

10. H. Staudinger und K. Rössler: Über hochpolymere Verbindungen, 123. Mitteil.¹⁾: Viscositäts-Untersuchungen an langkettigen aliphatischen Aminen.

[Aus d. Chem. Univers.-Laborat. in Freiburg/Brsg.]
(Eingegangen am 28. Oktober 1935.)

Viscositäts-Messungen ermöglichen in einfacher Weise das Molekulargewicht von Cellulose, Cellulose-Derivaten und ebenso von Kautschuk zu bestimmen, also die Feststellung einer Größe bei diesen Produkten, die für die Beurteilung ihrer physikalischen Eigenschaften von ausschlaggebender Bedeutung ist. Für die Kenntnis der Eiweißstoffe wäre es von großer Bedeutung, wenn man ebenfalls durch Viscositäts-Messungen die Länge ihrer Moleküle bestimmen könnte. Bisher ist dieses aber nicht direkt möglich; als Vorarbeit müssen zuerst die Zusammenhänge zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei einfachen Aminen, weiter bei Säureamiden und schließlich bei Aminosäuren studiert werden.

Die vorliegende Arbeit behandelt aus diesem Gesichtspunkt heraus Viscositäts-Untersuchungen an Säurenitrilen und langkettigen aliphatischen Aminen. Viscositäts-Untersuchungen an derartigen Stoffen in verdünnter Lösung sind bisher nicht vorgenommen worden. Wohl sind von englischen Forschern einige Untersuchungen an flüssigen oder geschmolzenen Aminen durchgeführt und konzentrierte Lösungen derselben in Pyridin und Salzsäure untersucht worden; diese Messungen lassen sich aber für die obigen Zwecke nicht auswerten²⁾.

Für unsere Untersuchungen benutzten wir in der Regel aliphatische Verbindungen mit 12, 14, 16 resp. 18 Kettenkohlenstoffatomen, da diese aus den entsprechenden Säuren resp. Alkoholen relativ leicht zugänglich sind. Die Ausgangsmaterialien wurden im Hochvakuum sorgfältig gereinigt und von Homologen befreit³⁾. Die Messungen wurden in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bei 20° und 60° ausgeführt⁴⁾. Die gefundene spez. Viscosität in 1.4-proz. Lösungen wurde mit der nach der Formel

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

[y in Benzol = 1.3×10^{-3} ; y in Tetrachlorkohlenstoff und in Chloroform = 1.5×10^{-3}]⁵⁾ berechneten verglichen.

I. Viscositäts-Untersuchungen an aliphatischen Nitrilen.

Es wurden zuerst Viscositäts-Untersuchungen an langkettigen Nitrilen ausgeführt, da diese neutral sind und sich in indifferenten Lösungsmitteln monomolekular lösen. Das Stickstoff-Atom wurde dabei als Kettenglied gerechnet, denn sein Gewicht wie auch sein Volumen ist ungefähr gleich dem

¹⁾ 122. Mitteil.: G. V. Schulz, Ztschr. physikal. Chem. (B) **80**, 379 [1935].

²⁾ A. E. Dunstan u. A. G. Mussell, Journ. chem. Soc. London **97**, 1935 [1910]; A. G. Mussell, F. B. Thole u. A. E. Dunstan, Journ. chem. Soc. London **101**, 1008 [1912].

³⁾ In einer früheren Untersuchung wurde auf die Bedeutung der Reinigung der Ausgangsmaterialien hingewiesen, vgl. H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 711 [1935].

⁴⁾ vergl. dazu H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 707—708 [1935]. Bei den Viscositäts-Untersuchungen an Aminen muß man beachten, daß ihre Lösungen kohlen-säure-empfindlich sind, weshalb die Luft von Kohlensäure befreit werden muß.

⁵⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 720 [1935]. Der y -Wert in Chloroform schwankt mit der Reinheit des verwendeten Chloroforms.

einer CH_2 -Gruppe. So ließ sich am einfachsten bei diesen Stoffen feststellen, ob auch bei stickstoffhaltigen Verbindungen die spezifische Viscosität ihrer Lösungen nach der obigen Formel berechnet werden kann. Dieses ist der Fall, wie Tabelle 1 zeigt; bei den Verbindungen mit genügender Kettenlänge stimmt die gefundene spez. Viscosität in 1.4-proz. Lösung mit der berechneten überein. Nur bei Nitrilen mit kurzer Kette ist die gefundene spez. Viscosität geringer als die berechnete, da die absolute Viscosität des gelösten Stoffes im Vergleich zu der des Lösungsmittels nicht genügend hoch ist. Gleiche Erfahrungen wurden auch bei Paraffin-Kohlenwasserstoffen gemacht⁶⁾.

