾ vgl. den zusammenfassenden Bericht von D. Holde u. W. Bleyberg, Ztschr. angew. Chem. **43**, 897 [1930].

³⁾ Über $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ s. Beilstein, 4. Aufl.; die Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ wurde zuerst von H. Meyer, L. Brod u. W. Soyka, Monatsh. Chem. **34**, 1113 [1913], $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ von P. A. Levene u. F. A. Taylor, Journ. biol. Chem. **59**, 905 [1924], synthetisch aufgebaut.

durchlaufen. Ein solcher Aufbau läßt sich naturgemäß nur bei Erzielung sehr guter Ausbeuten in allen Reaktionsstufen mit Erfolg bis zur letzten Stufe durchführen.

In obigem Reaktionsschema sind nun an zwei Stellen die Ausbeuten erfahrungsgemäß unbefriedigend: bei der Reduktion des Esters $R.COOC_2H_5$ zum Alkohol $R.CH_2.OH$ und bei der Umsetzung des Jodids $R.CH_2.J$ mit Natrium-malonester zum Alkyl-malonester $R.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$. Außerdem wurden auch bei der letzten Reaktionsstufe — CO_2 -Abspaltung aus der Alkyl-malonsäure — störende Nebenreaktionen (Keton-Bildung infolge zu weit gehender CO_2 -Abspaltung) festgestellt⁴⁾. Um einen durch Materialmangel bedingten vorzeitigen Abbruch unserer Synthese zu vermeiden, mußten wir vor allem auf eine Verbesserung der Ausbeuten an diesen kritischen Stellen bedacht sein.

1. Reduktion des Esters zum Alkohol.

Das Verfahren von Bouveault und Blanc⁵⁾, Reduktion des Äthylesters mit Natrium und Äthylalkohol⁶⁾, leidet, wie als bekannt vorausgesetzt werden darf, unter dem Übelstand, daß wegen der stark alkalischen Reaktion der Lösung ein großer Teil des Esters verseift wird und dadurch für die Reduktion verloren geht. Um dies zu verhindern, benutzt man z. B. schwerer verseifbare Ester (Phenylester u. dergl.) und führt die Reduktion möglichst rasch durch, indem man einen großen Natrium-Überschuß anwendet und sehr viel absol. Alkohol zusetzt, um die Auflösung des Natriums und des gebildeten Na-Äthylats zu beschleunigen. Trotz dieser Maßnahmen konnten aber z. B. Jantzen und Tiedcke⁷⁾ aus Stearinsäure-phenylester nur 60% d. Th. an Oktadekanol gewinnen; dabei wurden aber für 1 Tl. Phenylester 200 Tle. absol. Alkohol gebraucht, ein Verhältnis, das für unsere, mit wenigstens 100 g Ausgangsmaterial anzusetzenden Versuche gar nicht in Betracht gezogen werden konnte. Levene und Taylor (l. c.) geben zwar für die Reduktion der Fettsäure-äthylester mit Natriumstaub in Toluol-Alkohol-Lösung Ausbeuten von 80% d. Th. an, jedoch konnten wir diese Ausbeuten bei weitem nicht reproduzieren. Offenbar sind eben zur erfolgreichen Durchführung dieses etwas komplizierten Verfahrens, trotz der Ausführlichkeit der von Levene und Mitarbeitern angegebenen, von den Autoren übrigens wiederholt abgeänderten Versuchsvorschrift⁸⁾, doch noch spezielle Erfahrungen nötig.

⁴⁾ Meyer, Brod u. Soyka, l. c., S. 1132.

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 136, 1676 [1903].

⁶⁾ Die in jüngster Zeit zu technischer Bedeutung gelangten Verfahren zur katalytischen Reduktion von Fettsäureestern zu Alkoholen (vergl. Schrauth, Schenck u. Stickdorn, B. 64, 1314 [1931]; Adkins u. Folkers, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1095 [1931]; Normann, Ztschr. angew. Chem. 44, 481, 714 [1931]) kommen wegen der erforderlichen hohen Drucke von 100 bis über 200 Atm. als Laboratoriums-Methoden wohl im allgemeinen nicht in Frage. ⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 127, 277 [1930].

