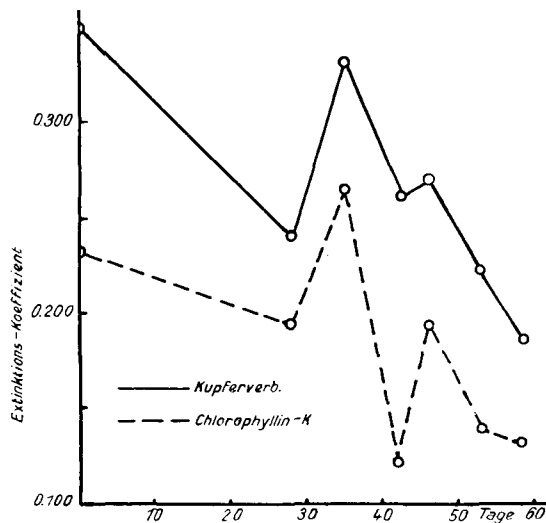


Kalium-Lösung, die einem um 16.7% höheren Chlorophyll-Gehalt entspricht. Die Kupfer-Methode ist also entsprechend empfindlicher.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu erproben, wurde der Chlorophyll-Gehalt der Blätter von wachsenden Weizen-Pflanzen über einen Zeitraum von 60 Tagen sowohl nach Willstätter als auch nach der Kupfer-Methode verfolgt. In Abbildung 2 sind die Extinktionskoeffizienten der nach beiden Methoden gewonnenen, in bezug auf Chlorophyll äquivalenten Lösungen in Form von Kurven wiedergegeben. Es zeigt sich, daß die Werte der Kupfer-Lösungen ausnahmslos höher liegen, daß aber kein konstantes Verhältnis zwischen den



Abbild. 2.

zusammengehörigen Werten besteht. Ein solches war aber auf Grund der qualitativen Versuche auch gar nicht zu erwarten, denn diese zeigten, daß offensichtlich nicht nur das Chlorophyll, sondern auch noch Abbauprodukte, die aber als solche nicht mehr grün gefärbt sind, die Kupfer-Reaktion geben. Auf die eigenartigen Sprünge der Chlorophyll-Gehalte soll hier nicht eingegangen werden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei Anwendung verschiedener Mengen des gleichen Materials die Extinktionskoeffizienten proportional den angewandten Mengen sind.

302. Hermann Suida und Rudolf Planckh: Hochmolekulare Iso-paraffine.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule, Wien.]
(Eingegangen am 15. August 1933.)

Im Rahmen einer größeren chemisch-technischen Untersuchung wurden reine hochmolekulare Iso-paraffine benötigt. Da von solchen mit einem Molekulargewicht von über 400 nur wenige bekannt waren (Nr. 17, 22, 23, 24, 26 in Tabelle I), deren Reindarstellung überdies recht umständlich und kostspielig ist, so wurde die Synthese hochmolekularer Iso-paraffine auf einem anderen Wege versucht.

Einerseits wurde versucht, aus dem von A. Grün, E. Ulbrich und F. Krczil¹⁾ beschriebenen Palmitol, dem 16-Oxy-hentriakontan, durch Überführung in das Jodid und Umsetzung desselben nach Wurtz zum *symm.* Tetrapentadecyl-äthan zu gelangen; diese Verbindung wäre

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 421 [1926].

als Isomeres des bekannten *n*-Dohexakontans von Interesse. Leider gelang die Umsetzung nicht, auch nicht, wenn das Jodid mit Na, K, Mg oder Gemischen von Na und K (in N₂-Atmosphäre) sehr lange bis auf 150° erhitzt wurde. Bei einigen Versuchen, bei denen absol. Äther bzw. Äther-Dampf zugegen war, konnte eine Reaktion beobachtet werden. Bei der Aufarbeitung fanden wir jedoch neben dem Ausgangsmaterial nur etwas Hentriakontan, das sich in Schmelzpunkt, Dichte, Brechungsexponent usw. mit zwei aus 16-Jod-hentriakontan bzw. reinstem Myricyljodid durch Reduktion mit Zink/Salzsäure hergestellten Vergleichs-Präparaten identisch erwies.

Von einer reduzierenden Wirkung des Äthers bei der Wurtzschen Umsetzung wird schon einmal von A. Franke und O. Kienberger²⁾ berichtet.

Ebenso negativ blieb ein Versuch, 16-Jod-hentriakontan mit CH₃.Mg.Br umzusetzen³⁾. Es wurde, neben etwas Palmitol und Hentriakontan, nur das Jodid zurückgewonnen. Es scheint, daß Jod, welches in der Mitte einer langen Kette gebunden ist, sich bei Umsetzungen äußerst träge verhält und noch am ehesten einer Reduktion zugänglich ist.

Dagegen gelang es, aus Palmiton und Alkylhalogeniden nach Grignard bzw. nach Barbier in zum Teil vorzüglicher Ausbeute tertiäre Alkohole zu erhalten und diese über die Jodide in die entsprechenden verzweigten Kohlenwasserstoffe überzuführen. Es wurden so Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Cetyl-hentriakontan dargestellt. Die Einführung der Myricylgruppe C₃₁H₆₃ gelang infolge Reaktions-Trägheit nicht mehr.