Die Viscositäts-Messungen wurden außer bei 20° auch bei 60° durchgeführt. In der Tabelle 1 ist die Temperatur-Abhängigkeit der spez. Viscosität ausgedrückt durch den Quotienten $\eta_{sp} 60^\circ / \eta_{sp} 20^\circ$; sie ist gleich groß wie bei den Kohlenwasserstoffen⁷⁾ und Estern⁸⁾. In allen Fällen ist die Temperatur-Abhängigkeit in Benzol geringer als in Tetrachlorkohlenstoff, und zwar beträgt sie in Benzol im Durchschnitt 0.9, in Tetrachlorkohlenstoff 0.85.

Tabelle 1.

Viscositäts-Messungen an aliphatischen Nitrilen in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

	Kettengliederzahl n	Lsgsmittel	Konzentrat. in %	η_r	$\eta_{sp}(1.4\%)$ bei 20°		Differenz $\cdot 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
					gef.	ber.		
Undecylen-säurenitril	12	C_6H_6	2.8	1.0258	0.0129		-2.7	0.915
			2.8	1.0274	0.0137	0.0156	-1.9	0.95
Laurinsäurenitril	13	C_6H_6	3.344	1.0360	0.0150	0.0180	-3.0	0.74
			2.8	1.0285	0.0143	0.0169	-2.6	0.925
Myristinsäurenitril	15	C_6H_6	2.8	1.0270	0.0135	0.0195	-3.4	0.81
			CCl_4	2.678	1.0310	0.0162	0.0195	-3.3
Palmitinsäurenitril	17	C_6H_6	2.8	1.0370	0.0185	0.0195	-1.0	0.95
			CCl_4	2.822	1.0443	0.0220	0.0225	-0.5
Stearinsäurenitril	19	C_6H_6	2.8	1.0418	0.0209	0.0221	-1.2	0.935
			2.8	1.0429	0.0215	0.0221	-0.6	0.95
		CCl_4	2.8	1.0500	0.0250		-0.5	0.82
			2.8	1.0510	0.0255	0.0255	0.0	0.80
C_6H_6	2.8	1.0510	0.0255	0.0247	+0.8	0.925		
	CCl_4	1.272	1.0264	0.0290		+0.5		
		1.4	1.0300	0.0300	0.0285	+1.5	0.83	

II. Aliphatische langkettige Amine in homöopolaren Lösungsmitteln.

Obwohl die Amine Wasser und Säuren koordinativ binden, haben sie sehr geringe Tendenz, in Lösung durch Zusammenlagern zweier gleichartiger

⁶⁾ H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 717 [1935].

⁷⁾ B. 68, 715 [1935].

⁸⁾ B. 68, 727 [1935].

Moleküle koordinative Moleküle zu bilden, wie dies z. B. bei den aliphatischen Säuren der Fall ist⁹⁾. Nach Molekulargewichts-Bestimmungen an einfachen Aminen sind diese in indifferenten Lösungsmitteln monomolekular gelöst.

Viscositäts-Messungen an Lösungen von aliphatischen langkettigen Aminen, und zwar primären, sekundären und tertiären, zeigen ebenfalls, daß diese monomolekular gelöst sind, denn sowohl in Benzol wie in Tetrachlorkohlenstoff stimmen die berechneten η_{sp} (1.4%)-Werte mit den gefundenen überein, wie die Tabellen 2 und 3 zeigen. Die Temperatur-Abhängigkeit, der Quotient $\eta_{sp} 60^{\circ}/\eta_{sp} 20^{\circ}$, ist ebenfalls die gleiche wie bei Nitrilen und Kohlenwasserstoffen, und zwar in Benzol etwa 0.9, in Tetrachlorkohlenstoff 0.85. Lediglich bei Verbindungen mit kurzer Kette sind auch hier wieder die gefundenen Werte kleiner als die berechneten, weil die absolute Viscosität der gelösten Stoffe im Vergleich zu der des Lösungsmittels nicht genügend hoch ist. Dieses ist vor allem bei den Laurylderivaten der Fall.

Tabelle 2.
Viscositäts-Messungen an aliphatischen Aminen in Benzol.

