

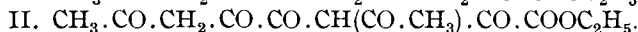
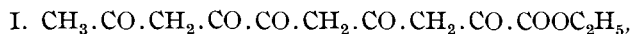
### 144. Erich Lehmann und Walter Grabow: Synthese höherer Polyoxo-carbonsäuren der Fettsäure-Reihe (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]

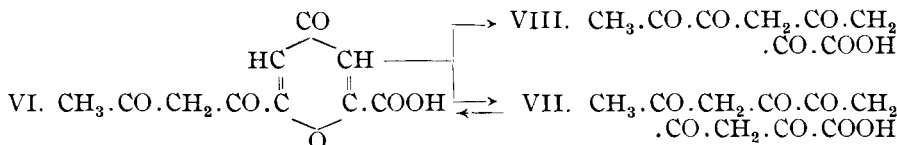
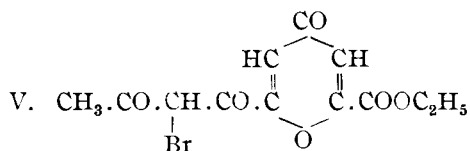
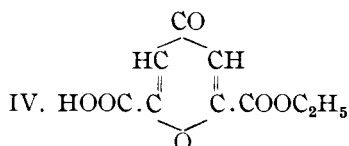
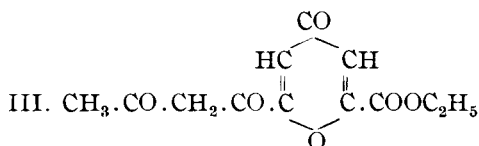
(Eingegangen am 20. März 1935).

L. Claisen und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben bei der Kondensation von Aceton und Oxalester mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel je nach der Menge der angewandten Ausgangsstoffe Aceton-oxalester, Aceton-dioxalester und Oxalyl-diaceton erhalten. Wenn es gelang, diese Umsetzung so zu lenken, daß eine längere, unverzweigte Kohlenstoffkette entstand, als in den Claisenschen Produkten vorliegt, so war damit die Möglichkeit gegeben, auf einfache Weise höhere Fettsäuren zu erhalten.

Die nachstehenden Untersuchungen lehren, daß die Vereinigung der Reaktions-Komponenten bei Anwendung von Natrium als Kondensationsmittel über die Claisenschen Produkte hinausgeht, und zwar zu dem 2.4.6.7.9-Pentaoxo-decan-1-säure-ester  $C_{12}H_{14}O_7$  (I), der in einer wasser-freien Modifikation (Schmp. 144<sup>0</sup>) und in einer wasser-haltigen (Schmp. 119<sup>0</sup>) auftritt. Daß es sich in dieser Verbindung tatsächlich um den Ester mit unverzweigter Kette und nicht um den isomeren Ester (II) handelt, folgt daraus, daß er sich durch Wasser-Entzug in ähnlicher Weise in ein  $\gamma$ -Pyron-Derivat überführen läßt wie der Aceton-dioxalester, dessen Atom-Anordnung er birgt. Eine Struktur gemäß Formel II würde einen solchen Übergang nicht zulassen.



Bei der Wasser-Entziehung entstehen als Hauptprodukte der 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-2-carbonsäure-ester (III) (Schmp. 99<sup>0</sup>) und der Chelidonsäure-monoäthylester (IV) (Schmp. 227<sup>0</sup>), als Nebenprodukt ein mit III isomerer Ester  $C_{12}H_{12}O_6$  (Schmp. 57<sup>0</sup>), dessen Struktur nicht ermittelt werden konnte. Der 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester (III) ist ein starkes Enol, das sich in glatter Reaktion zu dem Monobrom-Substitutionsprodukt  $C_{12}H_{11}O_6Br$  (Schmp. 140<sup>0</sup>) (V) bromieren läßt.



<sup>1)</sup> B. 20, 2188 [1887], 21, 1142 [1888], 24, 116 [1891].

Starkes Alkali zersetzt den 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester zu Oxalsäure, Aceton und Alkohol; bei vorsichtiger Behandlung mit Soda läßt sich der Ester jedoch zur entsprechenden 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure,  $C_{10}H_8O_6$ , (Schmp. 213<sup>0</sup>) (VI) verseifen, die durch Herstellung des Methylesters (Schmp. 124<sup>0</sup>) näher gekennzeichnet wird. Halbkonzentrierte Salzsäure öffnet in der Säure den  $\gamma$ -Pyronring unter Wasser-Aufnahme, so daß die 2.4.6.7.9-Pentaoxo-decan-1-säure,  $C_{10}H_{10}O_7, H_2O$  (Schmp. 204<sup>0</sup>) (VII), entsteht, die durch unmittelbare Verseifung ihres Äthylesters (I) nicht erhältlich ist, wohl aber auch aus dem 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester. Alkoholische Chlorwasserstoffsäure verwandelt die ketten-förmige Säure (VIII) wieder in ihr ring-förmiges Anhydrid (VI).