⁸⁾ Levene u. Allen, Journ. biol. Chem. 27, 443 [1916]; Levene u. Cretcher, ebenda 33, 505 [1918]. — In einer uns erst bei der Niederschrift unserer Arbeit aus dem Zentralblatt-Referat (C. 1931, I 2984) bekannt gewordenen Veröffentlichung geben S. G. Ford u. C. S. Marvel, Organic Syntheses 10, 62 [1930], bei schnell durchgeführter Reduktion von Fettsäure-äthylestern in sehr gut getrocknetem Alkohol mit Natrium in trockenem Toluol wieder Ausbeuten von 65–80% an höheren Alkoholen, z. B. Laurylalkohol, $C_{12}H_{26}$. OH, an.

Ein Verfahren von H. J. Prins⁹⁾ — Unterschichtung des in Äthyläther gelösten Fettsäure-äthylesters mit konz. wäßriger Natriumacetat-Lösung, starkes Rühren der Äther-Schicht, Kühlung auf -5° , dann Zugabe von Natrium in kleinen Stücken und Zutropfen von 30-proz. Essigsäure, so daß die Äther-Schicht dauernd neutral oder schwach sauer gegen Lackmus bleibt — soll zwar bis 97% Ausbeute an Alkohol liefern, jedoch dauert eine Reduktion 3–5 Tage. Immerhin zeigt das Verfahren von Prins in einem wesentlichen Punkte eine gewisse Analogie zu dem von uns eingeschlagenen Wege, nämlich in dem Bestreben, eine alkalische Reaktion der Lösung, in welcher die Reduktion erfolgt, zu vermeiden.

Wir selbst bemühten uns, dieses Ziel dadurch zu erreichen, daß wir zwar, wie Bouveault und Blanc, den zur Reduktion erforderlichen Wasserstoff aus Natrium und Alkohol entwickelten, den Äthylalkohol aber nicht gleichzeitig als Lösungsmittel benutzten. Zum Auflösen des zu reduzierenden Esters verwendeten wir vielmehr ein niedrigsiedendes Benzin (Sdp. $30-50^{\circ}$ oder $70-80^{\circ}$), welches Natriumäthylat nicht löst, preßten in die Lösung Natriumdraht im Überschuß (300–400% d. Th.) hinein und gaben nun unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach, z. B. innerhalb 1 Stde., nur soviel absol. Alkohol hinzu, wie der angewandten Natriummenge entsprach. Da der ganze Alkohol zur Bildung von Natriumäthylat verbraucht wurde, konnte letzteres nicht in Lösung gehen, mithin konnte keine alkalisch reagierende Lösung entstehen, und die Verseifung mußte auf ein Minimum zurückgehen. Erst nach weiterem ein- bis mehrstündigen Kochen der Mischung, wobei der größte Teil des Natriums verbraucht wurde, setzten wir eine größere Menge 96-proz. Alkohols bis zur klaren Lösung aller Reaktionsprodukte und des noch vorhandenen Natriums zu und kochten die Lösung noch 1 Stde., um etwa noch unveränderten Äthylester zu verseifen.

Ob dieses Verfahren wirklich zur Darstellung des gewünschten höheren Alkohols führen würde, war zunächst zweifelhaft. Nach Bouveault und Locquin¹⁰⁾ entsteht bekanntlich bei der Einwirkung von Natrium auf Fettsäure-äthylester in einem indifferenten Lösungsmittel (Äther oder Benzol) nicht der einfache Alkohol $R.CH_2.OH$, sondern unter Zusammentritt zweier Moleküle die Natriumverbindung des ungesättigten Glykols $R.C(OH):C(OH).R$, welche bei der Zersetzung mit Wasser nicht das Glykol selbst, sondern unter spontaner Umlagerung das Acyloin $R.CH(OH).CO.R$ liefert. Dieses läßt sich nach Bouveault und Locquin mit Natrium und Alkohol nicht mehr zum Alkohol $R.CH_2.OH$, sondern nur noch bis zum gesättigten Glykol $R.CH(OH).CH(OH).R$ reduzieren. Wir mußten also mit der Möglichkeit eines Fehlschlages bei unserem Verfahren rechnen. Tatsächlich erhielten wir aber schon beim ersten Versuch aus Erucasäure-äthylester fast 80% d. Th. an Erucylalkohol¹¹⁾; die zur Bildung des Acyloins führende Reaktion war also sicher nicht in erheblichem Maße eingetreten.

⁹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 1050 [1923]; C. **1924**, I 1773.

¹⁰⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 629 [1906]; vergl. weiterhin H. Scheibler, Ztschr. angew. Chem. **35**, 575 [1922]; Corson, Benson u. Goodwin, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3988 [1930]; C. **1930**, II 3536; Snell u. Mc Elvain, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 750 [1931]; C. **1931**, I 2332.