	Ketten- gliederzahl n	Kon- zen- trat. in %	η_r	$\eta_{sp}(1.4\%)$ bei 20°		Diffe- renz ·10 ³	$\frac{\eta_{sp}60^{\circ}}{\eta_{sp}20^{\circ}}$
				gef.	ber.		
Primäre Amine:							
Undecenylamin	12	2.842	1.0247	0.0122	0.0156	-3.4	0.94
Dodecylamin (Lauryl-)....	13	2.884	1.0274	0.0133	0.0169	-3.6	0.99
Tetradecylamin (Myristyl-)	15	2.688	1.0372	0.0194	0.0195	-0.1	0.95
Hexadecylamin (Cetyl-)...	17	2.748	1.0416	0.0212	0.0221	-0.9	0.95
Octadecylamin (Stearyl-)..	19	2.692	1.0466	0.0242	0.0247	-0.5	0.89
Sekundäre Amine:							
Dimyristylamin	29	1.972	1.055	0.039	0.038	+1	0.89
Dicetylamin	33	1.86	1.059	0.0445	0.043	+1.5	0.88
Tertiäre Amine:							
Myristyl-dimethyl-amin ...	16	2.694	1.034	0.0175	0.021	-3.5	0.96
		4.424	1.055	0.0175		-3.5	0.98
Cetyl-dimethyl-amin.....	18	2.584	1.040	0.0215	0.0235	-2	0.95
		3.802	1.059	0.0215		-2	0.93
Stearyl-dimethyl-amin	20	2.970	1.054	0.0255	0.026	-0.5	0.94
		4.244	1.077	0.0255		-0.5	0.92
Dimyristyl-methyl-amin...	29	3.030	1.078	0.036	0.038	-2	0.90
		2.8	1.0795	0.040		-3	
Dicetyl-methyl-amin.....	33	1.0845		0.042		-1	
		1.082		0.041	0.043	-2	0.93
		1.080		0.040		-3	
		1.080		0.040		-3	
Distearyl-methyl-amin....	37	2.8	1.095	0.0475	0.048	-0.5	0.90

⁹⁾ M. Trautz u. W. Moschel, Ztschr. anorgan. Chem. 155, 13 [1926]; G. Briegleb, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 205 [1930]; H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. 158, 45 [1932].

Tabelle 3.
Viscositäts-Messungen an aliphatischen Aminen in Tetrachlorkohlenstoff¹⁰⁾.

	Kettengliederzahl n	Konzentrat. in %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Dimyristylamin	29	2.38	1.078	0.046	0.0435	+2.5	0.87
Dicetylamin	33	2.076	1.076	0.051	0.0495	+1.5	0.86
Myristyl-dimethyl-amin	16	2.8	1.050	0.025	0.024	+1	0.83
			2.828	1.053	0.026	+2	0.84
Cetyl-dimethyl-amin	18	3.134	1.066	0.0295	0.027	+2.5	0.86
			3.082	1.063	0.0285	+1.5	0.81
Stearyl-dimethyl-amin	20	2.186	1.051	0.0325	0.030	+2.5	0.86
Dimyristyl-methyl-amin	29	2.8	1.086	0.043	0.0435	-0.5	0.86
Dicetyl-methyl-amin	33	2.8	1.100	0.050	0.0495	+0.5	0.89
Distearyl-methyl-amin	37	2.8	1.116	0.058	0.0555	+2.5	0.87

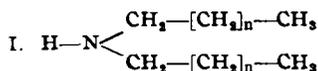
Von einigen Aminen wurden auch Viscositäts-Messungen in Chloroform ausgeführt. Wie die folgende Tabelle 4 zeigt, ist dort die gefundene spez. Viscosität etwas höher als die berechnete.

Tabelle 4.
Viscositäts-Messungen an aliphatischen Aminen in Chloroform¹¹⁾.

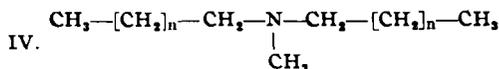
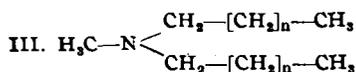
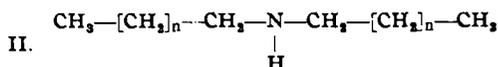
	Kettengliederzahl n	Konzentrat. in %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Dimyristyl-methyl-amin	29	2.8	1.096	0.048	0.0435	+4.5	0.90
Dicetyl-methyl-amin	33	2.8	1.1095	0.055	0.0495	+5.5	0.93
Distearyl-methyl-amin	37	2.8	1.126	0.063	0.0555	+7.5	0.91

Aus den Viscositäts-Messungen geht hervor, daß auch die Moleküle der Amine in Lösung langgestreckte Form haben. Ein sekundäres Amin, wie z. B. das Dicetylamin, oder ein tertiäres, wie das Dicetyl-methyl-amin, ist danach nicht nach Formel I resp. III zu schreiben, sondern die richtige Schreibweise für diese Verbindungen geben die Formeln II und IV wieder.