Bei der Aufspaltung der 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure bildet sich als Nebenprodukt unter Verlust eines Acetylrestes die 2.4.6.7-Tetraoxo-octan-1-säure,  $C_8H_8O_6$  (Schmp. 210<sup>0</sup>) (VIII).

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.4.6.7.9-Pentaoxo-decan-1-säure-ester (I).

Zu 46 g Natrium-Draht, die sich unter 700 ccm Äther befinden, läßt man eine Mischung aus 58 g Aceton und 146 g Oxalester so rasch zufließen, daß der Äther ständig in lebhafter Wallung bleibt. Nach dem Abflauen der Reaktion wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse gallert-artig erstarrt. Der Äther wird im Vakuum abgesaugt und das rote, pulvrige Umsetzungsprodukt in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre unter lebhaftem Rühren durch Eintragen in verd. Salzsäure zerlegt. Dabei muß stets für einen großen Überschuß an Säure gesorgt werden. Es fällt eine hellgelbe Substanz aus, die abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute 84%.

Durch fraktionierte Krystallisation aus viel Äther läßt sich das Rohprodukt in eine wasser-freie und eine wasser-haltige Form scheiden. Die wasser-freie Form krystallisiert zuerst aus und ist nach 3-maligem Umlösen aus Äther rein. Grünlich-gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 144<sup>0</sup>. Schwer löslich in Petroläther, mäßig löslich in Äther, leicht löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser.

4.755 mg Sbst.: 9.295 mg  $CO_2$ , 2.300 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_7$ . Ber. C 53.37, H 5.22. Gef. C 53.34, H 5.41.

Die aus den ätherischen Mutterlaugen krystallisierenden Anteile werden 2-mal aus Aceton und dann wieder aus Äther umgelöst. Rein gelbe Drusen. Schmp. 119<sup>0</sup>. Leicht löslich in Äther, sehr leicht in Aceton und Essigester, unlöslich in Wasser.

5.003 mg Sbst.: 9.530 mg  $CO_2$ , 2.460 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_7 + H_2O$ . Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 49.98, H 5.50.

Das Krystallwasser wird beim Trocknen über  $P_2O_5$  und siedendem Äther, Aceton oder Benzol nicht abgegeben, beim Trocknen über  $P_2O_5$  und siedendem Wasser tritt Zersetzung ein.

Beide Formen färben sich mit Eisenchlorid schwarzbraun und werden von Alkalien oder Alkalicarbonaten unter Dunkelrotfärbung gespalten, besonders rasch bei gelinder Erwärmung. In der mit Essigsäure wieder angesäuerten Lösung ist Oxalsäure nachzuweisen. Der Misch-Schmp. beider

Formen liegt bei jedem beliebigen Mischungs-Verhältnis zwischen 119° und 144°.

6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-2-carbonsäure-ester (III) und  
Chelidonsäure-monoäthylester (IV).

14.7 g des 2.4.6.7.9-Pentaoxo-decan-1-säure-esters werden mit 1.5 g Chlorzink 30 Min. auf 145° erhitzt. Die zähe, schwarze Masse wird nach dem Erkalten unter Zusatz von verd. Salzsäure in Äther gelöst, und der getrocknete Äther-Auszug auf  $\frac{1}{3}$  seines Volums eingengt. Die mitgelösten Harze werden mit Petroläther ausgefällt, die Lösung zur Trockne eingedampft, der dunkelrote Rückstand in Chloroform gelöst und wieder mit Petroläther gefällt, wobei sich rotbraune Krystalle absetzen. Bisweilen scheidet sich aber ein rotes Öl ab, das erst durch nochmaliges Umfällen Krystalle ergibt. Diese bestehen aus dem Chelidonsäure-monoäthylester. Sie werden abgesaugt und mehrmals aus Aceton oder Alkohol umgelöst. Farblose, kleine Körnchen. Schmp. 227°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Aceton. Ausbeute 15%.

3.059 mg Sbst.: 5.721 mg CO<sub>2</sub>, 1.118 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 50.94, H 3.80. Gef. C 51.00, H 4.01.