Die dargestellten Kohlenwasserstoffe wurden alle krystallisiert erhalten und haben einen mit der thermischen Vorbehandlung wechselnden, jedoch reproduzierbaren Schmelzpunkt⁴⁾.

Wenn 16-Methyl- oder 16-Butyl-hentriakontan unter normalem Druck nicht schonend destilliert wurden⁵⁾, so erlitten sie dabei teilweise Zersetzung, jedoch ohne Dunkelfärbung. Aus dem Destillat wie aus dem Rückstand konnten paraffin-artige, gut krystallisierende Produkte erhalten werden, die bedeutend höher schmolzen (bei 68–69° bzw. 62–63°) als die verwendeten Iso-paraffine. Es scheint also zum Teil Abspaltung von Seitenketten unter Erhaltung der Hauptkette erfolgt zu sein. Mit Chlor-sulfonsäure⁶⁾ reagiert 16-Butyl-hentriakontan bei 80° unter vollständiger Zersetzung, während reines *n*-C₃₁H₆₄ unter den gleichen Bedingungen auch nicht spurenweise angegriffen wird. Mit Antimonpentachlorid⁷⁾ gibt 16-Butyl-hentriakontan unter heftiger Reaktion eine bräunliche Masse, die sich mit Wasser zum Teil hellblau bis purpur färbt.

²⁾ Monatsh. Chem. **33**, 1200 [1912].

³⁾ vergl. E. Späth, Monatsh. Chem. **34**, 1965 [1913].

⁴⁾ Ähnliches berichten H. Staudinger u. W. Kern in einer nach Fertigstellung dieser Versuche veröffentlichten Arbeit vom 18-Äthyl-pentatriakontan; s. B. **66**, 373 [1933].

⁵⁾ vergl. E. Zaloziecki, Ztschr. angew. Chem. **1888**, 261, 328; H. Suida u. H. Kamptner, Asph. Teer **1931**, 669.

⁶⁾ vergl. Young, Journ. chem. Soc. London **75**, 172 [1899] und J. Marcusson, Chem.-Ztg. **39**, 613 [1915].

⁷⁾ vergl. A. Schaarschmidt, Ztschr. angew. Chem. **44**, 474 [1931]; Franz Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **13**, 428 [1932]; A. Schaarschmidt u. A. Marder, Ztschr. angew. Chem. **46**, 151 [1933].

Die 16-Alkyl-hentriakontane verhalten sich also ganz so wie dies von hochmolekularen Iso-paraffinen zu vermuten war. Auch ihre Dichten und Brechungsexponenten sind höher als bei den *n*-Paraffinen gleichen Molekulargewichtes.

Aus manchen Literatur-Angaben⁸⁾ könnte geschlossen werden, daß höhere Iso-paraffine allgemein höhere Werte der Dichten und Brechungsexponenten aufweisen als *n*-Paraffine. Dies trifft jedoch nicht immer zu.

Von den bis jetzt dargestellten reinen höheren Iso-paraffinen kann man drei Gruppen unterscheiden: I. „Endverzweigte Iso-paraffine“, die nur β - resp. β , β' -ständige Methyl-Seitenketten besitzen (Nr. 3, 8, 9, 14, 15 der Tabelle I); II. „Mittelverzweigte Iso-paraffine einfacher Form“, die 1 oder 2 Seitenketten enthalten, die an einem anderen als einem β -Kohlenstoffatom der Hauptkette sitzen (Nr. 1, 2, 5, 6, 7, 10, 18, 19, 20, 21, 25 der Tabelle I); III. „Mehrfachverzweigte Iso-paraffine“ mit mehreren mittel- oder endständigen Methylgruppen (Nr. 4, 11, 12, 13, 16, 17, 22, 23, 24, 26 der Tabelle I).

Soweit Zahlen bisher veröffentlicht wurden, haben die Verbindungen der Gruppe I alle geringere Brechungsexponenten und fast durchwegs geringere spez. Gewichte als *n*-Paraffine gleicher Molekülgröße, während die Verbindungen der Gruppe II durchwegs höhere Werte zeigen und die der Gruppe III teils höhere, teils geringere Werte.

Für die Konstitutions-Ermittlung rein aliphatischer, gesättigter Kohlenwasserstoffe ist die Bestimmung der Molekularrefraktion ungeeignet, weil die Differenzen der gefundenen und berechneten Werte zu klein sind und meist innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Unbefriedigend ist bisher auch der Vergleich der Molekularvolumina. Dagegen scheint der molekulare Brechungskoeffizient, d. h. das Produkt aus Molekulargewicht und Brechungsexponent, eine gewisse Bedeutung zu haben. Er ist auch viel leichter genau zu bestimmen und bietet eine größere Verwendungsmöglichkeit, da man schon mit sehr kleinen Substanzmengen exakte Werte erhält.