¹¹⁾ Um die Darstellung der schon bekannten gesättigten Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ und $C_{26}H_{52}O_2$ zu umgehen, wollten wir ursprünglich, von Erucasäure $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.COOH$, ausgehend, den Aufbau in der Reihe der ungesättigten Säuren weiter durchführen, mußten diesen Plan aber zurückstellen, da sich bei der Jodierung des Erucylalkohols verschiedene Schwierigkeiten durch Brassidinierung und Jodwasserstoff-Anlagerung ergaben.

Daß immerhin eine kleine Menge dimolekularer Produkte (Glykol, Acyloin oder Diketon) entsteht, zeigte sich bei dem ersten Versuch zur Reduktion des Stearinsäure-äthylesters zum Oktadekanol. Bei diesem Versuch wurde nämlich anfänglich ein Produkt erhalten, das statt des für Oktadekanol zu erwartenden Schmp. 59° ein sehr weites Schmelzintervall von 59° bis etwa 66° zeigte. Beim Umkrystallisieren dieses Produktes aus Benzin bzw. Alkohol schmolzen die Mutterlaugen-Rückstände annähernd richtig bei $58-59^{\circ}$, die Krystall-Schmelzpunkte stiegen dagegen bis etwa 70° und waren weiter sehr unscharf. Nunmehr wurden die Krystalle im Hochvakuum destilliert, wobei sofort reines Oktadekanol vom richtigen Schmelzpunkt übergang, während ein kleiner, erst bei etwa 100° schmelzender Destillations-Rückstand, vermutlich eben eine der genannten dimolekularen Verbindungen, zurückblieb. Mit Rücksicht hierauf wurden alle im weiteren Verlauf der Arbeit dargestellten hochmolekularen Alkohole durch Hochvakuum-Destillation gereinigt; die durchweg nur sehr kleinen Destillations-Rückstände wurden allerdings nicht weiter untersucht.

Während das oben kurz beschriebene Reduktionsverfahren beim flüssigen und demgemäß leicht löslichen Erucasäure-ester, wie erwähnt, sehr gute Ausbeuten ergeben hatte, traten bei der Übertragung des Verfahrens auf den Behensäure-äthylester (Schmp. 49°) gewisse neue Schwierigkeiten auf, welche die Ausbeuten auf etwa 60% herabdrückten. Die Hauptstörung wurde dadurch hervorgerufen, daß das durch Verseifung des Behensäure-esters entstehende behensaure Natrium im Gegensatz zum Natrium-erucat außerordentlich schwer in Wasser bzw. verd. Alkohol löslich war. Die Trennung des durch Reduktion gebildeten Dokosylalkohols von dem Natrium-behenat durch Ausschütteln des in Benzin (Sdp. $70-80^{\circ}$) gelösten Dokosanols mit etwa 50-proz. Alkohol war daher sehr umständlich, zumal trotz Arbeitens in der Hitze sehr hartnäckige Emulsionen auftraten. Das bekannte Mittel zur Zerstörung von Seifen-Emulsionen, Zusatz von stärkerem Äthylalkohol, war im vorliegenden Falle unangebracht, weil die Lösung der Seife in hochprozentigem Alkohol auch ein erhebliches Lösungsvermögen für den Dokosylalkohol besaß.

Die Schwierigkeiten konnten aber schließlich restlos durch Verwendung von *n*-Butylalkohol an Stelle von Äthylalkohol überwunden werden. Der Butylalkohol erwies sich nicht nur als hervorragendes Mittel zur Emulsions-Zerstörung, sondern war auch bei der Reduktion selbst dem Äthylalkohol dadurch überlegen, daß er mit Natrium weniger stürmisch reagierte, so daß der entwickelte Wasserstoff besser ausgenutzt und die Rohausbeute an hochmolekularem Alkohol bis auf 95% gesteigert werden konnte. Vielleicht trug zur Verbesserung der Ausbeuten auch der Umstand bei, daß Butylalkohol, der mit Wasser nicht mischbar ist, sich leichter völlig entwässern läßt als Äthylalkohol. Wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit des Butylalkohols wurde von diesem nicht nur die auf die Natriummenge berechnete theoretische Menge, sondern ein mäßiger Überschuß (50%) angewandt.

