

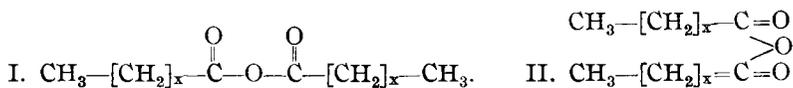
146. H. Staudinger und H. Schwalenstöcker: Über hochpolymere Verbindungen, 112. Mittel.¹⁾: Bestimmung der Molekül-Gestalt durch Viscositäts-Messungen.

[Aus d. Chem. Universitäts-Laborat. Freiburg/Br.]
(Eingegangen am 13. März 1935.)

1. Einführung.

Um die Eigenschaften einer organischen Verbindung beurteilen zu können, ist es nicht nur wichtig, ihre Konstitution (reaktionsfähige Gruppen, Doppelbindungen usw.) zu kennen, sondern wesentliche Eigenschaften werden auch durch die Gestalt des Moleküls bestimmt. So hängt das physikalische Verhalten (vor allen Dingen Schmelzpunkt und Löslichkeit) des festen Stoffes, sowie die Viscosität seiner Lösungen sehr weitgehend von der Molekül-Form ab.

Es ist z. B. bei den Säure-anhydriden nicht einerlei, ob man ihre Formel nach I oder II schreibt. Die Viscosität ihrer Lösung und die physikali-



schen Eigenschaften des krystallisierten Stoffes lassen sich nur bei Annahme der Formel I erklären.

Die ersten Bestimmungen der Molekül-Gestalt organischer Verbindung im Krystall wurden von der Bragg'schen Schule ausgeführt²⁾. Ihre Untersuchungen an krystallisierten höheren Fettsäuren, Fettsäure-estern und normalen Paraffinen ergaben, daß die einzelnen Atome im Molekül zickzack-förmig aneinandergereiht sind, und daß die Moleküle eine langgestreckte Stabform besitzen. Daß diese Form der Zickzack-Kette auch im flüssigen Zustand bzw. in Lösung im großen und ganzen bestehen bleibt, zeigt die gute Krystallisationsfähigkeit selbst sehr langkettiger Verbindungen. Wären die Moleküle in Lösung zusammengeknäuelte, wie es von einigen Autoren angenommen wird³⁾, dann wäre die Gestalts-Änderung beim Lösen und Krystallisieren, die von einer Volumen-Änderung begleitet sein müßte, nicht vorstellbar. Vor allem sprechen die einfachen Beziehungen, die sich zwischen der Kettenlänge der Moleküle und ihrer Viscosität in Lösung ergeben haben, für die gleiche langgestreckte Form der Moleküle. Dies Ergebnis findet eine gute Deutung durch die von H. A. Stuart⁴⁾ vorgeschlagenen Modelle der Paraffin-Ketten.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, an einer großen Zahl von aliphatischen Stoffen durch Viscositäts-Messungen in Lösung ihre Molekül-Gestalt zu bestimmen. Es wurde weiterhin untersucht, ob die so ermittelte Form der Moleküle die physikalischen Eigenschaften der Stoffe deuten läßt.

Die Untersuchungen wurden an den Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäure-estern verschiedener Glykole, des Glycerins und des Glykol-monobutyläthers ausgeführt, weiterhin an den zuge-

¹⁾ 111. Mittel. voranstehend.

²⁾ A. Müller u. G. Shearer, Journ. chem. Soc. London **1923**, 2043, 3152, 3156; W. L. Bragg, L'analyse des structures cristallines par les rayons-X, Bericht über den Solvay-Kongreß [Gauthier-Villars, Paris 1925].

³⁾ W. Kuhn, Ztschr. physikal. Chem. **161**, 438 [1932]; W. Haller, Koll.-Ztschr. **49**, 77 [1929], **56**, 258 [1931].

⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **27**, 350 [1934].

hörigen freien Säuren und Säure-anhydriden. Derivate der Stearinsäure wurden wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht mit herangezogen. Schließlich wurden noch die Nonyl- und Cetylesther der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure gemessen.

Die Meßmethodik ist in der voranstehenden Arbeit von H. Staudinger und F. Staiger beschrieben. Hier ist nur hinzuzufügen, daß die Viscositätsmessungen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in mindestens 2 verschiedenen Konzentrationen bei 20° ausgeführt wurden. Aus den ermittelten η_r -Werten^{4a)} wurde η_{sp} auf eine 1.4-proz. Lösung umgerechnet. Für y wurde in Tetrachlorkohlenstoff der Wert 1.5×10^{-3} und in Benzol der Wert 1.3×10^{-3} eingesetzt.

Bei fast allen untersuchten Stoffen wurde auch die Abnahme der Viscosität beim Erhitzen auf 40° und 60° gemessen.

2. Säure-anhydride.

Diese wurden dargestellt aus Natriumsalzen und Säure-chloriden⁵⁾. Das Laurinsäure-anhydrid wurde im Hochvakuum destilliert und aus Petroläther umkrystallisiert, Myristin- und Palmitinsäure-anhydrid mehrmals aus Aceton und Petroläther.

| | | |
|------------------------|------------------|--|
| Laurinsäure-anhydrid | Schmp. 40—41°, | Lit. 41° ⁶⁾ |
| Myristinsäure-anhydrid | Schmp. 51.5—52°, | Lit. 51° ⁶⁾ |
| Palmitinsäure-anhydrid | Schmp. 62—63°, | Lit. 62° ⁶⁾ , 62.6° ⁷⁾ , 64° ⁷⁾ , 62—63° ⁸⁾ . |

Sämtliche Anhydride gaben mit der entsprechenden Säure eine Schmelzpunkts-Depression.

In Tabelle 1 sind die Viscositäts-Messungen zusammengestellt.

Zum Vergleich wurde auch die Viscosität der freien Säuren nochmals gemessen (Tabelle 2), die bereits von Staudinger und Ochiai⁹⁾, aber nicht mit so großer Genauigkeit¹⁰⁾ bestimmt wurde.

Die spez. Viscosität der Säuren ist in 1.4-proz. Lösung dieselbe wie die der entsprechenden Anhydride. Innerhalb der Fehlergrenze stimmt sie mit den berechneten Werten überein, wenn man annimmt, daß die Anhydrid-Moleküle langgestreckt sind (Formel I), und daß die Säuren Doppel-moleküle bilden. Letzteres wurde schon früher röntgenographisch¹¹⁾, kryo-

^{4a)} $\eta_r = t_2 \times d_2 / t_1 \times d_1$; in einigen Tabellen ist η_r angegeben, um die Größenordnung der gemessenen Viscosität zu zeigen.

⁵⁾ s. F. Krafft u. W. Rosiny, B. **33**, 3576 [1900].

⁶⁾ s. G. St. Whitby, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1462. (Dargestellt aus Ag-Palmitat und Säure-chlorid.)

⁷⁾ s. A. Villier, B. **9**, 1932 [1876]; D. Holde, Ripper u. Zadek, B. **57**, 103 [1924]. (Dargestellt aus Essigsäure-anhydrid und Fettsäure.)

⁸⁾ W. Autenrieth u. G. Thoma, B. **57**, 430 [1924] (mit Essigsäure-anhydrid).

⁹⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 44 [1932].

¹⁰⁾ Die Ausflußzeiten des Viscosimeters waren damals sehr klein.

¹¹⁾ A. Müller, Journ. chem. Soc. London **1923**, 2043; A. Müller u. G. Shearer, Journ. chem. Soc. London **1923**, 3156.

Tabelle 1.
Viscositäts-Messungen an Säure-anhydriden.

| | Kettengliederzahl n | Lösungsmittel | Konz. in % | η_r | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|------------------------|---------------------|-------------------------------|------------|----------|-------------------------|--------|-------------------------|
| | | | | | gef. | ber. | |
| Laurinsäure-anhydrid | 25 | CCl ₄ | 2.86 | 1.0744 | 0.0365 | 0.0375 | —1.0 |
| | | CCl ₄ | 3.59 | 1.0920 | 0.0359 | 0.0375 | —1.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.51 | 1.0770 | 0.0307 | 0.0325 | —1.8 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.73 | 1.0831 | 0.0312 | 0.0325 | —1.3 |
| Myristinsäure-anhydrid | 29 | CCl ₄ | 3.11 | 1.0978 | 0.0441 | 0.0435 | + 0.6 |
| | | CCl ₄ | 3.52 | 1.1098 | 0.0437 | 0.0435 | + 0.2 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.07 | 1.0815 | 0.0373 | 0.0377 | —0.4 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.09 | 1.0810 | 0.0367 | 0.0377 | —1.0 |
| Palmitinsäure-anhydrid | 33 | CCl ₄ | 2.57 | 1.0916 | 0.0499 | 0.0495 | + 0.4 |
| | | CCl ₄ | 3.16 | 1.1147 | 0.0508 | 0.0495 | + 1.3 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.78 | 1.0831 | 0.0419 | 0.0429 | —1.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.53 | 1.1074 | 0.0426 | 0.0429 | —0.3 |

Tabelle 2.
Viscositäts-Messungen an höheren Fettsäuren.