Verseifung zu Chelidonsäure: 1 g des Chelidonsäure-monoäthylesters wird mit Soda 5—10 Min. lang gekocht und nach dem Abkühlen mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausfallenden Krystalle werden abgesaugt und aus Wasser umgelöst. Schmp. 262°. Sie geben mit Chelidonsäure keine Depression.

Die Chloroform-Petroläther-Lösung wird zur Trockne eingedampft. Das zurückbleibende, gelbrote Öl erstarrt alsbald. Man saugt die Krystalle ab und löst sie 4-mal aus Äther um. Sie treten in 2 Formen auf. Zuerst erscheinen blaßgelbe Nadeln, die die Hauptmenge ausmachen, dann gleichfarbige, kleine Würfel. Beide Formen schmelzen bei 99° und sind der 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester. Der Ester spaltet bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge, bei längerem Erhitzen auch mit Soda oder Bicarbonat, Oxalsäure ab. Er gibt mit Eisenchlorid blutrote Enol-Reaktion und ist leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol und Essigester. Ausbeute 10%.

4.930 mg Sbst.: 10.340 mg CO<sub>2</sub>, 2.090 mg H<sub>2</sub>O. — 5.2 mg Sbst. in 49.2 mg Campher:  $\Delta = 16.5^\circ$ .

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 57.12, H 4.80, Mol.-Gew. 252.

Gef. „ 57.20, „ 4.74, „ 256.

Aus den Endlauge des vorigen Esters erhält man gelbe Krystalle, die nach dem Umlösen aus wenig Äther farblos werden, mit dem Butandion- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester isomer, aber nicht identisch sind. Sie geben ebenfalls Enol-Reaktion und spalten beim Kochen mit Soda Oxalsäure ab. Schmp. 57°. Ausbeute sehr gering.

3.217 mg Sbst.: 6.711 mg CO<sub>2</sub>, 1.408 mg H<sub>2</sub>O. — 5.2 mg Sbst. in 50.0 mg Campher:  $\Delta = 16.75^\circ$ .

Gef. C 56.91, H 4.90, Mol.-Gew. 249.

Eine Ausbeute von 23% an Butandion- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester erhält man, wenn man den Ausgangs-Ester nur 5 Min. mit Chlorzink erhitzt. Eine

Steigerung der Ausbeute auf etwa 30% läßt sich erreichen durch Sättigen der alkohol. Suspension des Ausgangs-Esters mit Chlorwasserstoff unter Eis-Kühlung, 1-stdg. Stehenlassen, Abdestillieren des Alkohols im Vakuum und Umfällen des braunschwarzen Öles aus Aceton-Äther mit Petroläther.

6-(2'-Brom-butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester (V): Zu einer Lösung von 4 g des 6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-esters in Chloroform werden langsam 2.6 g Brom zugetropft. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgesaugt und zur Beseitigung des ständig sich entwickelnden Bromwasserstoffs mehrmals mit Chloroform aufgenommen und wieder abgesaugt. Auf Zusatz von Alkohol krystallisiert das gelbe Öl. Man saugt die Krystalle ab und löst aus Alkohol um. Feine, farblose Nadeln. Schmp. 140°. Ausbeute 80%.

3.162 mg Sbst.: 5.039 mg CO<sub>2</sub>, 1.055 mg H<sub>2</sub>O. — 3.018 mg Sbst.: 1.69 mg AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. C 43.49, H 3.35, Br 24.14.

Gef. „ 43.46, „ 3.63, „ 23.82.

6-(Butandion-1'.3')- $\gamma$ -pyron-2-carbonsäure (VI): In kleinen Anteilen zu je 0.2 g, die jeweils mit 4 ccm 25-proz. Soda-Lösung übergossen werden, löst man den Butandion- $\gamma$ -pyron-carbonsäure-ester unter Erwärmen auf 60—70° und hält 1—2 Min. lang bei dieser Temperatur. Dann wird rasch abgekühlt und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nachdem man einige Zeit in Eiswasser abgekühlt hat, saugt man die Säure ab und löst sie aus Wasser oder Aceton um. Aus Wasser kommt sie in schwach gelben Nadeln, aus Aceton in Körnchen. Schmp. 213°. Mäßig löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, schwer löslich in Äther. Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge tritt Spaltung in Aceton und Oxalsäure ein. Ausbeute wechselnd 50—80%.

4.943 mg Sbst.: 9.685 mg CO<sub>2</sub>, 1.650 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 53.55, H 3.60. Gef. C 53.46, H 3.74.

Methylester. Zwei Formen: mattgelbe, stark lichtbrechende Nadeln oder Körnchen. Schmp. 124°.