Daß der für den Erfolg unseres modifizierten Reduktionsverfahrens entscheidende Punkt in der Tat die Ausfällung des Natrium-äthylats (bzw. -butylats) war, zeigte ein Versuch zur Reduktion von Hexakosansäure-äthylester mit Natrium und Butylalkohol, bei welchem statt des zwischen 70° und 80° siedenden Benzins ein etwas höher ($80-90^{\circ}$) siedendes

Benzin benutzt wurde. Bei diesem Versuch ging das gesamte Natrium-butylat in Lösung¹²⁾ mit dem Erfolg, das fast der ganze Ester verseift und fast kein Hexakosanol erhalten wurde. Eine Wiederholung des Versuchs mit dem sonst benutzten Benzin (Sdp. 70–80°) lieferte dagegen ohne weiteres die gewohnte hohe Ausbeute.

2. Darstellung des Alkyl-malonesters.

Im Gegensatz zu den niederen Alkyljodiden sind die höheren Glieder ziemlich reaktionsträge und setzen sich daher mit Natrium-malonester nur sehr langsam um. Zur Beschleunigung der Reaktion soll man nach Brigl¹³⁾ in möglichst konzentrierter Lösung arbeiten und einen großen Überschuß an Malonester und Natrium anwenden. Die Löslichkeit des Natrium-malonesters in absol. Alkohol ist aber, wie unsere Versuche ergaben, so gering, daß eine wirklich konzentrierte Lösung sich nicht herstellen ließ. Selbst bei mehrtägigem Erhitzen von Dokosyljodid mit Natrium-malonester und Äthylalkohol auf dem Wasserbade erhielten wir daher durchaus unbefriedigende Ausbeuten an Dokosyl-malonester. Auch in diesem Falle ließ sich jedoch, wie bei der Reduktion, durch Anwendung von Butylalkohol an Stelle von Äthylalkohol eine wesentliche Verbesserung erzielen. Der Butylalkohol löste den Natrium-malonester sehr leicht; außerdem war, dank seinem hohen Siedepunkte (117°), die Reaktions-Temperatur um mehr als 35° höher als beim Arbeiten in äthylalkoholischer Lösung, wodurch die Reaktion bedeutend beschleunigt wurde. Bei nur 4-stdg. Kochen erhielten wir nunmehr Ausbeuten von 93,5–98% d. Th. an Alkyl-malonester.

3. Kohlensäure-Abspaltung aus der Alkyl-malonsäure.

Die CO₂-Abspaltung aus der Alkyl-malonsäure wird in der Regel durch Erhitzen auf 180° im Stickstoffstrom bei Atmosphärendruck vorgenommen. Durch die anhaltende Erhitzung unter Atmosphärendruck werden aber die zunächst gebildeten einbasischen Säuren leicht unter Keton-Bildung weiter zersetzt¹⁴⁾. Da uns nun aus unseren früheren Untersuchungen bekannt war, daß auch die höchstmolekularen der in Frage kommenden einbasischen Säuren sich im Hochvakuum ohne jede Zersetzung destillieren lassen, so nahmen wir die CO₂-Abspaltung einfach im Vakuum (zunächst Wasserstrahl-, dann Hochvakuum) vor, wozu bereits eine Temperatur von 140–150° genügte, und destillierten anschließend die entstandene einbasische Säure sofort im Hochvakuum (ca. 0.2 mm) ab, so daß gar keine Gelegenheit zu einer weitergehenden Zersetzung geboten wurde. Die Ausbeuten dieser Reaktion betragen 93–98% d. Th.

Bei den übrigen Stufen des anfangs gegebenen Reaktionsschemas (Veresterung der Fettsäure, Überführung des hochmolekularen Alkohols in das Jodid usw.) ließen sich schon nach den bisher gebräuchlichen Verfahren genügend hohe Ausbeuten erzielen, so daß nunmehr der gesamte Aufbau einer Säure R.₂[CH₂]₂.COOH aus der Säure R.COOH mit Sicherheit in guter Ausbeute durchführbar war; z. B. erhielten wir aus 20 g Stearinsäure 17 g = 77.4% d. Th. *n*-Eikosansäure; dabei betragen die Ausbeuten

¹²⁾ Die benutzte Benzin-Fraktion erwies sich bei der nachträglichen Prüfung als stark benzol-haltig, was wohl ihr größeres Lösungsvermögen für Natrium-butylat erklärt. ¹³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 95, 180 [1915]. ¹⁴⁾ vergl. Fußnote 4.

in den einzelnen Stufen: Äthylester 92%¹⁵⁾, Oktadecanol (rein) 90%, Oktadecyljodid 97.5%, Oktadecyl-malonsäure 98%, Eikosansäure 98%, d. Th.