Nicht:



Sondern:



¹⁰⁾ Die primären Amine wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff nicht gemessen.

¹¹⁾ Vergl. Anm. 5.

Tabelle 5.

Viscositäts-Messungen an tertiären Aminen in Benzol; zum Vergleich Viscositäts-Messungen an Glycerin-estern in Benzol¹⁸⁾.

	n	$\eta_{sp}^{60^\circ}$		$\eta_{sp}(1.4\%)$ bei 20°		Differenz .10 ³		n	$\eta_{sp}(1.4\%)$ bei 20°		Differenz .10 ³
		$\eta_{sp}^{20^\circ}$	gef.	ber.	gef.				ber.		
Trimyristylamin	29	0.96	0.039	0.038	+1	Glycerin-trilaurinat	29	0.0416	0.0377	+3.9	} +4.6
								0.0429		+5.2	
Tricetylamin	33	0.95	0.0465	0.043	+3.5	Glycerin-trimyristinat	33	0.0455	0.0429	+2.6	} +3.4
			0.047		+4			0.0470		+4.1	
Tristearylamin	37	0.94	0.0515	0.048	+3.5	Glycerin-tripalmitat	37	0.0500	0.0481	+1.9	} +2.2
			0.053		+5			0.0505		+2.4	
in Tetrachlorkohlenstoff:											
Trimyristylamin	29	0.86	0.051	0.0435	+7.5	Glycerin-trilaurinat	29	0.0475		+4.0	} +4.2
								0.0485	0.0435	+5.0	
								0.0470		+3.5	
Tricetylamin	33	0.84	0.056	0.0495	+6.5	Glycerin-trimyristinat	33	0.0530	0.0495	+3.5	} +4.0
								0.0540		+4.5	
Tristearylamin	37	0.86	0.063	0.0555	+7.5	Glycerin-tripalmitat	37	0.0587	0.0555	+3.2	} +3.6
								0.0594		+3.9	

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an aliphatischen Aminen in Eisessig.

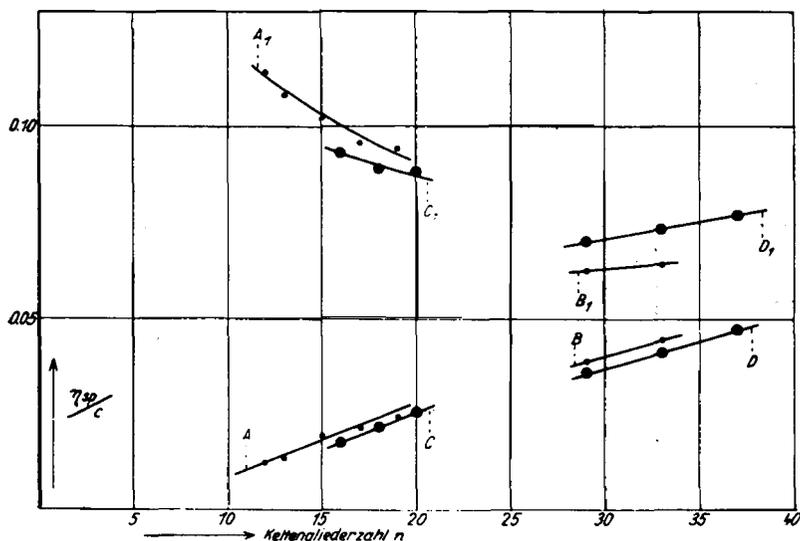
	Kettengliederzahl n	Konz. in %	η_r	$\eta_{sp}(1.4\%)$ bei 20°		Differenz .10 ³	$\eta_{sp}^{40^\circ}$ $\eta_{sp}^{20^\circ}$	$\eta_{sp}^{60^\circ}$ $\eta_{sp}^{20^\circ}$
				gef.	ber.			
Undecenylamin	12	2.826	1.230	0.114	0.009	105	0.855	0.78
Dodecylamin (Lauryl)	13	3.014	1.233	0.108	0.010	98	0.855	0.78
Tetradecylamin (Myristyl)	15	2.83	1.206	0.102	0.0115	90.5	0.87	0.78
Hexadecylamin (Cetyl)	17	2.814	1.192	0.0955	0.013	82.5	0.86	0.80
Octadecylamin (Stearyl)	19	2.614	1.175	0.094	0.0145	79.5	0.88	0.805
Dimyristylamin	29	2.08	1.093	0.0625	0.022	40.5	—	0.81
Dicetylamin	33	1.776	1.081	0.064	0.025	39	—	0.80
Myristyl-dimethylamin	16	2.8	1.187	0.0935	0.012	81.5	0.88	0.78
			1.1835	0.092		80	0.87	0.77
Cetyl-dimethylamin	18	2.8	1.1785	0.089	0.0135	75.5	0.88	0.79
Stearyl-dimethylamin	20	2.8	1.1755	0.088	0.015	73	0.85	0.795
			1.176	0.088		73		0.795
Dimyristyl-methylamin	29	2.8	1.140	0.070	0.022	48	0.89	0.81
Dicetyl-methylamin	33	2.8	1.147	0.0735	0.025	48.5	0.91	0.83
Distearyl-methylamin	37	2.8	1.154	0.077	0.028	49	0.91	0.82
Trimyristylamin	29	1.4	1.061	0.061	0.022	39	0.90	0.805
Tricetylamin	33	1.4	1.063	0.063	0.025	38	0.93	0.81