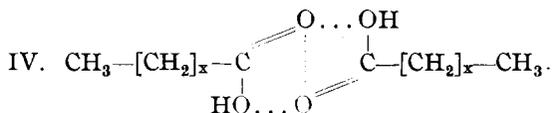
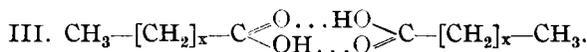
| | n | Lösungsmittel | Konz. in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|---------------------|----|-------------------------------|------------|-------------------------|--------|-------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Laurinsäure | 26 | CCl ₄ | 2.82 | 0.0372 | 0.0390 | —1.8 |
| | | CCl ₄ | 2.91 | 0.0372 | 0.0390 | —1.8 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.80 | 0.0323 | 0.0338 | —1.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.81 | 0.0318 | 0.0338 | —2.0 |
| Myristinsäure | 30 | CCl ₄ | 2.80 | 0.0435 | 0.0450 | —1.5 |
| | | CCl ₄ | 2.81 | 0.0435 | 0.0450 | —1.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.87 | 0.0375 | 0.0390 | —1.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.90 | 0.0380 | 0.0390 | —1.0 |
| Palmitinsäure | 34 | CCl ₄ | 2.80 | 0.0508 | 0.0510 | —0.2 |
| | | CCl ₄ | 3.01 | 0.0510 | 0.0510 | 0.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.76 | 0.0425 | 0.0442 | —1.7 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.0414 | 0.0442 | —2.8 |

skopisch¹²⁾ und durch Dipol-Messungen¹³⁾ festgestellt und durch die erwähnten Arbeiten von Staudinger und Ochiai auf Grund von Viscositäts-Messungen bestätigt. Da bei den Säuren die spez. Viscosität im Durchschnitt etwas kleiner ist, als sie aus der doppelten Molekül-Länge zu erwarten wäre, so

¹²⁾ M. Trautz u. W. Moschel, Ztschr. anorgan. Chem. **155**, 13 [1926].

¹³⁾ G. Briegleb, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 205 [1930].

wird man vielleicht statt Formel III eine Formulierung wählen, bei der eine OH-Gruppe nicht zur Ketten-Verlängerung mit beiträgt, wie es schon Briegleb¹⁴⁾ vorgeschlagen hat (Formel IV).



Eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte von Säuren, Anhydriden und Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge (Tabelle 3) zeigt die Richtigkeit der durch Viscositäts-Messungen gefundenen Molekül-Form.

Tabelle 3.

Schmelzpunkte von Säuren, Anhydriden und Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge.

| | n | Schmp. | n | Schmp. | n | Schmp. |
|-----------------------|-------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| | Laurin- | | Myristin- | | Palmitin- | |
| Säure | 25 ¹⁵⁾ | 44° | 29 ¹⁵⁾ | 53° | 33 ¹⁵⁾ | 62° |
| Säure-anhydrid | 25 | 41° | 29 | 51° | 33 | 63° |
| Kohlenwasserstoff ... | 25 | 56° ¹⁶⁾ | 29 | 63.6° ¹⁷⁾ | 33 | 71° ¹⁸⁾ |
| Kohlenwasserstoff ... | 13 | —6° | 15 | 10° | 17 | 22° |

Die Schmelzpunkte stimmen etwa mit denen der normalen Kohlenwasserstoffe überein. Wären die Säuren monomolekular bzw. die Anhydrid-Moleküle in der Mitte „geknickt“, so müßten die Schmelzpunkte mindestens um 40° tiefer liegen (vergl. in Tabelle 3 die Schmelzpunkte der Kohlenwasserstoffe mit halber Kettenlänge).

Beim Laurinsäure- und Palmitinsäure-anhydrid, sowie allen 3 Säuren wurde die Abnahme der Viscosität beim Erhitzen auf 40° und 60° gemessen (Tabelle 4). Es ergab sich die normale Viscositäts-Abnahme, wie sie auch bei Kohlenwasserstoffen gefunden wird¹⁹⁾. Die koordinativen Moleküle der Säuren bleiben also bei höherer Temperatur erhalten, andernfalls müßte die Viscosität einen stärkeren Abfall zeigen.

¹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 223, Fig. 3 [1930].

¹⁵⁾ nach Formel IV.

¹⁶⁾ nach Levene, West, v. d. Scheer, Journ. biol. Chem. **20**, 528 [1915] (interpoliert).

¹⁷⁾ nach St. H. Piper u. Mitarbeiter, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

¹⁸⁾ interpoliert aus den Schmp. von synthetischem Do- und Tetratriakontan: St. H. Piper u. Mitarbeiter, l. c.

¹⁹⁾ vergl. voranstehende Arbeit von H. Staudinger u. F. Staiger.

Tabelle 4.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität von Säuren und Anhydriden.

| | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (40°) | | τ_{sp} (60°) |
|----------------------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | η_{sp} (20°) | η_{sp} (20°) | τ_{sp} (20°) |
| Laurinsäure-anhydrid | CCl ₄ | 2.86 | — | — | 0.82 |
| Palmitinsäure-anhydrid | CCl ₄ | 3.16 | — | — | 0.85 |
| Laurinsäure | CCl ₄ | 2.82 | 0.92 | 0.92 | 0.83 |
| | CCl ₄ | 2.91 | 0.92 | 0.92 | 0.85 |
| | C ₆ H ₆ | 2.80 | 0.92 | 0.92 | 0.85 |
| | C ₆ H ₆ | 2.81 | 0.96 | 0.96 | 0.86 |
| Myristinsäure | CCl ₄ | 2.80 | 0.95 | 0.95 | 0.83 |
| | CCl ₄ | 2.81 | 0.91 | 0.91 | 0.85 |
| | C ₆ H ₆ | 2.87 | 0.96 | 0.96 | 0.91 |
| | C ₆ H ₆ | 2.90 | 0.94 | 0.94 | 0.83 |
| Palmitinsäure | CCl ₄ | 2.80 | 0.93 | 0.93 | 0.88 |
| | CCl ₄ | 3.01 | 0.94 | 0.94 | 0.83 |
| | C ₆ H ₆ | 2.76 | 0.93 | 0.93 | 0.85 |
| | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.93 | 0.93 | (0.94) |

3. Glykol-ester.

3a) Methylen-glykolester.

Es wurde nur der Myristinsäure-ester gemessen; bei diesem stimmen die gefundene und berechnete spez. Viscosität innerhalb der Fehlergrenze gut überein. Der Ester wurde dargestellt aus Myristinsäure-anhydrid und überschüssigem Paraformaldehyd (unter Zugabe einer Spur ZnCl₂) durch Erhitzen auf 100°²⁰⁾, dann in Äther mit Wasser ausgeschüttelt und 3-mal aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 49.5°. Mischung mit Myristinsäure-anhydrid zeigt Schmelzpunkts-Depression. Verseifung mit *n*-HCl im Bombenrohr bei 120° liefert Formaldehyd (als *p*-Nitrophenyl-hydrason nachgewiesen).

C₂₆H₅₆O₄. Ber. C 74.28, H 12.06. Gef. C 74.34, 74.49, H 12.04, 12.11²¹⁾.

Tabelle 5.

Viscositäts-Messungen am Methylenglykol-dimyristinat.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | |
|---|----|-------------------------------|--------------------|-------------------------|--------|------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Methylenglykol- dimyristinat | 31 | CCl ₄ | 2.55 | 0.0459 | 0.0465 | —0.6 |
| | | CCl ₄ | 2.85 | 0.0449 | 0.0465 | —1.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.54 | 0.0382 | 0.0403 | —2.1 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.21 | 0.0380 | 0.0403 | —2.3 |

²⁰⁾ vergl. Descudé, Jahresber. 1901, 1191 (Dibenzoat); R. Wegscheider u. E. Späth, Monatsh. 30, 825 [1909] (Diacetat); D. Russidis, Dissertat. Freiburg 1928 S. 49 (Dibenzoat).

²¹⁾ Sämtliche Analysen wurden als Mikroanalysen von Dr. S. Kautz am hiesigen Institut ausgeführt.

3b) Tetramethylenglykol-ester.

Die Ester wurden dargestellt, indem zu dem betreffenden Säure-chlorid ein Äquivalent (1 Mol: $\frac{1}{2}$ Mol) Tetramethylenglykol²²⁾, in der 5—6-fachen Menge Pyridin gelöst, zugegeben wurde.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|----------------|-------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Dilaurinat . . | 45.5 ⁰ | C ₂₈ H ₅₄ O ₄ | 73.96 | 11.95 | 74.21 | 11.96 |
| Dimyristinat | 55.0 ⁰ | C ₃₂ H ₆₂ O ₄ | 75.22 | 12.24 | 75.32 | 12.14 |
| Dipalmitat . . | 63.0 ⁰ | C ₃₆ H ₇₀ O ₄ | 76.24 | 12.46 | 76.39 | 12.40 |

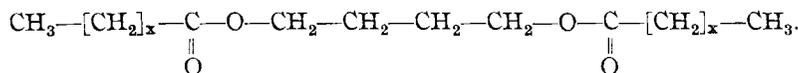
Mit den entsprechenden Säuren gemischt, tritt Schmelzpunkts-Depression ein.