In Übereinstimmung mit den früher mitgeteilten Beobachtungen¹⁶⁾ zeigten die sämtlichen, nach diesem Verfahren dargestellten, reinen Säuren beim Erstarren aus dem Schmelzfluß eine sehr grobkristalline Oberfläche und ein ganz lockeres Krystallgefüge, während aus zwei und mehr dieser Säuren hergestellte Gemische eine mikrokrystalline Struktur und ein verhältnismäßig festes Gefüge besaßen. Dieses Verhalten deutet wohl weniger auf die Bildung von Mischkrystallen zwischen den Komponenten als auf eine gegenseitige Störung in der Ausbildung der Krystalle.

Da dieses unterschiedliche Verhalten von einheitlichen Säuren und Säure-Gemischen bereits in der eingangs zitierten Arbeit von Holde und Bleyberg als Beweis gegen die Einheitlichkeit der angeblich in Bienenwachs, Montanwachs usw. aufgefundenen Säuren mit 25, 27, 29 und 31 C-Atomen angeführt wurde, erscheint es besonders interessant, daß auch die Säure $C_{19}H_{38}O_2$, bisher die einzige, uns zur Verfügung stehende, höhermolekulare Säure mit ungerader C-Atomzahl¹⁷⁾, aus dem Schmelzfluß ebenfalls mit grobkristalliner Oberfläche erstarrt, deren Struktur gegenüber den Säuren mit geraden C-Atomzahlen sogar noch stärker ausgeprägt ist.

II. Darstellung der Säure-anhydride.

Außer den Säuren $C_{28}H_{56}O_2$ und $C_{30}H_{60}O_2$ selbst, sowie den Zwischenprodukten, deren Herstellung zur Durchführung der Synthese notwendig war (Äthylester, Alkohole, Jodide usw.), wurden auch die Anhydride der Säure $C_{19}H_{38}O_2$, sowie sämtlicher Säuren mit geraden C-Atomzahlen von C_{20} — C_{30} neu dargestellt¹⁸⁾. Hierdurch wurde die von Holde und verschiedenen Mitarbeitern früher begonnene, von Holde und Gentner¹⁹⁾ bis zur Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, systematisch untersuchte Reihe der höheren Fettsäureanhydride mit geraden C-Atomzahlen bis zu den höchsten bekannten Gliedern dieser Reihe vervollständigt. Die Regel, daß die Anhydride, vom Myristinsäureanhydrid (C_{14}) aufwärts, höher schmelzen als die zugehörigen Säuren, bestätigte sich auch weiterhin; wie zu erwarten war, nehmen die Differenzen zwischen Säure- und Anhydrid-Schmelzpunkten bei den höheren Säuren stetig, aber sehr wenig zu und betragen z. B. bei der C_{30} -Säure 2.6°. Im Gegensatz hierzu besaß das Anhydrid der C_{19} -Säure einen bedeutend höheren Schmelzpunkt (74—74.4°) als die Säure selbst (68—69°). Hier zeigte sich somit ein charakteristischer, vielleicht auch bei der Untersuchung der natürlich vorkommenden Säuren analytisch auswertbarer Unterschied zwischen „geraden“ und „ungeraden“ Säuren²⁰⁾.

¹⁵⁾ Diese an sich unbefriedigende Ausbeute hätte durch Wiederholung der Veresterung natürlich verbessert werden können; es lag uns aber daran, die ganze Synthese in dem als Beispiel angeführten Falle in einem Zuge durchzuführen.

¹⁶⁾ vergl. Fußnote 2.

¹⁷⁾ Im hiesigen Laboratorium von Hrn. W. Bajnoff aus Stearinsäure mittels Nitrilsynthese hergestellt; Schmp. 68—69° (nach Levene u. Taylor, Journ. biol. Chem. 59, 920 [1924], Schmp. 69—70°).

¹⁸⁾ Näheres über die in Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der hochschmelzenden Anhydride modifizierte Darstellungsmethode s. im exper. Teil. ¹⁹⁾ B. 58, 1418 [1925].

²⁰⁾ Die Untersuchung weiterer „ungerader“ Säuren und ihrer Anhydride soll zur Vervollständigung der vorstehenden Arbeit gelegentlich vorgenommen werden.

Zum Schluß sei es uns gestattet, Hrn. Geheimrat Holde für mannigfache Anregungen bei unserer Arbeit bestens zu danken; ferner sind wir auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für materielle Unterstützung unserer Versuche zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die Malonester-Synthese wurde im ganzen 5-mal (zur Darstellung der Säuren mit 20, 24, 26, 28 und 30 C-Atomen) mit kleinen Variationen durchgeführt. Wir beschränken uns hier auf die Beschreibung der zuletzt beim Aufbau der Säure $C_{30}H_{40}O_2$ aus Stearinsäure innegehaltenen Versuchsbedingungen.