¹⁸⁾ Die zum Vergleich herangezogenen Viscositäts-Messungen an Glycerin-estern sind der Arbeit von H. Staudinger u. H. Schwalenstöcker, B. 68, 747 [1935], entnommen.

III. Aliphatische langkettige Amine in heteropolaren Lösungsmitteln.

Während bei Aminen in homöopolaren Lösungsmitteln die Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge einfach sind, werden diese gänzlich unübersichtlich, wenn man sie in heteropolaren Lösungsmitteln, wie z. B. in Eisessig, löst. Wie die Tabelle 6 zeigt, ist dort in allen Fällen die gefundene Viscosität in 1.4-proz. Lösung weit größer als die berechnete. Der γ -Wert für eine CH_2 -Gruppe in Eisessig¹⁴⁾ ist dabei 0.75×10^{-3} .

Ordnet man die verschiedenen Amine nach steigender Kettenlänge an, so ergibt sich, daß vor allem die primären Amine in Eisessiglösung eine um so höhere spez. Viscosität aufweisen, je kürzere Ketten sie haben. Die Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge sind also hier in manchen Fällen gerade umgekehrt wie in homöopolaren Lösungsmitteln. Dies zeigt folgende graphische Darstellung.



- Kurve A: Primäre Amine in Benzol (Tabelle 2, 1. Abschnitt)
- Kurve A₁: Primäre Amine in Eisessig (Tabelle 6, 1. Abschnitt)
- Kurve B: Sekundäre Amine in Benzol (Tabelle 2, 2. Abschnitt)
- Kurve B₁: Sekundäre Amine in Eisessig (Tabelle 6, 2. Abschnitt)
- Kurve C: Tertiäre Amine in Benzol (Tabelle 2, 3. Abschnitt)
- Kurve C₁: Tertiäre Amine in Eisessig (Tabelle 6, 3. Abschnitt)
- Kurve D: Tertiäre Amine in Benzol (Tabelle 2, 4. Abschnitt)
- Kurve D₁: Tertiäre Amine in Eisessig (Tabelle 6, 4. Abschnitt)

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Viscosität dieser Amine in heteropolaren Lösungsmitteln, in denen sie als Salze vorliegen, nur untergeordnet durch die Kettenlänge der Kohlenstoffreste bedingt ist, und daß sie hauptsächlich von der Ionisation herrührt. Der hohe Viscositätswert kann sowohl von einer starken Ionen-Solvatation herrühren als auch von einer Schwarmbildung zwischen den Faden-Ionen. Wenn die Schwarmbildung zwischen

¹⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Frey, Freiburg.

den Faden-Ionen die Ursache für die hohe Viscosität dieser Lösungen ist, so müßte, wie bei den Lösungen von poly-acrylsaurem Natrium, diese durch Zusatz von niedermolekularen Elektrolyten unterbunden werden. Wir hofften dies durch Zusatz von Natriumacetat oder Salpetersäure zur Eisessig-Lösung zu erreichen, ähnlich wie dies bei den Lösungen von poly-acrylsaurem Natrium durch Elektrolyt-Zusatz der Fall ist¹⁵⁾. Jedoch ist die Viscosität von zwei primären Aminen nach Zusatz von Elektrolyten annähernd gleich wie vorher (Tabelle 7). Eine Micell-Bildung, ähnlich wie bei den Seifen-Lösungen, kann die hohe spez. Viscosität der Eisessig-Lösungen nicht verursachen; das läßt sich dadurch nachweisen, daß die Temperatur-Abhängigkeit ungefähr dieselbe ist wie in einer Tetra-chlorkohlenstoff-Lösung. Bei einer Seifen-Lösung ist bekanntlich die Temperatur-Abhängigkeit außerordentlich stark, da beim Erwärmen die lockeren Micellen zerstört werden¹⁶⁾. Eine ausreichende Erklärung für die hohe spez. Viscosität dieser Eisessig-Lösungen läßt sich heute noch nicht geben.