F. Eisenlohr und E. Wöhlisch⁹⁾ haben diesen bei niedrigmolekularen Stoffen und für die Temperatur 20⁰ untersucht und eine recht gute Gesetzmäßigkeit gefunden. Sie konnten ihn auch additiv bis auf 0.2 genau berechnen, indem sie für CH₂: +20.56 und für H₂: -4.99 setzten. Für endständige Methyl-Seitenketten an aliphatischen Ketten kommt außerdem ein Inkrement von -0.20 und für Seitenketten, die von den C-Atomen 3, 4, 5 usw. abzweigen, ein solches von +0.45 dazu. Ähnliche Inkremente ergaben sich für Ringe usw.

Wir fanden, daß für höhermolekulare Paraffine diese Zahlen nicht mehr stimmen, auch ist die Bezugs-Temperatur von 20⁰ nicht empfehlenswert wegen des höheren Schmelzpunktes der Paraffine. Wir haben daher für höhere Paraffin-Kohlenwasserstoffe bei 70⁰ die Werte für CH₂ und H₂ neu berechnet und gefunden: CH₂: +20.445, H₂: -7.06. Die daraus berechneten molekularen Brechungskoeffizienten der *n*-Paraffine stimmen, wenigstens für den Bereich C₁₆H₃₄-C₃₀H₆₂, bis auf etwa ± 0.1 genau mit den gefundenen Werten überein. Wie aus der Tabelle I ersichtlich, haben alle endverzweigten Iso-paraffine ein negatives, alle mittelverzweigten ein positives

⁸⁾ z. B. J. Marcusson, Chem.-Ztg. **38**, 73 [1914], **39**, 613 [1915].

⁹⁾ B. **53**, 1746 [1920].

Lfd. Nr.	Zahl d. C-Atome	Name	Schmp.
1	13	4-Propyl-decan	—
2	13	5-Butyl-nonan	—
3	14	2.11-Dimethyl-dodecan	—8.5 ⁰
4	15	Farnesan (2.6.10-Trimethyl-dodecan)	—
5	16	3-Äthyl-tetradecan	—
6	16	7.8-Dimethyl-tetradecan	<—30 ⁰
7	16	4.7-Dipropyl-decan	—
8	18	2-Methyl-heptadecan	+5 ⁰
9	20	2-Methyl-nonadecan	+18.3 ⁰
10	20	3-Äthyl-octadecan	—3 ⁰
11	20	2.6.11.15-Tetramethyl-hexadecan	—
12	20	Phytan (2.6.10.14-Tetramethyl-hexadecan)	—
13	20	Crocetan (2.6.11.15-Tetramethyl-hexadecan)	—
14	22	2.19-Dimethyl-eikosan	+41 ⁰
15	24	2-Methyl-trieikosan	+42 ⁰
16	24	Bixan (4.8.13.17-Tetramethyl-eikosan)	—
17	30	Perhydro-squalen (2.6.10.15.19.23-Hexamethyl-tetradecan)	—80 ⁰
18	32	16-Methyl-hentriakontan	+32—34 ⁰
19	33	16-Äthyl-hentriakontan	+18 ⁰
20	35	16-Butyl-hentriakontan	+23 ⁰
21	37	18-Äthyl-pentatriakontan	+27—28 ⁰
22	40	Perhydro-lycopin (2.6.10.14.19.23.27.31-Octamethyl-dotriakontan)	—
23	40	Bis-perhydro-phytyl (2.6.10.14.19.23.27.31-Octamethyl-dotriakontan)	—
24	46	4.8.13.17.22.26.31.35-Octamethyl-octatriakontan	—
25	47	Dipentadecyl-cetyl-methan	+45.5—46 ⁰

¹⁰⁾ Wahrscheinlicher Wert; wurde zur Umrechnung verwendet, da in der Literatur keine näheren Angaben vorhanden.

¹¹⁾ J. F. Eykman (A. F. Holleman), Verhandl. Haarlem [3] 8 [1919].

¹²⁾ S. Landa u. A. Kejvan, Coll. Trav. chim. Tchecosl. 3, 376 [1931].

¹³⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 464, 69 [1928].

¹⁴⁾ L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 6, 492 [1923].

¹⁵⁾ Alechin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 15, 175 [1883].

¹⁶⁾ B. Lachowitz, A. 220, 187 [1883].

¹⁷⁾ Dupont, Ann. Chim. [8] 30, 517 [1913].

¹⁸⁾ S. Landa u. R. Riedl, Coll. Trav. chim. Tchecosl. 2, 520 [1930].

¹⁹⁾ S. Landa u. V. Sliva, C. 1933, I 1757.

²⁰⁾ F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 475, 183 [1929].

²¹⁾ R. Willstätter, E. W. Mayer u. E. Hüni, A. 378, 73 [1911].

²²⁾ R. Kuhn u. F. L'Orsa, B. 64, 1732 [1931].