Stearinsäure-äthylester: Der Ester wurde in bekannter Weise aus 20 g Stearinsäure „Kahlbaum“ (Schmp. 69.4°), 100 ccm 95-proz. Alkohol und 20 g konz. Schwefelsäure hergestellt. Ausbeute 20 g Ester (92% d. Th.) vom Schmp. 33.8—34.2°.

Oktadekanol: 20 g Stearinsäure-äthylester wurden in 200 ccm Benzin (Sdp. 70—80°) gelöst; in die Lösung wurden 23.5 g Natrium-Draht (4-fache Menge d. Th.) hineingepreßt, dann wurde die Mischung auf dem Wasserbade an einem mit Chlorcalcium-Rohr verschlossenen Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nach und nach (innerhalb 2 Stdn.) mit 120 ccm rektifiziertem *n*-Butylalkohol (1.5-fache Menge d. Th., ber. auf die angewandte Natrium-Menge) in Portionen von etwa je 10 ccm versetzt. Die anfangs lebhaft einsetzende Wasserstoff-Entwicklung wurde allmählich immer träger, da die Mischung sich durch Ausfallen von Natriumbutylat verdickte. Nachdem der größte Teil des Natriums verschwunden war, wurde soviel 95-proz. Äthylalkohol (ca. 250 ccm) zugegeben, daß eine klare, etwas gelbliche Lösung entstand. Diese wurde noch ca. 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Wegen der hierbei erfolgenden, sehr heftigen Reaktion mußte der Wasser-Zusatz ganz langsam vorgenommen werden. Zunächst entstand ein dicker Brei, der bei weiterem Wasser-Zusatz wieder in Lösung ging. Dabei setzte sich am Boden des Kolbens eine Schicht starker Natronlauge ab, welche abgehebert wurde.

Die verbleibende Lösung, welche außer dem entstandenen Oktadekanol etwas Natriumstearat, sowie das Benzin, den Butylalkohol und den Äthylalkohol enthielt, wurde zur Entfernung der Seife und des Äthylalkohols wiederholt mit heißem Wasser ausgewaschen, dann wurden Benzin und Butylalkohol (letzterer mit Wasserdampf) abdestilliert. Da der Butylalkohol noch Spuren Seife zurückgehalten hatte, wurde der Rückstand nochmals in Benzin gelöst und mit verd. Äthylalkohol ausgewaschen. Hierauf wurde die Benzin-Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft. Rückstand (Rohausbeute) 16.5 g (95% d. Th.), nach Destillation im Hochvakuum (0.2 mm, 195—205° Badtemperatur) 15.6 g (90% d. Th.) reines Oktadekanol, Schmp. 59.4—59.8°.

Oktadecyljodid: 7.8 g Jod und 1 g roter Phosphor wurden in einem mit Steigrohr und Chlorcalcium-Verschluß versehenen Rundkolben im Metallbade auf ca. 100° erwärmt. Nach Zugabe von 15.6 g Oktadekanol wurde die Mischung 1 Stde. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde erkalten gelassen, mit Benzin (Sdp. 70—80°) aufgenommen, wobei der Phosphor, das überschüssige Phosphorjodid und die entstandene phosphorige Säure zurückblieben, mit Bleicherde (Terrana extra) gekocht, filtriert und vom Benzin befreit. Ausbeute 21.5 g (97.5% d. Th.) Oktadecyljodid. Schmp. 34.5—35°.

Oktadecyl-malonsäure: 3.3 g Natrium wurden in 20 ccm *n*-Butylalkohol unter Erwärmen bis zum Sieden gelöst; in die Lösung wurden 46 g Malonester gegeben und das Gemisch einige Minuten am Rückflußkühler gekocht, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Nach Zugabe von 21.5 g Oktadecyljodid wurde die Mischung noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei der Beginn und der Fortgang der Reaktion an der Ausscheidung des Natriumjodids gut zu erkennen waren. Die erhaltene, gelb gefärbte Lösung wurde zur Verseifung des Oktadecyl-malonesters mit starker Natronlauge unter Zusatz von Äthylalkohol gekocht und hierbei gleichzeitig stark eingedampft, weil dadurch das oktadecyl-malonsäure Natrium in besser filtrierbarer Form ausfiel. Das in kaltem Wasser praktisch unlösliche Natriumsalz wurde abfiltriert, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen und auf dem Filter trocken gesaugt.