Tabelle 7.

Viscositäts-Messungen an primären aliphatischen Aminen in Eisessig mit Elektrolyt-Zusätzen.

		η_{sp} (1.4%) bei 20°	η_{sp} 60° η_{sp} 20°
Laurylamin	{ in Eisessig	0.108	0.78
	{ in Eisessig + 6% Na-Acetat	0.112	0.69
	{ in Eisessig + 5% HNO ₃	0.089	0.82
	{ in Benzol	0.0133	0.99
Myristylamin ..	{ in Eisessig	0.102	0.78
	{ in Eisessig + 6% Na-Acetat	0.101	0.70
	{ in Eisessig + 5% HNO ₃	0.083	0.84
	{ in Benzol	0.0194	0.95

IV. Vergleich der Schmelzpunkte von Aminen und Nitrilen mit denen von Paraffinen, Alkoholen und Fettsäuren.

Die vorstehenden Untersuchungen führten zu dem gleichen Ergebnis wie die an Kohlenwasserstoffen und Estern, nämlich daß diese langkettigen Verbindungen in Lösung in Form von Faden-Molekülen vorliegen, die eine möglichst langgestreckte Form haben. Aus diesen langgestreckten Faden-Molekülen baut sich auch der Krystall auf, und Schmelzpunkt und Löslichkeit der festen Substanzen hängen ganz wesentlich von der Länge der Ketten ab. Es ist darum von Interesse, die Schmelzpunkte der verschiedenen Produkte mit denen der Kohlenwasserstoffe zu vergleichen. Aus der Tabelle 8 ersieht man, daß die Nitrile nur wenig höher schmelzen als die Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kettenglieder-Zahl; die Schmelzpunkte differieren etwa um 9°. Die primären Amine haben denselben Schmelzpunkt wie die primären Alkohole und schmelzen um

¹⁵⁾ vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag Springer, Berlin 1932), S. 334, 349.

¹⁶⁾ l. c. S. 86.

20—30° höher als die gleichkettigen Kohlenwasserstoffe. Im festen Zustand sind also die Moleküle der Alkohole wie der Amine unter sich noch koordinativ gebunden, aber die koordinativen Bindungen sind in beiden Verbindungsgruppen so schwach, daß in verdünnter Lösung die koordinativen Moleküle in einfache zerfallen¹⁷⁾.

Einen viel höheren Schmelzpunkt zeigen die Fettsäuren, da bei ihnen die koordinativen Moleküle sehr viel beständiger sind und auch beim Schmelzen nicht zerfallen. Der Schmelzpunkt der Fettsäure ist um etwa 8—10° tiefer als derjenige des Kohlenwasserstoffs mit der gleichen Kettenlänge wie die koordinativen Säure-Moleküle; vgl. Reihe 6 und 7 der Tabelle 8.

Tabelle 8.

Schmelzpunkte von normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Nitrilen, primären Aminen, primären Alkoholen und Fettsäuren gleicher Kettenlängen.

	n	Schmp.	n	Schmp.	n	Schmp.	n	Schmp.
1) Kohlenwasserstoff	13	—6°	15	+10°	17	+22.5°	19	+32°
2) Nitril	12+1	+4°	14+1	+19°	16+1	+31°	18+1	+41°
3) Primäres Amin	12+1	27-28°	14+1	37°	16+1	45—46°	18+1	54—55°
4) Primärer Alkohol . .	12+1	24°	14+1	38°	16+1	49—49.5°	18+1	59°
5) Amin: R—N $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	—	—	14+1+1	<0°	16+1+1	ca. 12°	18+1+1	ca. 25°
6) Fettsäure	(12+1) ₂	44°	(14+1) ₂	54°	(16+1) ₂	63°	(18+1) ₂	70°
7) Kohlenwasserstoff . .	26	56.6° 18)	30	65.8° 18)	34	72.8° 18)	38	78.9° 18)

n = Kettenglieder-Zahl; R = normaler Paraffinrest

Die tertiären Amine, die in der Reihe 5 angegeben sind, haben einen sehr tiefen Schmelzpunkt; dieser ist weit tiefer als der der primären Amine von gleicher Kohlenstoffzahl, aber auch tiefer wie derjenige der Kohlenwasserstoffe. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist darauf zurückzuführen, daß hier nicht eine gerade Atomkette vorhanden ist, sondern eine verzweigte. Durch die Seitengruppe wird das Krystallgitter aufgelockert und der Schmelzpunkt dadurch erniedrigt. Gleiche Erfahrungen machten wir auch bei einem Vergleich der Schmelzpunkte der sekundären Amine, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