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an Tetramethylenglykol-estern.

| | n | Lö- sungs- mittel | Konz. in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|-------------------------------|----|-------------------------------|------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Tetramethyldilaurinat | 30 | CCl ₄ | 2.47 | 0.0427 | 0.0450 | -2.3 |
| | | CCl ₄ | 2.05 | 0.0449 | 0.0450 | -0.1 |
| | | CCl ₄ | 2.03 | 0.0433 | 0.0450 | -1.7 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.00 | 0.0378 | 0.0390 | -1.2 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.45 | 0.0370 | 0.0390 | -2.0 |
| Tetramethyldimyristinat . . | 34 | CCl ₄ | 2.09 | 0.0505 | 0.0510 | -0.5 |
| | | CCl ₄ | 2.83 | 0.0505 | 0.0510 | -0.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.09 | 0.0430 | 0.0442 | -1.2 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.97 | 0.0430 | 0.0442 | -1.2 |
| | | | | | | |
| Tetramethyldipalmitat | 38 | CCl ₄ | 2.05 | 0.0574 | 0.0570 | +0.4 |
| | | CCl ₄ | 3.03 | 0.0550 | 0.0570 | -2.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 1.99 | 0.0470 | 0.0494 | -2.4 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.05 | 0.0480 | 0.0494 | -1.4 |
| | | | | | | |

Die spec. Viscosität hat ebenfalls den aus gerader Kette berechneten Wert (Tabelle 6), das Molekül hat also folgende Form:



Eine Gegenüberstellung der Schmelzpunkte mit denen von Kohlenwasserstoffen mit gleich langen Molekülen (Tabelle 7) zeigt eine Differenz von etwa 20⁰, was aber aus der Symmetrie-Störung im Molekül durch die CO.O-Gruppen verständlich ist. Normale Fettsäure-ester mit gleich langen Molekülen haben fast den gleichen Schmelzpunkt.

²²⁾ Dargestellt aus Bernsteinsäure-ester (A. Müller, Monatsh. Chem. 49, 28 [1928]).

Tabelle 7.

Schmelzpunkte von Tetramethylenglykol-estern, Kohlenwasserstoffen und normalen Fettsäure-estern gleicher Kettenlänge.

| | n | Schmp. | n | Schmp. | n | Schmp. |
|-------------------------------------|----|----------------------------------|----|----------------------------------|----|----------------------------------|
| Tetramethylenglykol-ester | 30 | 45.0 ^o | 34 | 55.0 ^o | 38 | 63.0 ^o |
| n. Kohlenwasserstoff | 30 | 65.8 ^o ²³⁾ | 34 | 72.8 ^o ²³⁾ | 38 | 78.9 ^o ²⁴⁾ |
| n. Ester | 30 | 45 ^o ²⁵⁾ | 33 | 54 ^o ²⁶⁾ | — | — |

Die Viscositäts-Abnahme bei höherer Temperatur zeigt keine Besonderheiten (Tabelle 8).

Tabelle 8.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität.

| | Lösungsmittel | Konzentration | η_{sp} (60 ^o) |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------|--------------------------------|
| | | in % | η_{sp} (20 ^o) |
| Tetramethyldipalmitat | C ₆ H ₆ | 2.00 | 0.94 |
| | C ₆ H ₆ | 2.45 | 0.90 |

3c) Äthylenglykol-ester.

Die Darstellung ist analog wie bei den Tetramethylenglykol-estern aus Säure-chlorid und Glykol. Es wurde im Hochvakuum fraktioniert und mehrmals aus Aceton umkrystallisiert.

| | |
|----------------------|---|
| Laurinat | Schmp. 52.0 ^o , Lit.: 54 ^o ²⁷⁾ (49 ^o) ²⁸⁾ |
| Myristinat | Schmp. 63.0 ^o , 64 ^o ²⁷⁾ |
| Palmitat | Schmp. 70.5 ^o , 72 ^o ²⁷⁾ (69 ^o) ²⁸⁾ |

Der Schmelzpunkt der Glykol-ester ist scharf und ändert sich durch Umkrystallisieren und Destillieren nicht weiter (s. Tabelle 9).

Bei sämtlichen Estern ergibt sich in Tetrachlorkohlenstoff wie auch in Benzol eine spez. Viscosität, die um etwa 4.0×10^{-3} kleiner ist als die für eine gerade Kette berechnete.

Um zu sehen, ob diese geringere Viscosität auch in anderen Lösungsmitteln vorhanden ist, wurden einige Messungen in Chloroform ausgeführt

²³⁾ Synthetisch: St. H. Piper u. Mitarbeiter, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

²⁴⁾ Extrapoliert aus den Schmp. von C₃₂, C₃₄ und C₃₆ nach St. Piper, l. c.

²⁵⁾ Myristinsäure-tridecylester, interpoliert aus Tetradecyl- und Hexadecylester (43^o u. 47^o) (H. Rheinboldt, König, Otten, A. **473**, 259 [1929]).

²⁶⁾ Cetylpalmitat.

²⁷⁾ Nach F. Krafft, B. **36**, 4340 [1903]. (Dargestellt aus Äthylenchlorid und den Kaliumsalzen der Fettsäuren.)

²⁸⁾ Nach R. Bhattacharya u. Th. P. Hilditsch, Journ. chem. Soc. London **1931**, 907; die niedrigen Schmelzpunkte, die diese Autoren fanden, sind wohl auf unreine Ausgangsprodukte zurückzuführen.

Tabelle 9.

Viscositäts-Messungen an Äthylenglykol-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_r | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|---------------------------|----|-------------------------------|-----------------------|----------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | | gef. | ber. | |
| Äthylen- dilaurinat .. | 28 | CCl ₄ | 2.80 | 1.0750 | 0.0375 | 0.0420 | -4.5 |
| | | CCl ₄ | 2.88 | 1.0810 | 0.0395 | 0.0420 | -2.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.80 | 1.0667 | 0.0334 | 0.0364 | -3.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.83 | 1.0687 | 0.0340 | 0.0364 | -2.4 |
| Äthylen- dimyristinat | 32 | CCl ₄ | 2.79 | 1.0900 | 0.0450 | 0.0480 | -3.0 |
| | | CCl ₄ | 2.82 | 1.0860 | 0.0430 | 0.0480 | -5.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.81 | 1.0715 | 0.0360 | 0.0416 | -5.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.82 | 1.0760 | 0.0380 | 0.0416 | -3.6 |
| Äthylen- dipalmitat | 36 | CCl ₄ | 1.39 | 1.0503 | 0.0506 | 0.0540 | -3.4 |
| | | CCl ₄ | 2.07 | 1.0740 | 0.0500 | 0.0540 | -4.0 |
| | | CCl ₄ | 2.82 | 1.0995 | 0.0493 | 0.0540 | -4.7 |
| | | C ₆ H ₆ | 1.39 | 1.0424 | 0.0426 | 0.0468 | -4.2 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.84 | 1.0860 | 0.0425 | 0.0468 | -4.3 |
| | | | | | | | |

(Tabelle 10b). Der γ -Wert für Chloroform-Lösungen wurde an einem normalen Ester bestimmt (Tabelle 10a)²⁹⁾.

Viscositäts-Messungen in Chloroform.

Tabelle 10a: Bestimmung des γ -Wertes in Chloroform.

| | n | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | $\gamma = \frac{\eta_{sp} (1.4\text{-proz.})}{n}$ |
|--------------------|----|--------------------|-------------------------|---|
| Cetylstearat | 35 | 2.79 | 0.0580 | 1.66×10^{-3} |

Tabelle 10b: Messungen an Glykol-estern.

| | n | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|------------------------|----|--------------------|-------------------------|---------|----------------------------|
| | | | gef. | ber. *) | |
| Glykol-dilaurinat | 28 | 2.85 | 0.0432 | 0.0465 | -3.3 |
| Glykol-dipalmitat | 36 | 3.00 | 0.0550 | 0.0597 | -4.7 |

*) berechnet mit $\gamma = 1.66 \times 10^{-3}$ (aus der oberen Tabelle).

Man sieht, daß die Lösungen in Chloroform ebenfalls eine um 4.0×10^{-3} zu geringe Viscosität zeigen.

Die Viscosität bei 40° und 60° (s. Tabelle 11) zeigt keine Anomalien. Die Abnahme der Viscosität gegenüber der bei 20° ist die gleiche wie bei Kohlenwasserstoffen und normalen Estern.

²⁹⁾ Zu diesen Messungen wurde destilliertes, alkohol-haltiges Chloroform benutzt. Der γ -Wert in reinem Chloroform ist 1.5×10^{-3} (s. voranstehende Arbeit).

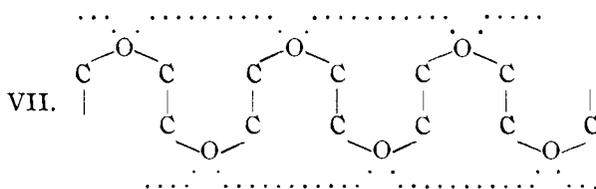
Tabelle 11.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität bei den Äthylenglykol-estern.

| | Lösungs- mittel | Konzen- tration in % | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (40^\circ)$ | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (60^\circ)$ |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------|--|--|
| | | | $\eta_{sp} (20^\circ)$ | $\eta_{sp} (20^\circ)$ |
| Äthylendilaurinat | CCl ₄ | 2.80 | 0.95 | 0.89 |
| | CCl ₄ | 2.88 | 0.91 | 0.88 |
| | C ₆ H ₆ | 2.80 | 0.94 | 0.88 |
| | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.94 | 0.91 |
| Äthylendimyristinat | CCl ₄ | 2.79 | 0.96 | 0.89 |
| | CCl ₄ | 2.82 | 0.94 | 0.86 |
| | C ₆ H ₆ | 2.81 | 0.96 | 0.91 |
| | C ₆ H ₆ | 2.82 | 0.95 | 0.89 |
| Äthylendipalmitat | CCl ₄ | 1.39 | 0.96 | 0.93 |
| | CCl ₄ | 2.07 | (1.00) | 0.89 |
| | CCl ₄ | 2.82 | 0.92 | 0.83 |
| | C ₆ H ₆ | 1.39 | 0.96 | 0.83 |
| | C ₆ H ₆ | 2.84 | 0.95 | 0.89 |

Die Abweichung zwischen gefundener und berechneter Viscosität könnte durch besondere Solvatations-Erscheinungen erklärt werden, die durch die Ester-Gruppen im Molekül hervorgerufen werden. Dann ist es aber nicht verständlich, weshalb dieselben Erscheinungen sich nicht auch bei den Methyl- und Tetramethylenglykol-estern zeigen.