Eine Entfernung etwa vorhandener kleiner Beimengungen von Oktadekanol, das aus nicht umgesetztem Oktadecyljodid beim Kochen mit Natronlauge entstanden sein konnte, wurde an dieser Stelle nicht vorgenommen, da sich bei früheren Versuchen gezeigt hatte, daß es sich nur um Spuren solcher Verunreinigungen handelt, die sich bequemer durch Umkrystallisieren der fertigen 1-basischen Säure (hier der Eikosansäure) entfernen lassen.

Die Oktadecyl-malonsäure wurde aus dem Natriumsalz in üblicher Weise durch Kochen mit Salzsäure und Benzol, Auswaschen der Benzol-Lösung mit Wasser, Trocknen, Filtrieren und Abdampfen des Benzols erhalten. Rohausbeute 19.8 g = 98% d. Th. Die Säure wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet.

Eikosansäure: Die rohe Oktadecyl-malonsäure (19.8 g) wurde in einem Destillierkolben nach Diels im Wasserstrahl-Vakuum zusammengeschmolzen, wobei bereits eine leichte CO₂-Abspaltung einsetzte. Diese wurde darauf im Hochvakuum fortgesetzt und bei 140–150° zu Ende geführt. (Das wirkliche Hochvakuum von 0.3 mm stellte sich natürlich erst nach Beendigung der CO₂-Abspaltung ein.) Im Anschluß daran wurde die entstandene Eikosansäure sofort bei 0.3 mm und 205–215° (Badtemperatur) destilliert. Ausbeute 17 g = 98% d. Th., nach 3-maliger Krystallisation aus Benzin 16.5 g vom konstanten Schmp. 76.1–76.3° (Literatur-Angabe: 76–77°).

Wie erwähnt, wurden die normalen Säuren C₂₄H₄₈O₂, C₂₆H₅₂O₂, C₂₈H₅₆O₂ und C₃₀H₆₀O₂ analog aufgebaut; daher seien hier nur kurz die von uns gefundenen Daten der Säuren und, soweit sie rein erhalten wurden, auch der Zwischenprodukte zusammengestellt (s. Tabelle 1). Der Vollständigkeit wegen werden auch die Daten der von uns aus Erucasäure (durch katalytische Hydrierung des Äthylesters) dargestellten und als Ausgangsmaterial für den Aufbau der höheren Säuren benutzten Behensäure C₂₄H₄₄O₂ angeführt.

Anhydrisierung der Fettsäuren.

Die Anhydride der Fettsäuren wurden zunächst in bekannter Weise²¹⁾ durch mehrstündiges Kochen der Säuren mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler hergestellt. Die übliche Art der Entfernung der nicht anhydrierten Säure, Ausschütteln des in Benzin

²¹⁾ s. z. B. Holde u. Gentner, B. 58, 1418 [1925].

gelösten Reaktionsproduktes mit Sodalösung, erwies sich aber bei den hochschmelzenden und demgemäß sehr schwer löslichen Anhydriden als unzuweckmäßig, weil das Ausschütteln nur in der Hitze vorgenommen werden konnte und hierbei das Anhydrid durch die zugesetzte Soda teilweise versetzt wurde. Um die ganze Entsäuerung überflüssig zu machen, wurde folgendermaßen verfahren:

5 g Behensäure wurden mit 3 g Essigsäure-anhydrid (400% d. Th.) im Rundkolben mit eingeschlifftem Steigrohr 2 Stdn. gekocht. Nach Abdestillieren der entstandenen Essigsäure und eines Teiles des Essigsäure-anhydrids wurde zwecks Vervollständigung der Reaktion frisches Essigsäure-anhydrid zugegeben und die Anhydrierung in gleicher Weise noch 2-mal wiederholt. Zum Schluß wurden die letzten Anteile der Essigsäure und des Essigsäure-anhydrids im Hochvakuum entfernt. Das zurückbleibende, etwas bräunlich gefärbte Behensäure-anhydrid wurde aus Benzin (Sdp. 70–80°) unter Zusatz von Tierkohle²²⁾ umkrystallisiert. Nach 3-maliger Krystallisation 4.7 g (96.5% d. Th.) schneeweiße Blättchen vom konstanten Schmp.