²³⁾ P. Karrer u. Th. Golde, Helv. chim. Acta 13, 707 [1930].

belle I.

n_D^{70}	Δd_1 pro Grad. 10^4	n_D^{70}	Δn_D pro Grad. 10^4	Molekularer Brechungskoeffizient			Literatur
				gef. bei 70^0	ber. bei 70^0	Differenz	
0.7243	7.3 ¹⁰⁾	1.4055	4.35 ¹⁰⁾	258.92	258.725	+0.195	11)
0.7250	7.3	1.4059	4.35	259.00	258.725	+0.275	11)
0.7345	6.9	1.4066	4.2 ¹⁰⁾	278.83	279.17	-0.34	12)
0.7376	6.8 ¹⁰⁾	1.4118	4.1 ¹⁰⁾	299.64	299.615	+0.025	13), 14)
0.7450	6.8	1.4164	4.1 ¹⁰⁾	320.47	320.06	+0.41	11)
0.7530	7.0 ¹⁰⁾	—	—	—	320.06	—	15), 16)
(0.7626)	—	—	—	—	320.06	—	17)
0.7469	6.7	1.4170	4.0	360.34	360.95	-0.61	11), 18)
(0.7471)	—	(1.4185)	—	—	—	—	—
0.7530	6.65	1.4217	3.96	401.37	401.84	-0.47	11)
0.7597	6.65 ¹⁰⁾	1.4246	3.96 ¹⁰⁾	402.18	401.84	+0.34	11), 18)
(0.7619)	—	(1.4241)	—	—	—	—	—
0.7554	6.65 ¹⁰⁾	1.4204	3.96 ¹⁰⁾	401.01	401.84	-0.83	20)
0.757	6.65 ¹⁰⁾	—	—	—	401.84	—	13), 20), 21)
0.7694	6.65 ¹⁰⁾	1.4295	3.96 ¹⁰⁾	403.57	401.84	+1.63	22), 23), 24)
0.7626	6.5	—	—	—	442.73	—	12)
0.7701	6.3	—	—	—	483.62	—	18)
0.7730	6.5 ¹⁰⁾	1.4308	3.85 ¹⁰⁾	484.16	483.62	+0.54	22), 24), 25), 26), 27), 28)
0.7784	6.5 ¹⁰⁾	1.4340	3.85 ¹⁰⁾	607.23	606.29	+0.94	29), 30), 31), 32), 33), 34)
—	—	(1.4331)	—	—	—	—	—
0.7907	6.4	1.4401	3.82	648.77	647.18	+1.59	—
0.7910	6.4	1.4404	3.81	669.08	667.625	+1.455	—
0.7913	6.55	1.4408	3.82	709.67	708.515	+1.155	—
—	—	—	—	—	—	—	35)
0.790	6.1 ¹⁰⁾	1.4386	3.8 ¹⁰⁾	809.40	810.74	-1.34	30), 34), 36), 37)
0.792	6.1 ¹⁰⁾	1.4392	3.8 ¹⁰⁾	809.73	810.74	-1.01	34), 37)
0.7992	6.0 ¹⁰⁾	1.4440	3.8 ¹⁰⁾	933.88	933.41	+0.47	24), 27), 38)
—	—	1.4435	3.8 ¹⁰⁾	953.78	953.85	-0.07	—

24) P. Karrer u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **15**, 1399 [1932].25) R. Kuhn u. L. Ehmman, *Helv. chim. Acta* **12**, 904 [1929].26) R. Kuhn, A. Winterstein u. L. Karlowitz, *Helv. chim. Acta* **12**, 64 [1929].27) R. Kuhn u. A. Winterstein, *B.* **65**, 646 [1929].28) R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 427 [1928].29) J. Heilbronn u. A. Thompson, *C.* **1929**, II 433.30) P. Karrer u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **13**, 1084 [1930].31) P. Karrer u. A. Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **14**, 78 [1931].32) Mitsumaru Tsujimoto, *C.* **1918**, I 638.33) J. Heilbronn u. Mitarbeiter, *C.* **1927**, I 1283.34) P. Karrer u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **14**, 435 [1931].35) H. Staudinger u. W. Kern, *B.* **66**, 373 [1933].36) P. Karrer u. R. Widmer, *Helv. chim. Acta* **11**, 751 [1928].37) P. Karrer, A. Helfenstein u. R. Widmer, *Helv. chim. Acta* **11**, 1201 [1928].38) P. Karrer, M. Stoll u. Ph. Stevens, *Helv. chim. Acta* **14**, 1194 [1931].

Tabelle I

Lfd. Nr.	Zahl d. C-Atome	Name	Schmp.
26	94	2.5.9.14.18.23.27.32.36.41.45.50.54.59.63.68.72.75 - Octadecamethyl-hexheptakontan	—
27	21	Pentadecyl-cyclohexan	+25 ⁰
28	30	1.10 - Bis - [1.1.3 - trimethyl - cyclohexyl - (2)] - 3,8 - dimethyl-decan	—
29	24	Handels-Paraffin	+53 ⁰
30	29	Ceresin	+74 ⁰
31	40	Hartparaffin aus Vaselin	+59 ⁰
32	44	Hartparaffin aus Asphalt	+55

Tabelle II: Hochmolekulare tertiäre Alkohole.