Eine ähnliche Abweichung, die sich durch die Annahme einer geraden Zickzack-Kette nicht erklären ließ, hatte sich auch bei Viscositäts-Messungen an der polymer-homologen Reihe der Poly-äthylenoxyde gefunden³⁰⁾. Die Annahme einer „Mäander-Form“ des Moleküls stellte hier den Einklang mit der Theorie wieder her (Formel VII). Diese Form konnte dann später durch



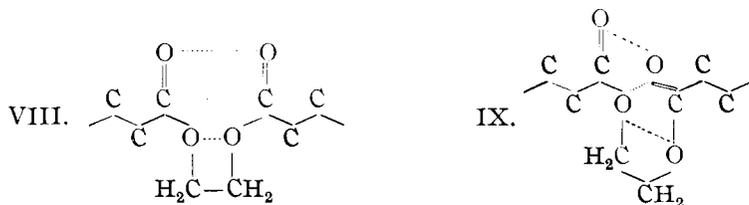
Röntgen-Untersuchungen am kristallisierten Poly-äthylenoxyd von E. Sauter³¹⁾ sichergestellt werden.

Da diese Molekül-Verkürzung beim Poly-äthylenoxyd nur durch die Nebervalenzkräfte der O-Atome hervorgerufen sein kann, liegt es nahe, auch bei den Glykol-estern eine ähnliche Verkürzung anzunehmen. Man würde dann etwa zu den Molekül-Formen VIII oder IX kommen. Bei einer

³⁰⁾ H. Lohmann, Dissertat., Freiburg 1932; H. Staudinger, „Buch“, S. 287—332.

³¹⁾ E. Sauter, Ztschr. physikal. Chem. (B) 21, 161—185 [1933].

derartigen Molekül-Form würde das Molekül um 2 Kettenatome kürzer sein, so daß die gefundene Viscosität mit der berechneten übereinstimmt.



Wenn diese verkürzte Molekülform auch im Krystall erhalten bleibt, was auf Grund der Erfahrungen beim Poly-äthylenoxyd zu erwarten ist, so sollte sich das im physikalischen Verhalten ausdrücken. In Tabelle 12 sind Schmelzpunkt und Löslichkeit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen und Estern etwa gleicher Kettenlänge gegenübergestellt.

Tabelle 12.

Schmelzpunkt und Löslichkeit verschiedener Stoffe gleicher Kettenlänge.

| | n | Schmp. | Löslichkeit in | |
|--------------------------------|----|----------------------------------|--|-----------|
| | | | CCl ₄ , C ₆ H ₆ | Aceton |
| Dotriakontan | 32 | 69.7 ^o ³²⁾ | s. l. | fast unl. |
| Cetylpentadecylat | 32 | 51 ^o ³³⁾ | l. | s. l. |
| Tetramethylditridecylat | 32 | 50 ^o ³⁴⁾ | l. | s. l. |
| Äthyldimyristinat | 32 | 65.5 ^o | l. l. | m. l. |
| Methyldimyristinat | 31 | 49.5 ^o | l. | m. l. |
| Pentadecylsäure-anhydrid | 31 | 58 ^o ³⁵⁾ | l. | m. l. |

unl. = unlöslich; s. l. = schwer löslich; m. l. = mäßig löslich; l. = löslich; l. l. = leicht löslich.

Den höchsten Schmelzpunkt hat der Kohlenwasserstoff. Die Einführung einer CO.O-Gruppe (Cetylester) drückt als Symmetrie-Störung den Schmelzpunkt um etwa 20^o herunter, während die Löslichkeit zunimmt. Eine weitere Carboxylgruppe erniedrigt den Schmelzpunkt nicht weiter (s. Tetramethylen-glykol-ester). Man sollte nun erwarten, daß die Äthylenglykol-ester bei einer Mäander-Form des Moleküls einen tieferen Schmelzpunkt hätten und leichter löslich wären als die Tetramethylen-glykol-ester. Denn auch die Poly-äthylenoxyde sind leichter löslich und haben einen tieferen Schmelzpunkt als die Poly-oxymethylene (Tabelle 13).

³²⁾ Nach St. H. Piper u. Mitarbeiter, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

³³⁾ Interpoliert aus Cetylpalmitat (Schmp. 54^o) und Cetylmyristinat (Schmp. 47^o). Letzteres nach H. Rheinboldt, O. König u. R. Otten, A. **473**, 259 [1929].

³⁴⁾ Interpoliert aus den Schmelzpunkten von Tetramethyldimyristinat und -laurinat (Schmp. 55^o u. 45^o).

³⁵⁾ Interpoliert aus den Schmelzpunkten von Myristinsäure- und Palmitinsäure-anhydrid (Schmp. 52^o u. 63^o).

Tabelle 13 ³⁶⁾.

| | Polymerisationsgrad | Kettengliederzahl n | Schmp. | Löslichkeit in CHCl ₃ |
|--|---------------------|---------------------|--------|----------------------------------|
| Poly-oxymethylen-dimethyläther | 29 | 61 | 150° | s. 1. |
| Poly-äthylenoxyd | 20 | 61 | 35—40° | 1. 1. |

Tatsächlich schmilzt aber der Äthylenglykol-ester 15° höher und hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie der Paraffin-Kohlenwasserstoff. Diese Tatsache läßt sich vielleicht durch die Beobachtung erklären, daß Verbindungen mit 2 Carboxylgruppen im Molekül um so höher schmelzen, je dichter diese beieinander liegen. So hat das Pentadecylsäure-anhydrid einen um 8.5° höheren Schmelzpunkt als der Methylenglykol-ester gleicher Länge (s. Tabelle 12). Die Schmelzpunkte der Dicarbonsäure-ester (Tabelle 29) fallen trotz ihrer steigenden Kettenlänge von den Oxalsäure- über die Bernsteinsäure- zu den Adipinsäure-estern ab. Vielleicht wird auch bei den Äthylenglykol-estern der Schmelzpunkt trotz der unregelmäßigen Gestalt durch die dicht beieinanderliegenden CO.O-Gruppen heraufgedrückt.

3d) 1.2-Propylenglykol-ester.

Um zu sehen, ob die geringere spez. Viscosität der Äthylenglykol-ester sich auch bei anderen 1.2-Glykol-estern zeigt, wurden die 1.2-Propylenglykol-ester untersucht. Ihre Darstellung ist analog der der Tetramethylenglykol-ester. Sie wurden 2-mal im Hochvakuum fraktioniert und mehrmals aus Aceton bei 0° bzw. —20° umkrystallisiert.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|------------------------|------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Dilaurinat | 35.0° | C ₂₇ H ₅₂ O ₄ | 73.57 | 11.88 | 73.70 | 12.01 |
| Dimyristinat | 41.5° | C ₃₁ H ₆₀ O ₄ | 74.92 | 11.93 | 75.06 | 12.18 |
| Dipalmitat | 52.5—54.5° | C ₃₅ H ₆₈ O ₄ | 76.09 | 12.33 | 76.35 | 12.38 |

Tabelle 14.

Viscositäts-Messungen an 1.2-Propylenglykol-estern.

| | n | Lösungsmittel | Konz. in % | η _{sp} (1.4-proz.) | | Differenz × 10 ³ |
|-------------------------------------|----|-------------------------------|------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Propylen-1.2-dilaurinat | 28 | CCl ₄ | 3.49 | 0.0380 | 0.0420 | —4.0 |
| | | CCl ₄ | 3.58 | 0.0385 | 0.0420 | —3.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.0335 | 0.0364 | —2.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.81 | 0.0330 | 0.0364 | —3.4 |
| Propylen-1.2-dimyristinat | 32 | CCl ₄ | 2.61 | 0.0445 | 0.0480 | —3.5 |
| | | CCl ₄ | 2.98 | 0.0440 | 0.0480 | —4.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.0375 | 0.0416 | —4.1 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.0375 | 0.0416 | —4.1 |
| Propylen-1.2-dipalmitat | 36 | CCl ₄ | 2.99 | 0.0505 | 0.0540 | —3.5 |
| | | CCl ₄ | 3.11 | 0.0500 | 0.0540 | —4.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.52 | 0.0430 | 0.0468 | —3.8 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.14 | 0.0430 | 0.0468 | —3.8 |

³⁶⁾ Aus H. Staudinger, „Buch“, S. 293, Tab. 140.