¹⁷⁾ In einer demnächst erscheinenden Arbeit von H. Frey wird gezeigt, daß Alkohole in Benzol monomolekular gelöst sind, in Tetrachlorkohlenstoff dagegen neben den normalen Molekülen auch geringe Mengen koordinativer Moleküle bei 20° beständig sind. Bei 60° sind auch in diesem Lösungsmittel die Alkohole monomolekular gelöst. Die primären Amine, bei denen ähnliche Verhältnisse zu erwarten sind, sind leider in Tetrachlorkohlenstoff zu wenig löslich und konnten deshalb in diesem Lösungsmittel nicht untersucht werden.

¹⁸⁾ Synthetisch: St. H. Piper u. Mitarbeiter, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

¹⁹⁾ Extrapoliert aus den Schmp. von C₃₂, C₃₄ und C₃₆ nach St. H. Piper, l. c.

Tabelle 9.

Schmelzpunkte verschiedener aliphatischer Amine und Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kettenlänge.

	n	Schmp.	n	Schmp.	n	Schmp.
1) Norm. Kohlenwasserstoff	29	63.6° ²⁰⁾	33	71° ²¹⁾	37	77° ²²⁾
2) Sek. Amin: R—N—R	29	56—58.5°	33	65—66°	—	—
3) Verzweigt. Kohlenwasserstoff: $\begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	29	28.5° ²³⁾	33	35.5° ²³⁾	37	42.5° ²³⁾
4) Tertiäres Amin: R—N—R .. $\begin{array}{c} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \end{array}$	29	24—25°	33	34—35°	37	40°
5) Tertiäres Amin: R—N—R . $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \\ \\ \text{R} \end{array}$	29	33—34°	33	42—43.5°	37	54.5°

R = normaler Paraffinrest; n = Kettenglieder-Zahl

Die sekundären Amine mit zwei langen aliphatischen Resten schmelzen nur wenig tiefer als die Kohlenwasserstoffe mit gleicher Atomzahl im Molekül (vgl. Reihe 1 und 2 der Tabelle 9); der etwas tiefere Schmelzpunkt hängt damit zusammen, daß die Kette bei den Aminen infolge des N-Atoms nicht ganz den gleichen regelmäßigen Bau hat wie die der Kohlenwasserstoffe. Die methyl-substituierten tertiären Amine der Reihe 4, Tabelle 9, schmelzen wieder viel tiefer als die gleichkettigen sekundären Amine und normalen Kohlenwasserstoffe. Sie haben ungefähr den gleichen Schmelzpunkt wie die gleichkettigen Kohlenwasserstoffe, die am mittleren Kohlenstoffatom äthyl-substituiert sind. (Reihe 3 der Tabelle 9.) Die tertiären Amine mit drei langen Kohlenstoffketten im Molekül (Reihe 5) schmelzen etwas höher als die methyl-substituierten tertiären Amine, aber trotz des viel höheren Molekulargewichts weit tiefer als die gleichkettigen sekundären Amine und die normalen Kohlenwasserstoffe (vergl. Reihe 5, 1 und 2 der Tabelle 9). Auf den schmelzpunkts-erniedrigenden Einfluß der Seitenkette ist schon häufig hingewiesen worden ²⁴⁾.

Genaue Löslichkeits-Bestimmungen wurden an diesen Verbindungen nicht vorgenommen, aber die Löslichkeit der tertiären Amine mit Seitenketten der Reihe 5 der Tabelle 8 ist weit größer als die der primären Amine der Reihe 3 der Tabelle 8; ebenso sind die tertiären Amine der Reihe 4 der Tabelle 9 leichter löslich als die sekundären Amine der Reihe 2 der Tabelle 9. Der löslichkeits-erhöhende Einfluß einer Seitenkette macht sich auch hier bei diesen Verbindungen geltend.

²⁰⁾ Nach St. H. Piper u. Mitarbeiter, Biochem. Journ. **25**, 2072 [1932].

²¹⁾ Interpoliert aus den Schmpp. von Do- und Tetratriacontan nach St. H. Piper u. Mitarbeiter, l. c.

²²⁾ Extrapoliert aus den Schmpp. der KWSt nach St. H. Piper u. Mitarb., l. c.