Anzahl der C-Atome	Name	Schmp.	d_4^{20} ³⁹⁾	n_D^{20} ³⁹⁾	Literatur
14	Dimethyl-undecyl-carbinol	+16.3 ⁰	0.7930	1.4224	11)
14	Methyl-propyl-nonyl-carbinol ..	—	0.7968	1.4240	11)
14	Propyl-diamyl-cyrbinol	—	0.7996	1.4240	40)
14	Dibutyl-amyl-carbinol	—	0.8005	1.4238	40)
14	Propyl-diisoamyl-carbinol	—	0.7950	1.4217	41)
15	Butyl-diamyl-carbinol	—	0.7989	1.4248	40)
15	Isobutyl-diisoamyl-carbinol	—	0.7950	—	41)
16	Dimethyl-tridecyl-carbinol	+31 ⁰	0.7960	1.4265	11)
16	Diäthyl-undecyl-carbinol	+3 ⁰	0.8038	1.4290	11)
16	Triamyl-carbinol	—	0.7942	1.4255	40)
16	Triisoamyl-carbinol	—	—	—	41)
18	Dimethyl-pentadecyl-carbinol ..	+39 ⁰	0.7993	1.4298	11), 41)
18	Diäthyl-tridecyl-carbinol	+22.1 ⁰	0.8072	1.4325	11)
20	Dimethyl-heptadecyl-carbinol ..	+46 ⁰	0.8012	1.4323	11), 41)
20	Diäthyl-pentadecyl-carbinol	+34 ⁰	0.8087	1.4350	11), 19), 41)
22	Diäthyl-heptadecyl-carbinol	+44—45 ⁰	0.8096	1.4369	11), 41)
24	Dimethyl-heneikosyl-carbinol ..	+63 ⁰	—	—	18)
24	Dipropyl-heptadecyl-carbinol ..	+36.2 ⁰	0.8080	1.4372	11), 41)
32	Methyl-dipentadecyl-carbinol ..	+40—41 ⁰	0.8130	1.4410	—
33	Äthyl-dipentadecyl-carbinol	+37—38 ⁰	0.8135	1.4414	—
35	Butyl-dipentadecyl-carbinol	+47—48 ⁰	0.8138	1.4417	—
37	Äthyl-diheptadecyl-carbinol	+38—41 ⁰	—	—	35)
47	Dipentadecyl-cetyl-carbinol ...	+46—47 ⁰	0.8162	1.4450	—

Inkrement. Mehrfachverzweigte haben teils negative, teils positive Inkremente. Hochmolekulare Naphthene geben bei der Verbrennung Prozentzahlen für C und H, die sich kaum von denen der Paraffin-Kohlenwasserstoffe

³⁾ Aus den Literatur-Angaben umgerechnet.

⁴⁰⁾ F. C. Whitmore u. F. E. Williams, C. 1933, I 1757.

⁴¹⁾ s. Beilstein, Handbuch organ. Chem.

(Fortsetzung).

d_4^{70}	Δd_4 pro Grad 10^4	n_D^{70}	Δn_D pro Grad 10^4	Molekularer Brechungskoeffizient			Literatur
				gef. bei 70^0	ber bei 70^0	Differenz	
—	—	—	—	—	—	—	24), 27), 38)
0.800	6.4 ¹⁰⁾	1.4412	4.0 ¹⁰⁾	426.12	422.28 ⁴²⁾	+3.84	43)
0.854	6.0 ¹⁰⁾	1.465	4.0 ¹⁰⁾	612.90	606.29 ⁴⁴⁾	+6.61	45)
0.7767	—	1.4342	—	485.41	483.62	+1.79	46)
0.7915	6.0	1.4430	4.0	589.41	585.85	+3.56	46)
0.8152	—	1.4510	—	816.4	810.74	+5.7	46)
0.8304	—	1.4585	—	902.38	892.52	+9.86	46)

unterscheiden. Daher sind auch für zwei in der Tabelle enthaltene Naphthene die molekularen Brechungskoeffizienten so berechnet, als wenn sie die Zusammensetzung $C_{11}H_{21} + 2$ hätten; sie zeigen dann sehr bedeutende Inkremente. Handels-Paraffin gibt geringe, Ceresin größere, und die aus Vaselin bzw. Asphalt gewonnenen hochmolekularen Paraffine⁴⁶⁾ geben sehr beträchtliche Inkremente. Da für viele Verbindungen die n_D^{70} -Werte nur ungenau aus den vorhandenen Literatur-Angaben berechnet werden konnten, ist es vorläufig noch nicht möglich, endgültige Schlüsse zu ziehen.

Beschreibung der Versuche.

1) 16-Jod-hentriakontan.

16-Oxy-hentriakontan (Palmitol), dargestellt aus reiner Palmitinsäure über Palmiton, wurde mit Phosphor und Jod 3 Stdn. auf $100-120^0$ erwärmt, gewaschen und aus Essigester/Äthylalkohol mehrmals umkrystallisiert. 16-Jod-hentriakontan ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heißem Äthylalkohol, sehr leicht löslich in Essigester und anderen organ. Lösungsmitteln auch in der Kälte. Schmp. $33-35^0$; n_D^{70} : 1.4596; d_4^{70} : 0.9692.