Wie zu erwarten, ist die spez. Viscosität die gleiche wie bei den Äthylenglykol-estern (vergl. Tabelle 9). Dasselbe gilt auch für die Abnahme der Viscosität bei höherer Temperatur (Tab. 15).

Tabelle 15.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität bei den 1.2-Propylenglykol-estern.

| | Lösungs- mittel | Konzen- tration in % | $\frac{\eta_{sp} (40^\circ)}{\eta_{sp} (20^\circ)}$ | $\frac{\eta_{sp} (60^\circ)}{\eta_{sp} (20^\circ)}$ |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|---|
| Propylen-1.2-dilaurinat | CCl ₄ | 3.49 | 0.94 | 0.83 |
| | CCl ₄ | 3.58 | 0.91 | 0.80 |
| | C ₆ H ₆ | 2.77 | (0.98) | 0.90 |
| | C ₆ H ₆ | 3.81 | 0.94 | 0.88 |
| Propylen-1.2-dimyristinat | CCl ₄ | 2.61 | 0.93 | 0.88 |
| | CCl ₄ | 2.98 | 0.94 | 0.86 |
| | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.92 | 0.88 |
| | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.96 | 0.93 |
| Propylen-1.2-dipalmitat | CCl ₄ | 2.99 | 0.92 | 0.85 |
| | CCl ₄ | 3.11 | 0.92 | 0.85 |
| | C ₆ H ₆ | 2.52 | 0.93 | 0.89 |
| | C ₆ H ₆ | 3.14 | 0.95 | 0.91 |

Das Molekül unterscheidet sich von dem der Formel VIII oder IX der Äthylenglykol-ester nur durch eine Methyl-Seitengruppe in der Mitte des Moleküls.

Die seitenständige Methylgruppe hat keinen Einfluß auf die spez. Viscosität einer 1.4-proz. Lösung³⁷⁾. Denn nach dem Viscositäts-Gesetz bewirkt eine Verdickung eines Moleküls keine Viscositäts-Erhöhung. Dagegen werden die sonstigen physikalischen Eigenschaften, vor allem Schmelzpunkt und Löslichkeit, durch Substitution einer seitenständigen Methylgruppe stark verändert. Der Schmelzpunkt fällt z. B. in diesem Falle um etwa 20° (Tab. 16), und die Löslichkeit des substituierten Esters ist beträchtlich größer als die des nicht substituierten.

Tabelle 16.

Schmelzpunkte von Äthylen- und 1.2-Propylenglykol-estern.

| | laurinat | myristinat | palmitat |
|---------------------|----------|------------|----------|
| Äthylen- | 52.0° | 63.0° | 70.5° |
| 1.2-Propylen- | 35.0° | 41.5° | 54.5° |

3e) 1.3-Butylenglykol-ester.

Als 1.3-Glykol-ester wurden die Ester des 1.3-Butylenglykols, HO.CH₂.CH₂.CH(CH₃).OH, untersucht, die den Tetramethylenglykol-

³⁷⁾ vergl. H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta 15, 221 [1932].

estern isomer sind. Die Darstellung ist die gleiche wie bei den Tetramethylenglykol-estern (aus Säure-chloriden und 1.3-Butylenglykol). Das Laurinat ist 2-mal im Hochvakuum fraktioniert und mehrmals aus Aceton und tiefsiedendem Petroläther bei -20° umkrystallisiert, desgleichen Myristinat und Palmitat ohne Hochvakuum-Destillation.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|------------------------|------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Dilaurinat | etwa 16.5° ³⁸⁾ | $C_{28}H_{54}O_4$ | 73.93 | 11.99 | 73.81 | 11.90 |
| Dimyristinat | 29.5—31.0 ^o | $C_{32}H_{62}O_4$ | 75.22 | 12.24 | 75.05 | 12.22 |
| Dipalmitat | 39.0—40.0 ^o | $C_{36}H_{70}O_4$ | 76.24 | 12.46 | 76.38 | 12.40 |

Auch hier ist die spez. Viscosität um etwa den gleichen Betrag kleiner als bei den 1.2-Glykol-estern (Tab. 17).

Tabelle 17.
Viscositäts-Messungen an 1.3-Butylenglykol-estern.

| | n | Lösungs- mittel in % | Konzen- tration | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^8$ |
|------------------------------------|----|----------------------------|--------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Butylen-1.3-dilaurinat | 29 | CCl_4 | 2.79 | 0.0385 | 0.0435 | -5.0 |
| | | CCl_4 | 3.10 | 0.0385 | 0.0435 | -5.0 |
| | | C_6H_6 | 2.72 | 0.0338 | 0.0377 | -3.9 |
| | | C_6H_6 | 3.00 | 0.0351 | 0.0377 | -2.6 |
| Butylen-1.3-dimyristinat | 33 | CCl_4 | 2.90 | 0.0455 | 0.0495 | -4.0 |
| | | CCl_4 | 3.21 | 0.0475 | 0.0495 | -2.0 |
| | | C_6H_6 | 2.84 | 0.0385 | 0.0429 | -4.4 |
| | | C_6H_6 | 2.91 | 0.0365 | 0.0429 | -6.4 |
| Butylen-1.3-dipalmitat | 37 | CCl_4 | 1.41 | 0.0495 | 0.0555 | -6.0 |
| | | CCl_4 | 2.83 | 0.0510 | 0.0555 | -4.5 |
| | | C_6H_6 | 2.95 | 0.0435 | 0.0481 | -4.6 |
| | | C_6H_6 | 2.99 | 0.0430 | 0.0481 | -5.1 |

Das Molekül muß ebenfalls verkürzt sein, etwa nach Formel X.

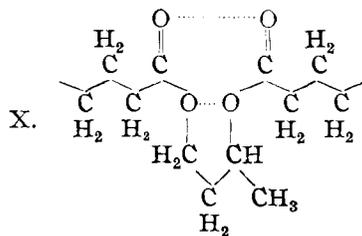


Tabelle 18 zeigt wieder die Viscositäts-Abnahme bei erhöhter Temperatur.

³⁸⁾ Schmp. nur ungenau bestimmt.

Tabelle 18.
Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität.

| | Lösungsmittel | Konzentration in % | $\frac{\gamma_{sp}}{\gamma_{sp}}$ (40°) | $\frac{\gamma_{sp}}{\gamma_{sp}}$ (60°) |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---|---|
| | | | γ_{sp} (20°) | γ_{sp} (20°) |
| Butylen-1.3-dilaurinat | CCl ₄ | 2.79 | 0.91 | 0.91 |
| | CCl ₄ | 3.10 | 0.95 | 0.90 |
| | C ₆ H ₆ | 2.72 | 0.97 | 0.92 |
| | C ₆ H ₆ | 3.00 | 0.95 | 0.91 |
| Butylen-1.3-dimyristinat | CCl ₄ | 2.90 | 0.93 | 0.86 |
| | CCl ₄ | 3.21 | 0.93 | 0.83 |
| | C ₆ H ₆ | 2.84 | 0.94 | 0.90 |
| | C ₆ H ₆ | 2.91 | 0.97 | 0.93 |
| Butylen-1.3-dipalmitat | CCl ₄ | 1.41 | 0.96 | 0.87 |
| | CCl ₄ | 2.83 | 0.94 | 0.83 |
| | CCl ₄ | 2.84 | 0.92 | 0.87 |
| | CCl ₄ | 4.16 | 0.92 | 0.86 |
| | CCl ₄ | 5.36 | 0.93 | 0.87 |
| | CCl ₄ | 5.36 | 0.93 | 0.85 |
| | CCl ₄ | 7.06 | 0.89 | 0.82 |
| | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.96 | 0.92 |
| C ₆ H ₆ | 2.99 | 0.96 | 0.92 | |

In Tabelle 19a und b sind Schmelzpunkt und Löslichkeit der 1.3-Butylen-glykol-ester mit denen der 1.2-Propylenglykol-ester und Tetramethylglykol-ester verglichen.

Tabelle 19a. Schmelzpunkte.

| | laurinat | | myristinat | | palmitat | |
|-------------------------|----------|--------|------------|--------|----------|--------|
| | n | Schmp. | n | Schmp. | n | Schmp. |
| 1.2-Propylen- | 28 | 35.0° | 32 | 41.5° | 36 | 54.5° |
| 1.3-Butylen- | 29 | 16.5° | 33 | 31.0° | 37 | 40.0° |
| 1.4-Butylen- | 30 | 45.5° | 34 | 55.0° | 38 | 63.0° |

Tabelle 19b. Löslichkeit.

| | in Benzol u. CCl ₄ | in Aceton |
|------------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1.2-Propylen-ester | l. l. | m. l. |
| 1.3-Butylen-ester | l. l. | l. |
| 1.4-Butylen-ester | l. | s. l. |

(Zeichen-Erklärung s. Tab. 13.)

Die Schmelzpunkte der 1.3-Butylenglykol-ester sind trotz der größeren Kettenlänge tiefer als die der 1.2-Propylenglykol-ester; ebenso sind erstere Ester löslicher als die letzteren. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die Gestalt der Moleküle des Butylenglykol-esters unregelmäßiger ist als die des Propylenglykol-esters, denn sonst sollten erstere Produkte einen höheren Schmelzpunkt aufweisen. Beide, der 1.3-Butylenglykol-ester und der 1.2-Propylenglykol-ester, haben seitenständige Methylgruppen, schmelzen also tiefer und sind leichter löslich als die entsprechenden unsubstituierten Glykol-ester.