#### 2.4.6.7.9-Pentaoxo-decan-1-säure (VII) und 2.4.6.7-Tetraoxo-octan-1-säure (VIII).

2 g Butandion- $\gamma$ -pyron-carbonsäure werden mit 100 ccm 20-proz. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die abgekühlte, salzsaure Lösung wird mindestens 6-mal ausgeäthert, der getrocknete Äther-Auszug im Vakuum abgedunstet, der krystallisierte Rückstand wieder mit Äther aufgenommen und vom Ungelösten abfiltriert. Die ungelösten, im wasserfreien Zustand ockergelben Krystalle der Pentaoxo-decansäure werden 3-mal aus Wasser umgelöst und bilden dann rote Nadeln, die dunkelrote Enol-Reaktion geben. Schmp. 204° unt. Zers. Ausbeute 30%.

3.215 mg Sbst.: 5.446 mg CO<sub>2</sub>, 1.296 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 46.13, H 4.65. Gef. C 46.20, H 4.51.

Bei der Bestimmung des Wasser-Gehaltes durch Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und siedendem Äther zerfällt die Säure.

Die abfiltrierte, ätherische Lösung wird zur Trockne gebracht und der krystallisierte Rückstand durch mehrfaches Lösen in Äther und Ausfällen

mit Petroläther gereinigt. Gelbe Krystalle, die starke Enol-Reaktion zeigen. Schmp. 210° unt. Zers. Ausbeute 12%.

3.013 mg Sbst.: 5.286 mg CO<sub>2</sub>, 1.118 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 48.00, H 4.03. Gef. C 47.81, H 4.15.

Recyclisierung der Penta-oxo-decansäure: 0.2 g der Säure werden in 10 ccm Methanol gelöst; in die Lösung wird bis zur Sättigung unter Eiskühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 1-stdg. Stehen wird mit 60 ccm Wasser verdünnt und mit viel Äther 5-mal ausgeschüttelt. Der getrocknete und im Vakuum vom Äther befreite Auszug hinterläßt Krystalle, die mehrmals aus Chloroform umgelöst werden und mit Butandion- $\gamma$ -pyron-carbonsäure übereinstimmen.

### 145. H. Staudinger und F. Staiger: Über hochpolymere Verbindungen, 111. Mitteil.<sup>1)</sup>: Viscositäts-Messungen an Paraffinen.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Br.]

(Eingegangen am 13. März 1935.)

#### I. Einleitung.

Die einfachen Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge von Faden-Molekülen sind hauptsächlich für die Molekulargewichts-Bestimmung von hochpolymeren Stoffen von Bedeutung<sup>2)</sup>. Es ist interessant, daß diese Zusammenhänge zuerst dort festgestellt wurden, um dann später bei niedermolekularen Stoffen bestätigt zu werden. Bei letzteren wurde die Gültigkeit des Viscositäts-Gesetzes:

$$\eta_{sp} (1.4\%) = y \cdot n$$

( $y$  = Viscosität eines Kettenatoms;  $n$  = Kettengliederzahl) von Nodzu<sup>3)</sup> und Kern<sup>4)</sup> an Paraffinen und von Ochiai<sup>5)</sup> an Säuren und Estern nachgewiesen. Diese Beziehung gilt nur für Kohlenwasserstoffe und homöopolare C-, H- und O-haltige organische Verbindungen, deren Moleküle Stabform haben.

Da der  $y$ -Wert, also die Viscosität eines Kettenatoms in 1.4-proz. Lösung, von der Natur des Lösungsmittels abhängt, wurden nochmals exakte Bestimmungen dieses Wertes in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen, eine Untersuchung, die bei der Bedeutung dieser Viscositäts-Beziehung für die Molekulargewichts-Bestimmung der Hochmolekularen erforderlich war, hauptsächlich da bei hochmolekularen Produkten die Unterschiede in der spez. Viscosität ein und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln besonders hervortreten<sup>6)</sup>. Weiter schienen uns

<sup>1)</sup> 107.—110. Mitteil. erscheinen gleichzeitig in den Annalen. 106. Mitteil.: B. 68, 474 [1935].

<sup>2)</sup> vergl. Buch von H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose — (Verlag J. Springer, Berlin 1932); im folgenden als „Buch“ zitiert. <sup>3)</sup> H. Staudinger u. R. Nodzu, B. 63, 721 [1930].

<sup>4)</sup> H. Staudinger u. W. Kern, B. 66, 373 [1933].

<sup>5)</sup> H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) 158, 35 [1931]; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, Helv. chim. Acta 16, 418 [1933].

<sup>6)</sup> vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Ztschr. physikal. Chem. (A) 171, 129 [1934].