$C_{31}H_{63}J$. Ber. C 66.15, H 11.29, J 22.56.

Gef. „ 66.72, 66.60, „ 11.32, 11.43, „ 22.12, 21.8.

2) 16-Methyl-hentriakontan.

10 g Palmiton wurden in 50 ccm absol. Äther aufgeschwemmt⁴⁷⁾ und unter Kühlung eine ätherische Lösung von etwa der 3-fachen theoretisch nötigen Menge CH_3 .Mg.Br zutropfen gelassen. Die Reaktion setzte heftig ein; dann wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten mit Eis zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die Umsetzung war fast quantitativ. Das rohe tertiäre Carbinol wurde aus Essigester-Alkohol fraktioniert krystallisiert. Schmp. $40-41^0$. Das Methyl-dipentadecyl-

⁴²⁾ Berechnet für $C_{21}H_{44}$ statt $C_{21}H_{42}$.

⁴³⁾ A. J. Haagen Smit, C. 1931, I 2625.

⁴⁴⁾ Berechnet für $C_{30}H_{62}$ statt $C_{30}H_{58}$.

⁴⁵⁾ P. Karrer u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 15, 878 [1932].

⁴⁶⁾ H. Suida u. H. Kamptner, Asph. Teer 1931, 669.

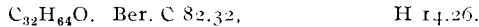
⁴⁷⁾ Es ist nicht nötig, durch sehr viel Äther das Palmiton ganz in Lösung zu bringen.

carbinol löst sich sehr wenig in kaltem, gut in heißem Äthylalkohol; es ist auch in der Kälte spielend löslich in Essigester, Benzol, Äther, Petroläther usw.

$$n_D^{40.8}: 1.4503; n_D^{70.5}: 1.4408; \Delta n_D \text{ pro Grad: } 3.94 \times 10^{-4}.$$

$$d_4^{40.5}: 0.8292; d_4^{70.5}: 0.8085; \Delta d_4 \text{ pro Grad: } 6.9 \times 10^{-4}.$$

Spez. Refraktion bei 70° : 0.3248; Molekularrefraktion gef. bei 70° : 151.5, ber.: 151.50; Molekularvolumen bei 70° : 573.8; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 672.23.



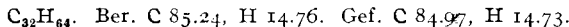
Gef. „ 82.30, 82.57, 82.57, „ 14.46, 14.23, 14.43.

5 g des Carbinols wurden mit Jod und rotem Phosphor bei 100–120° (3 Stdn.) in das Jodid verwandelt und dieses mit Zink-Salzsäure bei 70–80° (4 Stdn.) unter kräftigem Rühren reduziert. Der rohe Kohlenwasserstoff wurde aus Essigester, dann aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert. Das 16-Methyl-hentriakontan hatte den Schmp. 32–34°; es war unlöslich in kaltem, löslich in viel heißem Alkohol. In Essigester und anderen organ. Lösungsmitteln ist es auch in der Kälte viel leichter löslich als *n*-Paraffin-Kohlenwasserstoffe.

$$n_D^{40.5}: 1.4517; n_D^{71.5}: 1.4395; \Delta n_D \text{ pro Grad: } 3.95 \times 10^{-4}.$$

$$d_4^{40}: 0.8086; d_4^{80}: 0.7824; \Delta d_4 \text{ pro Grad: } 6.4 \times 10^{-4}.$$

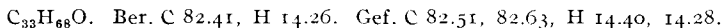
Spez. Refraktion bei 70° : 0.33337; Molekularrefraktion gef. bei 70° : 150.16, ber.: 149.98; Molekularvolumen bei 70° : 569.76; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 648.77.



3) 16-Äthyl-hentriakontan.

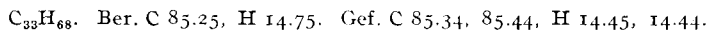
Die Darstellung erfolgte genau so wie beim 16-Methyl-hentriakontan durch Einwirkung von $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{Mg}.\text{Br}$ auf Palmiton, Überführung des tertiären Carbinoles in das Jodid und Reduktion desselben mit Zn-Salzsäure zum Kohlenwasserstoff. Das Äthyl-dipentadecyl-carbinol schmilzt bei 37–38°. Die Löslichkeit ist etwas geringer als die des Methyl-carbinoles.

n_D^{70} : 1.4414; d_4^{70} : 0.8135. Spez. Refraktion bei 70° : 0.32486; Molekularrefraktion gef. bei 70° : 156.1, ber.: 156.12; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 669.56.



Das 16-Äthyl-hentriakontan ist bei Zimmer-Temperatur ein schwach gelbliches Öl und zeigt keine Fluorescenz. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind gleich denen des 16-Methyl-hentriakontans. Frisch dargestellt, erstarrt es bei +8°, nach einigen Wochen bei +10° (Temperatur-Abnahme 1° in je 5 Min.). Sofort nach dem Erstarren erwärmt, schmilzt es bei +14°, nach 2-tägigem Stehen in festem Zustande (bei etwa 12°) schmilzt es bei +18° (Temperatur-Anstieg 1° in je 10 Min.).

n_D^{23} : 1.4583, n_D^{53} : 1.4469, n_D^{70} : 1.4404; Δn_D pro Grad: 3.80×10^{-4} . $d_4^{22.5}$: 0.8214, d_4^{56} : 0.8001, d_4^{70} : 0.7934, d_4^{108} : 0.7666; Δd_4 pro Grad: 6.4×10^{-4} . Spez. Refraktion bei 70° : 0.33343; Molekularrefraktion gef. bei 70° : 154.7, ber.: 154.9; Molekularvolumen bei 70° : 587.24; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 669.08.