Da das Butylen-1.3-dipalmitat sehr leicht löslich ist, konnten dort Viscositäts-Untersuchungen auch von konzentrierteren Lösungen ausgeführt

werden. Tabelle 20 zeigt, daß die $\eta_{sp}(1.4\%)$ -Werte in verd. Lösungen annähernd konstant sind und erst bei der 7-proz. Lösung stärker ansteigen. Dieser Befund stimmt mit den in der voranstehenden Arbeit gemachten Erfahrungen an Paraffin-Kohlenwasserstoffen überein.

Tabelle 20.

| | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_r | η_{sp} (1.4-proz.) |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------|----------|-------------------------|
| Butylen-1.3-dipalmitat | CCl_4 | 1.41 | 1.0498 | 0.0495 |
| | | 2.84 | 1.1035 | 0.0510 |
| | | 2.84 | 1.1020 | 0.0505 |
| | | 4.16 | 1.1555 | 0.0520 |
| | | 5.36 | 1.2075 | 0.0540 |
| | | 5.36 | 1.2030 | 0.0530 |
| | | 7.06 | 1.2820 | 0.0560 |

3f) Ester des Glykol-mono-*n*-butyläthers.

Diese Ester wurden zur Untersuchung mit herangezogen, um zu sehen, ob auch hier eine Verkürzung der Kette eintritt. Zur Darstellung wurde das betreffende Säure-chlorid mit überschüssigem Glykol-monobutyläther versetzt; die Reaktion tritt sofort ein. Dann wurde noch 4—5 Stdn. auf 100° erhitzt und 2-mal im Hochvakuum fraktioniert. Das Palmitat wurde außerdem noch aus Aceton bei —20° umkrystallisiert.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|----------------------|----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Laurinat | —4° bis —3° ³⁹⁾ | $C_{18}H_{36}O_3$ | 71.93 | 12.09 | 72.31 | 12.06 |
| Myristinat | etwa 7° ³⁹⁾ | $C_{20}H_{40}O_3$ | 73.08 | 12.30 | 73.27 | 12.09 |
| Palmitat | 18.5° | $C_{22}H_{44}O_3$ | 74.16 | 12.36 | 74.23 | 12.42 |

Die spez. Viscosität (s. Tabelle 21) ist im Durchschnitt etwas kleiner als die berechnete:

Tabelle 21.

Viscositäts-Messungen an Estern des Glykol-monobutyläthers.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|----------------------|----|--------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Laurinat | 20 | CCl_4 | 2.78 | 0.0275 | 0.0300 | —2.5 } —2.0 |
| | | CCl_4 | 2.97 | 0.0285 | 0.0300 | —1.5 } |
| | | C_6H_6 | 2.81 | 0.0245 | 0.0260 | —1.5 } |
| | | C_6H_6 | 3.71 | 0.0260 | 0.0260 | 0.0 } |
| Myristinat | 22 | CCl_4 | 2.80 | 0.0305 | 0.0330 | —2.5 } —3.0 |
| | | CCl_4 | 2.82 | 0.0295 | 0.0330 | —3.5 } |
| | | C_6H_6 | 2.80 | 0.0260 | 0.0286 | —2.6 } |
| | | C_6H_6 | 2.85 | 0.0270 | 0.0286 | —1.6 } |
| Palmitat | 24 | CCl_4 | 2.89 | 0.0340 | 0.0360 | —2.0 } —2.8 |
| | | CCl_4 | 2.97 | 0.0325 | 0.0360 | —3.5 } |
| | | C_6H_6 | 2.87 | 0.0300 | 0.0312 | —1.2 } |
| | | C_6H_6 | 3.11 | 0.0305 | 0.0312 | —0.7 } |

³⁹⁾ Nur angenähert bestimmt.

Auf Grund der vorliegenden Messungen haben diese Moleküle eine gestreckte Gestalt. Ob auch hier eine kleine Verkürzung eintritt, läßt sich nach dem vorhandenen Versuchs-Material nicht entscheiden.

Die Schmelzpunkte der Ester des Glykol-monobutyläthers liegen viel tiefer als die der Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kettenzahl n , wie Tabelle 22 zeigt. Diese Äther sind auch entsprechend sehr viel löslicher als die gleichkettigen normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe. Die größere Löslichkeit und der tiefere Schmelzpunkt hängen mit dem unregelmäßigeren Bau dieser Faden-Moleküle zusammen.

Tabelle 22. Schmelzpunkte.

| | $n =$ | 20 | 22 | 24 |
|---|-------|--------------|------------------|----------------|
| Ester des Glykol-monobutyläthers | etwa | -3° | etwa 7° | 18.5° |
| n . Kohlenwasserstoffe ⁴⁰⁾ | | 38° | 47° | 54° |

Die Abnahme der Viscosität bei 40° und 60° ist auch bei den Estern des Glykol-monobutyläthers normal (s. Tabelle 23).

Tabelle 23.
Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität bei den Estern
des Glykol-monobutyläthers.

| | Lösungsmittel | Konzentration in % | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (40^{\circ})$ | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (60^{\circ})$ |
|------------------|---------------|-----------------------|--|--|
| | | | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (20^{\circ})$ | $\frac{\eta_{sp}}{\eta_{sp}} (20^{\circ})$ |
| Laurinat | CCl_4 | 2.78 | 0.93 | 0.86 |
| | CCl_4 | 2.97 | 0.95 | 0.86 |
| | C_6H_6 | 2.81 | 0.92 | 0.86 |
| | C_6H_6 | 3.71 | 0.90 | 0.88 |
| Myristinat | CCl_4 | 2.80 | 0.94 | 0.84 |
| | CCl_4 | 2.82 | 0.93 | 0.86 |
| | C_6H_6 | 2.80 | 0.96 | 0.90 |
| | C_6H_6 | 2.85 | 0.94 | 0.87 |
| Palmitat | CCl_4 | 2.89 | 0.91 | 0.80 |
| | CCl_4 | 2.97 | 0.94 | 0.85 |
| | C_6H_6 | 2.87 | 0.93 | 0.87 |
| | C_6H_6 | 3.11 | 0.95 | 0.90 |

4. Dicarbonsäure-ester.

Die Dicarbonsäure-ester haben wie die Glykol-ester 2 Carboxylgruppen im Molekül. Da man auch hier ähnliche Erscheinungen wie bei diesen erwarten konnte, wurden die Nonyl- und Cetyl- (= Hexadecyl-)ester der niedrigsten Glieder der Dicarbonsäure-Reihe untersucht.

4a) Oxalsäure-ester.

Zur Darstellung wurde zu Nonyl- bzw. Cetylalkohol die berechnete Menge Oxalylchlorid (2 Mol.:1 Mol.) unter Kühlung vorsichtig zulaufen

⁴⁰⁾ Synthet. Kohlenwasserstoff nach P. A. Levene, West, v. d. Scheer, Journ. biol. Chem. **20**, 528 [1915].

gelassen und dann 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Nonylester wurde 2-mal im Hochvakuum fraktioniert, der Cetylester mehrmals aus Aceton umkrystallisiert.

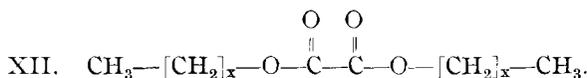
| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|-----------------------|---------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Nonyloxalat | 25.5° | C ₂₀ H ₃₈ O ₄ . | 70.09 | 11.22 | 70.42 | 11.28 |
| Cetyloxalat | 56°—57° | C ₃₄ H ₆₆ O ₄ . | 75.86 | 12.35 | 76.04 | 12.51 |
| | | | | | 76.00 | 12.46 |

Tabelle 24.

Viscositäts-Messungen an Oxalsäure-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η _{sp} (1.4-proz.) | | Differenz × 10 ³ |
|-----------------------|----|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------|--------------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Nonyloxalat | 22 | CCl ₄ | 3.50 | 0.0314 | 0.0330 | -1.6 |
| | | CCl ₄ | 2.92 | 0.0326 | 0.0330 | -0.4 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.0266 | 0.0286 | -2.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.87 | 0.0262 | 0.0286 | -2.4 |
| Cetyloxalat | 36 | CCl ₄ | 1.82 | 0.0525 | 0.0540 | -1.5 |
| | | CCl ₄ | 2.64 | 0.0546 | 0.0540 | +0.6 |
| | | CCl ₄ | 2.85 | 0.0545 | 0.0540 | +0.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.71 | 0.0491 | 0.0468 | +2.3 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.0492 | 0.0468 | +2.4 |
| | | | | | | |

Die gefundene spez. Viscosität (Tabelle 24) stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit den berechneten Werten überein. Eine Verkürzung der Kette ist hier nicht möglich; das Molekül hat die gestreckte Form:



4b) Malonsäure-ester.

Diese werden wie die Oxalester dargestellt⁴¹⁾. Der Nonylester wurde 5-mal im Hochvakuum fraktioniert; der Cetylester 3-mal in Aceton mit Tierkohle behandelt und 3-mal aus Aceton umkrystallisiert.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|----------------------|-------------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Nonylester | 0.5—1.5° ⁴²⁾ | C ₂₁ H ₄₀ O ₄ . | 70.79 | 11.24 | 70.91 | 11.28 |
| Cetylester | 50.5° | C ₃₅ H ₆₈ O ₄ . | 76.05 | 12.42 | 76.26 | 12.35 |

Nonylester Sdp._{0.18} 167°.