²²⁾ Bei einem Versuch, das Anhydrid mit Bleicherde (Terrana extra) zu entfärben, zeigte sich, daß das Anhydrid durch kurzes Kochen mit der trocknen Erde in Benzin-Lösung vollkommen in freie Säure verwandelt wurde; der Ursache dieser Reaktion wurde nicht näher nachgegangen.

Tabelle I.

C-Atom- zahl	Säure C _n H _m O ₂			Molgew.		Äthyl- ester C _n H _{2n} - 10O ₂ C _n H _{2n}	Alkohol C _n H _m + <i>f</i>)		Jodid C _n H _m + <i>f</i> J			
	Schmp.	d ₁₀₀	n _D ²⁰	ber.	ref. (titrimet.)		Schmp.	Schmp.	ber. C, H	ref. C, H	Schmp.	ber. J
20	76.1--76.3	0.8210	1.4250	312.3	312	—	—	—	—	—	—	—
22	80.3--80.7	0.8221	1.4270	340.1	341	48.0--48.5	70.0--70.5	—	—	47.5--48.0	—	—
24	84.5--84.9	0.8207	1.4287	368.4	368	54.5--55.0	75.2--75.5	—	—	53.4--53.8	—	—
26	87.7--87.9	0.8198	1.4301	396.4	396	59.5--59.8	79.3--79.6	81.58	81.38	58.2--58.5	25.76	25.53
28	90.3--90.5	0.8191	1.4313	424.4	424	64.8--65.0	82.9--83.1	81.23	81.33	62.8--63.2	24.37	23.81
30	91.9--92.1	—	1.4323	452.5	452	—	—	81.86	81.40	—	—	—
				452.5	453			14.24	14.51			

81.7–81.9°. Die übrigen Anhydride wurden analog hergestellt; die Ausbeuten betragen 97–98%, d. Th.

Die Eigenschaften der sämtlichen, neu dargestellten Anhydride zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

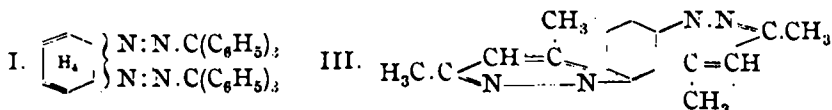
C-Atomzahl der Säure	Anhydrid				
	Schmp.	d^{100}	n_D^{100}	Mol.-Gew.	
				ber.	gef. (dch. Verseif.)
20	77.5--77.7	0.8225	1.4301	606.6	608
22	81.7--81.9	0.8206	1.4320	662.7	669
24	86.0--86.3	0.8196	1.4329	718.8	720
26	89.3--89.5	0.8188	1.4337	774.8	775
28	92.7--92.9	0.8183	1.4345	830.9	834
30	94.6--94.7	—	1.4352	886.9	889

407. Heinrich Wieland, Daniel Juchum und Josef Maier: Über *m*-Phenylen-dihydrazin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.

(Eingegangen am 22. August 1931.)

Zur Synthese von Bis-triphenylmethyl-azo-verbindungen des Typs I, bei deren thermischer Zersetzung das Schicksal des neben N_2 und Triphenylmethyl entstehenden Radikals Phenylen studiert werden sollte, bedurfte



man als Ausgangsmaterial der bisher nicht beschriebenen aromatischen Dihydrazine¹⁾, die auf dem an sich vorgeschriebenen Weg, über die Diazo-Verbindungen, nicht zugänglich sind.

Franzen und Eichler²⁾ haben durch Erhitzen von einigen 2-wertigen Phenolen mit Hydrazonium-sulfit, unter Übertragung der Buchererschen Reaktion vom Ammoniak auf das Hydrazin, den gewünschten Erfolg gehabt. So könnte, vom Resorcin ausgehend, *m*-Phenylen-dihydrazin, zur hochschmelzenden Benzylidenverbindung kondensiert, aus dem Reaktionsgemisch herausgeholt werden. Aber die Unmöglichkeit, sie zu spalten, stand der Isolierung des 2-wertigen Hydrazins selbst oder eines seiner Salze hindernd im Weg. Wenn man die Franzensche Vorschrift dahin abändert, daß Resorcin mit Hydrazin-pyrosulfit³⁾ und überschüssigem Hydrazin-Hydrat, ohne Zusatz von Wasser in indifferenten Atmosphäre auf 120°

¹⁾ Nur 2,3-Naphthylen-dihydrazin ist bekannt: Franzen, Journ. prakt. Chem. [2] 76, 205 [1907]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 78, 157 [1908].

³⁾ Sabanejeff, Ztschr. anorgan. Chem. 17, 480 [1898], 20, 21 [1899].