4) 16-Butyl-hentriakontan.

Die Darstellung erfolgte auf dem gleichen Wege wie bei den vorhergehenden Homologen. Die Einwirkung des *n*-Butyl-magnesiumbromides auf das Palmiton war jedoch nicht so stürmisch, und neben dem zu annähernd

80 % entstandenen Carbinol wurden hier auch größere Mengen an Palmiton, Palmitol und etwas Hentriakontan gefunden. Das Butyl-dipentadecylcarbinol schmilzt frisch dargestellt bei 46–47°, nach längerem Liegen bei 47–48°; das geschmolzene Produkt erstarrt bei langsamem Abkühlen bei 43°. Am rotierenden Thermometer wird der Tropfen bei 46° plötzlich sehr zäh, erstarrt aber erst (scharf) bei 25°. Die Löslichkeit ist schon bedeutend geringer als die des Methyl- und Äthyl-carbinols, aber noch immer unvergleichlich größer als die von Palmitol oder gar Myricylalkohol.

n_D^{70} : 1.4417; d_4^{25} : 0.8219, d_4^{20} : 0.7996; Δd_4 pro Grad: 6.7×10^{-4} . Spezif. Refraktion bei 70°: 0.3250; Molekularrefraktion gef. bei 70°: 165.2, ber.: 165.35; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 733.18.

Molekulargewicht (nach Rast): 13.0 mg Sbst. in 55.1 mg Campher: Δt : 19.8, 18.8, 19.0, 18.8.

$C_{35}H_{72}O$. Ber. C 82.59, H 14.27, Molgew. 508.5.
Gef. „ 82.73, 82.73, „ 14.21, 14.36, „ 477.5, 498.5.

Das 16-*n*-Butyl-hentriakontan, 2-mal aus Äther-Alkohol bei –15° ungelöst, wurde in prächtigen, farblosen Krystallen erhalten. Im geschmolzenen Zustand ist es ein schwach gelbes Öl mit sehr schwach grünlicher Fluoreszenz. Es löst sich mäßig in kaltem, sehr gut in warmem Essigester. Das frisch dargestellte Öl, langsam abgekühlt, wird bei +6° fest; am rotierenden Thermometer wird der Tropfen bei +14° plötzlich sehr zäh und erstarrt bei +3°. Als der Kohlenwasserstoff 14 Tage in Ruhe bei 13–14° gestanden hatte, war er erstarrt und schmolz bei +23° (Temperatur-Steigerung 1° in je 12 Min.). Als er darauf bei einer Raum-Temperatur von 17–18° abermals 14 Tage in Ruhe stehen blieb, wurde er nicht fest. Hierauf stärker gekühlt (Temperatur-Abnahme 1° in je 10 Min.), erstarrte er bei +6° und schmolz bei sofort darauffolgendem Erwärmen (1° in je 10 Min.) bei 20–21°.

n_D^{19} : 1.4602, n_D^{25} : 1.4579, n_D^{66} : 1.4425, n_D^{70} : 1.4408; Δn_D pro Grad: 3.82×10^{-4} ; d_4^{16} : 0.8263, d_4^{25} : 0.8206, d_4^{70} : 0.7913; Δd_4 pro Grad: 6.55×10^{-4} . Spez. Refraktion bei 25°: 0.3325, bei 70°: 0.3336; Molekularrefraktion gef. bei 25°: 163.77, bei 70°: 164.32, ber.: 163.83; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{70}$: 709.67. Viscosität (100 η): bei 20°: 42.04, bei 30°: 27.49, bei 40°: 19.05, bei 50°: 13.37, bei 60°: 10.07, bei 70°: 7.81, bei 80°: 6.15, bei 90°: 4.97, bei 100°: 4.11.

$C_{35}H_{72}$. Ber. C 85.27, H 14.73. Gef. C 85.73, 85.84, H 14.47, 14.46.

5) Dipentadecyl-cetyl-methan (16-Cetyl-hentriakontan).