⁴¹⁾ Malonylchlorid dargestellt nach H. Staudinger u. St. Bereza, B. 41, 4463 [1908].

⁴²⁾ Nur ungenau bestimmt.

Tabelle 25.
 Viscositäts-Messungen an Malonsäure-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|--------------------|----|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Nonylmalonat | 23 | CCl ₄ | 2.62 | 0.0292 | 0.0345 | -5.3 |
| | | CCl ₄ | 3.02 | 0.0297 | 0.0345 | -4.8 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.17 | 0.0284 | 0.0299 | -1.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.59 | 0.0276 | 0.0299 | -2.3 |
| Cetylmalonat | 37 | CCl ₄ | 3.04 | 0.0535 | 0.0555 | -2.0 |
| | | CCl ₄ | 3.20 | 0.0535 | 0.0555 | -2.0 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.12 | 0.0442 | 0.0481 | -3.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.90 | 0.0462 | 0.0481 | -1.9 |

Die gefundene spez. Viscosität ist bei diesen Malonestern kleiner als die berechnete. Vielleicht ist auch hier, ähnlich wie bei den Äthylenglykol-estern, eine Verkürzung der Kette erfolgt.

4c) Bernsteinsäure-ester.

Darstellung und Reinigung ist die gleiche wie bei den Oxalestern⁴³⁾.

Nonylsuccinat, C₂₂H₄₂O₄. Ber. C 71.35, H 11.35. Gef. C 71.19, H 11.32.

Nonylsuccinat Sdp.₀₋₁₄ 176°, Schmp. 21—21.5°.

Cetylsuccinat Schmp. 55.5--56°, Lit.: Schmp. 58°⁴⁴⁾.

 Tabelle 26.
 Viscositäts-Messungen an Bernsteinsäure-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|---------------------|----|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Nonylsuccinat | 24 | CCl ₄ | 2.11 | 0.0331 | 0.0360 | -2.9 |
| | | CCl ₄ | 3.01 | 0.0347 | 0.0360 | -1.3 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.00 | 0.0286 | 0.0312 | -2.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 4.00 | 0.0290 | 0.0312 | -2.2 |
| Cetylsuccinat | 38 | CCl ₄ | 2.04 | 0.0566 | 0.0570 | -0.4 |
| | | CCl ₄ | 2.48 | 0.0561 | 0.0570 | -0.9 |
| | | CCl ₄ | 2.96 | 0.0589 | 0.0570 | +1.9 |
| | | CCl ₄ | 2.98 | 0.0569 | 0.0570 | -0.1 |
| | | CCl ₄ | 3.72 | 0.0580 | 0.0570 | +1.0 |
| | | CCl ₄ | 4.58 | 0.0594 | 0.0570 | +2.4 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.03 | 0.0478 | 0.0494 | -1.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.90 | 0.0479 | 0.0494 | -1.5 |

Die gefundenen Werte für die spez. Viscosität stimmen bei den Bernsteinsäure-estern mit den berechneten innerhalb der Fehlergrenzen überein zum Unterschied von den Äthylenglykol-estern.

⁴³⁾ Bernsteinsäure-chlorid aus Bernsteinsäure und PCl₅ dargestellt nach H. Möller, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 208 [1880] und D. Vorländer, A. **280**, 183 [1894].

⁴⁴⁾ Nach R. Meyer u. K. Marx, B. **41**, 2462 [1908].

4d) Adipinsäure-ester.

Der Nonylester wurde aus Adipinsäure-chlorid⁴⁵⁾ und Nonylalkohol wie oben dargestellt und 2-mal im Hochvakuum fraktioniert. Beim Cetyl-ester wird die Reaktion am besten in Pyridin-Lösung vorgenommen. Dann wird mit Tierkohle entfärbt und 2-mal aus Aceton umkrystallisiert.

| | Schmp. | | ber. | | gef. | |
|--------------------------|----------------------|--|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | H | C | H |
| Nonyladipinat ... | 17—18.5 ^o | C ₂₄ H ₄₆ O ₄ . | 72.36 | 11.58 | 72.11 | 11.57 |
| Cetyladi-pinat | 53 ^o | C ₃₆ H ₇₄ O ₄ . | 76.70 | 12.55 | 76.81 | 12.40 |

Tabelle 27.

Viscositäts-Messungen an Adipinsäure-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | τ_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|--------------------------|----|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Nonyladipinat | 26 | CCl ₄ | 2.00 | 0.0379 | 0.0390 | -1.1 |
| | | CCl ₄ | 3.07 | 0.0395 | 0.0390 | +0.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.0334 | 0.0338 | -0.4 |
| | | C ₆ H ₆ | 3.99 | 0.0336 | 0.0338 | -0.2 |
| Cetyladi-pinat | 40 | CCl ₄ | 2.60 | 0.0613 | 0.0600 | +1.3 |
| | | CCl ₄ | 2.84 | 0.0600 | 0.0600 | 0.0 |
| | | CCl ₄ | 3.00 | 0.0619 | 0.0600 | +1.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 1.99 | 0.0512 | 0.0520 | -0.8 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.0518 | 0.0520 | -0.2 |
| | | | | | | |

Die gefundene spez. Viscosität stimmt bei den Adipinsäure-estern mit der berechneten überein, das Molekül hat also die gestreckte Form wie die Tetramethylenlykol-ester.

Bei 40^o und 60^o wurden von den Dicarbonsäure-estern nur wenige Messungen ausgeführt, da sich auch hier keine Unregelmäßigkeiten ergaben.

Tabelle 28.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität bei den Dicarbonsäure-estern.

| | Lösungsmittel | Konzentration in % | τ_{sp} (40 ^o) | τ_{sp} (60 ^o) |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | | | τ_{sp} (20 ^o) | τ_{sp} (20 ^o) |
| Cetyloxalat | CCl ₄ | 2.64 | 0.95 | 0.85 |
| | CCl ₄ | 2.85 | 0.92 | 0.84 |
| | C ₆ H ₆ | 2.71 | 0.96 | 0.92 |
| | C ₆ H ₆ | 2.95 | 0.94 | — |
| Cetylsuccinat | CCl ₄ | 3.72 | — | 0.85 |
| | CCl ₄ | 4.58 | — | 0.85 |
| Cetyladi-pinat | CCl ₄ | 2.60 | — | 0.86 |

⁴⁵⁾ Aus Adipinsäure und PCl₅ nach L. Etaix, Ann. Chim. [7] 9, 369 [1896].

Tabelle 29.

Schmelzpunkte von Dicarbonsäure-estern, *n*. Kohlenwasserstoffen
und Monocarbonsäure-estern.

| | <i>n</i> | Schmp. | | <i>n</i> | Schmp. |
|--|----------|--------------------|--|----------|-------------------|
| Nonyloxalat | 22 | 25.5 ^o | Cetyloxalat | 36 | 57.0 ^o |
| Nonylsuccinat | 24 | 21.5 ^o | Cetylsuccinat | 38 | 56.0 ^o |
| Nonyladipinat | 26 | 18.5 ^o | Cetyladiipinat | 40 | 53.0 ^o |
| Dokosan ⁴⁶⁾ | 22 | 47 ^o | Hexatriakontan ⁴⁷⁾ | 36 | 76 ^o |
| Tetrakosan ⁴⁶⁾ | 24 | 54 ^o | Oktatriakontan ⁴⁸⁾ | 38 | 79 ^o |
| Hexakosan ⁴⁶⁾ | 26 | 60 ^o | Tetrakontan ⁴⁸⁾ | 40 | 82 ^o |
| <i>n</i> -Amylpalmitat ⁴⁹⁾ | 22 | (19 ^o) | Heptadecylstearat ⁵⁰⁾ | 36 | 65 ^o |
| <i>n</i> -Amylstearat ⁴⁹⁾ | 24 | (30 ^o) | — | — | — |
| <i>n</i> -Octylpalmitat ⁴⁹⁾ | 25 | (22 ^o) | — | — | — |
| <i>n</i> -Octylstearat ⁴⁹⁾ | 27 | (32 ^o) | — | — | — |
| | | | Tetramethylen- | | |
| | | | dipalmitat | 38 | 63 ^o |

In Tabelle 29 sind die Schmelzpunkte der geradzahligen Dicarbonsäure-ester denen von Kohlenwasserstoffen und einfachen Estern gleicher Kettenlänge gegenübergestellt. Von den bekannten Monocarbonsäure-estern der gleichen Molekül-Länge ist nur einer direkt vergleichbar (Heptadecylstearat); die eingeklammerten Werte können nur einen ungefähren Anhalt bieten, da die Carboxylgruppen bei diesen Stoffen nicht in der Mitte des Moleküls stehen.

Auffallend ist, daß bei den Dicarbonsäure-estern die Schmelzpunkte mit zunehmender Kettenlänge nicht steigen, sondern fallen. Wie schon oben erwähnt wurde, kommt darin der zunehmende Abstand der CO.-O-Gruppen zum Ausdruck.

Die Löslichkeit steigt von den Kohlenwasserstoffen über die Monocarbonsäure-ester zu den Dicarbonsäure-estern, während der Schmelzpunkt entsprechend fällt.