Um Nebenreaktionen und das Auftreten störender Beiprodukte zu vermeiden bzw. möglichst zurückzudrängen, wurde hier statt der Grignardschen die alte Barbiersche Methode verwendet. Zu 63 g Palmiton und 3.6 g Magnesium in 250 ccm Äther wurde eine Mischung von 26 g Cetylbro-mid⁴⁸⁾ und 30 ccm Äther langsam zutropfen gelassen. Nach 12-stdg. Stehen (unter N_2 -Atmosphäre) wurde 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Äther abdestilliert und weitere 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Äther zugegeben, mit Eis zersetzt, angesäuert, gründlich gewaschen, getrennt und der ungelöste Rückstand noch mehrmals mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Lösungen wurden eingedampft und die Rückstände aus Essigester/Alkohol umkrystallisiert. Die Isolierung und Reinigung des Dipentadecyl-cetyl-carbinols war infolge der vielen Beimengungen (Ausgangsmaterial

⁴⁸⁾ Cetylbro-mid wurde aus Cetylalkohol aus Walrat dargestellt; der rohe Alkohol wurde durch fraktionierte Destillation des Acetates gereinigt. Cetylbro-mid Sdp.₁₅ 198–201° (unkorr.); d_4^{25} : 0.9918, n_D^{25} : 1.4592.

und Nebenprodukte) sehr umständlich und erforderte eine Unzahl an Fraktionierungen; dabei wurde jede Fraktion auf n_D^{20} , Schmp., Halogen-Gehalt und zum Teil auch Molekulargewicht geprüft. Schätzungsweise hatten etwa 20% des Cetyl-bromides in der erwünschten Form reagiert; rein erhalten wurden infolge der Verluste nur 3.2 g Dipentadecyl-cetyl-carbinol in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 46–47°. Das Carbinol ist in kaltem Essigester gut, in warmem spielend löslich. In Alkohol ist es in der Kälte unlöslich, in der Hitze recht gut löslich.

n_D^{20} : 1.4450; d_4^{27} : 0.8116; spez. Refraktion bei 70°: 0.3261; Molekularrefraktion gef. bei 70°: 220.6, ber.: 220.77; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{20}$: 977.89.

$C_{47}H_{96}O$. Ber. C 83.34, H 14.29. Gef. C 83.42, 83.27, H 14.16, 14.22.

Das Carbinol wurde mit Jod und rotem Phosphor in das Jodid verwandelt und dieses zuerst 2-mal mit Zink-Salzsäure (4 + 6 Stdn., 80°), dann 2-mal mit Na in alkohol-haltiger, ätherischer Lösung reduziert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde aus Essigester umgelöst und in schönen, kleinen, farblosen Krystallen erhalten. Dipentadecyl-cetyl-methan (16-Cetyl-hentriakontan) schmilzt, frisch dargestellt, bei 39–40°. Nach 14 Tagen zeigt es ein Erweichen bei 37–38° und einen dann scharfen Schmelzpunkt von 45.5–46°. Wurde die Schmelzpunkts-Capillare hierauf rasch auf 10° abgekühlt und die Schmelzpunkts-Bestimmung sofort wiederholt, so wurde der Schmelzpunkt jetzt recht scharf bei 39–40° gefunden.

Molekulargewicht (nach Rast): 19.0 mg Substanz in 76.0 mg Campher: Δt : 14.5, 14.3, 15.6, 15.0, 15.1; Molekulargew. ber.: 660.74; gef.: 680, 676, 640, 660, 660, Mittel: 663.

n_D^{60} : 1.4450; molekularer Brechungskoeffizient $M.n_D^{60}$: 953.78.

$C_{47}H_{96}$. Ber. C 85.36, H 14.64. Gef. C 84.95, 85.13, H 14.50, 14.66.

6) 16-Myricyl-hentriakontan.

Ein Versuch, zu diesem zu gelangen, schlug fehl. Es wurden, wie beim 16-Cetyl-hentriakontan beschrieben, Palmiton mit Magnesium und Myricyljodid behandelt, doch konnte keine Spur von Carbinol gefunden werden. Die Ausgangsstoffe waren nicht in Reaktion getreten.

303. Ernst Thielepape: Über ein neues Verfahren zur rationellen Herstellung von Estern (Ester-Synthese, I. Mittel.).

(Eingegangen am 28. August 1933.)

Die Wechselwirkung von Säure und Alkohol führt zu einem Gemisch, in dem der Ester in einer je nach den Komponenten spezifischen Ausbeute vorliegt, die sich auch bei gesteigerter Reaktions-Dauer und Temperatur nicht erhöht. Die Reaktion ist aber, genau betrachtet, in diesem Endzustand gar nicht zur Ruhe gekommen, vielmehr halten sich alsdann nur die Veresterung und die Verseifung die Waage (dynamisches Gleichgewicht).

Das Gleichgewicht wird charakterisiert durch die bekannte Formel

$$C_S \cdot C_A / C_E \cdot C_W = k_1 / k_2 = K,$$

wobei k_1 und k_2 die Geschwindigkeits-Konstanten für die Veresterung und Verseifung bedeuten. Der Quotient $K = k_1 / k_2$ ist die Gleichgewichts-Konstante. C_S , C_A , C_E und C_W sind die Konzentrationen (in g-Molen ausgedrückt) von Säure, Alkohol, Ester und Wasser¹⁾.

Zur Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Ester-Bildung hat man im Sinne der Formel vier Möglichkeiten, von denen auch präparativ

¹⁾ Houben-Handbuch, 3. Aufl., Bd. II, 640 [1925], ferner die Anleitungen für das organisch-chemische Praktikum (Gattermann, Henle, Orthner u. Reichel).