Der Tetramethylenglykol-ester gleicher Kettenlänge wie der Bernstein-säure-cetylester schmilzt um 7^o höher.

5. Glycerin-ester.

Da es für das Verständnis der Schmierwirkung von Ölen von Wichtigkeit ist, die Molekül-Gestalt der Glycerin-ester zu kennen, wurden die Untersuchungen auch auf diese ausgedehnt.

⁴⁶⁾ Nach P. A. Levene, West, v. d. Scheer, Journ. biol. Chem. **20**, 529 [1915].

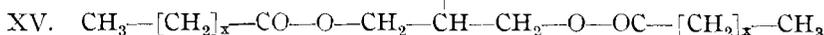
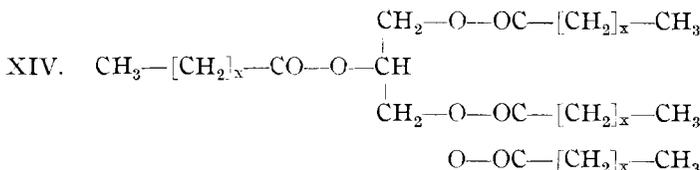
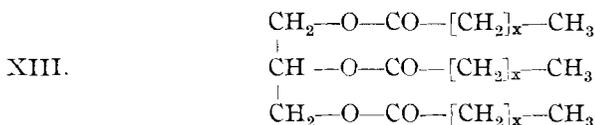
⁴⁷⁾ Nach St. H. Piper u. Mitarbeitern, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

⁴⁸⁾ Extrapoliert aus Do-, Tetra- u. Hexatriakontan (Schmp. 70^o, 73^o, 76^o) nach St. H. Piper u. Mitarbeitern, l. c.

⁴⁹⁾ Nach G. St. Whitby, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1464.

⁵⁰⁾ Nach A. Heiduschka u. J. Ripper, B. **56**, 1738 [1923].

Als Formen des Moleküls kommen folgende in Frage:



Zwischen Formel XIII und XIV resp. XV konnte mit Hilfe von Viscositäts-Messungen entschieden werden.

Die Ester wurden synthetisch aus Glycerin und Säure-chloriden (1 Mol.:3 Mol.) in Pyridin-Lösung (analog den Tetramethylenglykol-estern) dargestellt und mehrmals aus Alkohol und Aceton umkrystallisiert.

Trilaurin Schmp. 46.0°, Lit.: 44.3°⁵¹⁾, 45°⁵²⁾⁵³⁾, 46.2°⁵⁴⁾, 46.4°⁵⁵⁾⁵⁷⁾, 46.5°⁵⁶⁾.

Trimyristin Schmp. 56.5°, Lit.: 55°⁵¹⁾, 56.5°⁵⁴⁾⁵⁷⁾, 56.6°⁵³⁾, 57°⁵⁵⁾.

Tripalmitin Schmp. 64.5°, Lit.: 62°⁵¹⁾, 64.8°⁵⁷⁾, 65.1°⁵³⁾⁵⁶⁾, 65.5°⁵⁵⁾, 65.6°⁵⁴⁾.

Tabelle 30.
Viscositäts-Messungen an Glycerin-estern.

| | n | Lösungs- mittel | Konzentration in % | η_{sp} (1.4-proz.) | | Differenz $\times 10^3$ |
|-------------------------|----|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|----------------------------|
| | | | | gef. | ber. | |
| Trilaurinat | 29 | CCl ₄ | 2.71 | 0.0475 | 0.0435 | +4.0 |
| | | CCl ₄ | 2.82 | 0.0485 | 0.0435 | +5.0 |
| | | CCl ₄ | 2.91 | 0.0470 | 0.0435 | +3.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.0416 | 0.0377 | +3.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.0429 | 0.0377 | +5.2 |
| Trimyristinat | 33 | CCl ₄ | 2.99 | 0.0530 | 0.0495 | +3.5 |
| | | CCl ₄ | 3.18 | 0.0540 | 0.0495 | +4.5 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.0455 | 0.0429 | +2.6 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.13 | 0.0470 | 0.0429 | +4.1 |
| Tripalmitat | 37 | CCl ₄ | 1.46 | 0.0587 | 0.0555 | +3.2 |
| | | CCl ₄ | 2.10 | 0.0594 | 0.0555 | +3.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 1.38 | 0.0500 | 0.0481 | +1.9 |
| | | C ₆ H ₆ | 2.58 | 0.0505 | 0.0481 | +2.4 |

⁵¹⁾ Nach P. Othmer, Ztschr. anorgan. Chem. **91**, 240 [1915].

⁵²⁾ Nach A. Grün, B. **45**, 3697 [1912].

⁵³⁾ Nach L. T. C. Scheij, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **18**, 196--199 [1899].

⁵⁴⁾ Nach R. B. Joglecar u. H. E. Watson, Journ. Ind. chem. Soc. **47**, 365--368 [1929]. ⁵⁵⁾ Nach C. E. Clarkson u. T. Malkin, Journ. chem. Soc. London **1934**, 669.

⁵⁶⁾ Nach F. M. Jaeger, Ztschr. anorgan. Chem. **101**, 73--74 [1917].

⁵⁷⁾ Nach K. Loskit, Ztschr. physikal. Chem. **134**, 137 [1928].

Nach Tabelle 30 sind die gefundenen Werte für die spez. Viscosität der Fette um 8—10% größer als die für die gestreckte Molekül-Form (Formel XIV resp. XV) berechneten Werte. Hätte das Molekül die Formel XIII, so dürfte die spez. Viscosität der Fette nur etwa halb so groß sein wie sie gefunden ist. Daß bei den Fetten die gefundene Viscosität höher ist als die berechnete, hängt damit zusammen, daß hier die langen Faden-Moleküle an einer Stelle durch eine große Seitenkette substituiert sind. Es liegen schon frühere Beobachtungen vor, daß eine derartige Substitution an einer Stelle, z. B. durch eine Phenylgruppe, die spez. Viscosität des betreffenden Stoffes erhöht. Es werden also dann höhere Werte gefunden, als sich nach der Formel $\tau_{sp} (1.40/0) = \gamma \times n$ berechnen⁵⁸⁾. Wenn dagegen die seitenständigen Substituenten gleichmäßig am ganzen Molekül verteilt sind, wenn mit anderen Worten eine gleichmäßige „Verdickung“ des Moleküls erfolgt, dann läßt sich die obige Formel wieder anwenden, wie es z. B. bei den Poly-styrolen der Fall ist⁵⁹⁾.

Ob Formel XIV oder XV die richtige ist, läßt sich auf Grund der Viscositäts-Messungen nicht entscheiden, da beide Molekül-Formen ungefähr gleiche Länge haben.

Röntgen-Untersuchungen an Glycerin-estern, die nach Abschluß der vorliegenden Arbeit veröffentlicht wurden⁶⁰⁾, beweisen, daß die durch Viscositäts-Messungen gefundene Form die richtige ist. Darüber hinaus gelang es, durch diese Röntgen-Messungen auch zwischen Formel XIV und XV zugunsten ersterer zu entscheiden. Die etwas kürzere Seitenkette nach Formel XV hätte im Röntgen-Bild noch besondere Interferenzen ergeben müssen, die aber nicht gefunden wurden.

Tabelle 31.

Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität bei den Glycerin-estern.

| | Lösungsmittel | Konzentration in % | $\tau_{sp} (40^{\circ})$ $\tau_{sp} (20^{\circ})$ | $\tau_{sp} (60^{\circ})$ $\tau_{sp} (20^{\circ})$ |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--|--|
| Glycerin-trilaurinat | CCl ₄ | 2.71 | 0.92 | 0.86 |
| | CCl ₄ | 2.82 | 0.95 | 0.88 |
| | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.93 | 0.86 |
| | C ₆ H ₆ | 2.83 | 0.93 | 0.90 |
| Glycerin-trimyristinat | CCl ₄ | 2.99 | 0.93 | 0.84 |
| | CCl ₄ | 3.18 | 0.92 | 0.83 |
| | C ₆ H ₆ | 2.13 | 0.97 | 0.91 |
| | C ₆ H ₆ | 2.77 | 0.96 | 0.91 |
| Glycerin-tripalmitat | CCl ₄ | 1.46 | 0.98 | 0.90 |
| | CCl ₄ | 2.10 | 0.95 | 0.86 |
| | C ₆ H ₆ | 1.38 | 0.93 | (0.77) |
| | C ₆ H ₆ | 2.58 | 0.96 | 0.91 |

⁵⁸⁾ vergl. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1932].

⁵⁹⁾ vergl. H. Staudinger u. W. Heuer, Buch, S. 157; H. Staudinger u. R. C. Bauer †, Helv. chim. Acta **16**, 418 [1933].

⁶⁰⁾ Ch. E. Clarkson u. Th. Malkin, Journ. chem. Soc. London **1934**, 666.

Wie alle untersuchten Stoffe zeigen auch die Glycerin-ester die normale Viscositäts-Abnahme bei erhöhter Temperatur (Tabelle 31).

Das 1.3-Butylenglykol und der Glykol-monobutyläther wurden uns von der Direktion der J.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen möchten.

Berichtigung.

Jahrg. 68 [1935], Heft 2, S. 350, 116 mm v. o. lies „166—167⁰⁰“ statt „116 --117⁰⁰“.