²³⁾ Extra- bzw. interpoliert aus den Schmpp. von 16-Äthyl-hentriacontan und 18-Äthyl-pentatriacontan nach H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 710 [1935].

²⁴⁾ H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 225 [1932]; H. Staudinger u. F. Staiger, B. **68**, 709 [1935].

Beschreibung der Versuche.

a) Sekundäre Amine: R-NH-R. Dimyristyl- und Dicetylamin wurden nach dem allgemeinen Verfahren zur Darstellung sekundärer Amine von Traube und Engelhardt²⁵⁾ — aus Alkylbromiden und Natriumcyanamid — hergestellt. Die Zwischenprodukte, Dimyristyl- und Dicetyl-cyanamid, wurden mit der 5—6-fachen Menge 20-proz. H₂SO₄ während mehrerer Stunden am Rückfluß verseift, und die mit Lauge behandelten Reaktionsprodukte in ätherischer Lösung durch Schütteln mit Wasser von anorganischen Beimengungen befreit. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol.

Tabelle 10.

	Schmp.	Gefunden			Berechnet		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
Dimyristyl-amin C ₃₈ H ₅₈ N	56—58.5°	81.96	14.38	3.72	82.05	14.52	3.42
Dicetyl-amin .. C ₃₂ H ₆₇ N	65—66°	82.43	14.37	3.04	82.49	14.50	3.01

b) Tertiäre Amine: R-N(CH₃)₂: Die Alkylbromide wurden mit Dimethylamin — Molverhältnis 1:2,5 — 24 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt, die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen und mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden 2 Tage mit Natrium gekocht, um noch vorhandene restliche Beimengungen der betreffenden aliphatischen Alkohole zu beseitigen, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Alkylbromide gedient hatten. Die Alkoholate schieden sich als schleimige Niederschläge ab und konnten abfiltriert werden. Vollständige Reinigung durch Vakuum-Destillation.

Tabelle 11.

	Schmp.	Sdp.	Gefunden			Berechnet		
			% C	% H	% N	% C	% H	% N
Myristyl-dimethyl-amin C ₁₈ H ₃₃ N	bei 0° fl.	11 mm 159— 161°	79.49	14.17	6.06	79.57	14.62	5.81
Cetyl-dimethyl-amin C ₁₈ H ₃₃ N	ca. 12°	0.1 mm 137— 138°	80.49	14.43	5.33	80.21	14.60	5.20
Stearyl-dimethyl-amin C ₂₀ H ₄₃ N	ca. 25°	0.5 mm 161— 163°	80.35	14.61	4.95	80.71	14.58	4.71

c) Tertiäre Amine: R—N—R: Alkylbromid und Methylamin —

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Molverhältnis 2:3.5 — im Rohr 24 Stdn. auf 120—130° erhitzt. Reaktionsmasse in Äther aufgenommen, mit Lauge und Wasser ausgeschüttelt. Mehrmaliges Fraktionieren im Hochvakuum und zum Teil Umkrystallisieren aus Aceton.

²⁵⁾ B. 44, 3149 [1911].

Tabelle 12.

		Schmp.	Sdp.	Gefunden			Berechnet		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
Dimyristyl- methylamin	$C_{39}H_{61}N$	24—25°	0.03 mm 200— 206°	82.45	14.47	3.51	82.17	14.52	3.31
Dicetyl-methyl- amin	$C_{33}H_{49}N$	34—35°	0.02 mm 238— 244°	82.86	14.73	3.01	82.58	14.50	2.92
Distearyl- methylamin	$C_{27}H_{47}N$	40°	0.05 mm 252— 259°	83.00	14.45	2.82	82.90	14.49	2.61

d) Tertiäre Amine: $R-N-R$: Darstellungsweise nach Fridau²⁶⁾, je-
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad R$

doch wurden nicht Alkyljodide, sondern -bromide als Ausgangsmaterial verwendet. Aufbereitung wie oben; mehrmaliges Fraktionieren im Hochvakuum oder Umkrystallisieren aus Aceton.

Tabelle 13.

		Schmp.	Sdp.	Gefunden			Berechnet		
				% C	% H	% N	% C	% H	% N
Trimyristyl- amin	$C_{48}H_{87}N$	33—34°	0.1 mm 273— 278°	82.79	14.60	2.56	83.21	14.48	2.31
Tricetylamin	$C_{42}H_{79}N$	42—43.5°	0.03 mm 277— 282°	83.62	14.57	2.21	83.50	14.47	2.03
Tristearylamin	$C_{36}H_{111}N$	54.5°	—	83.94	14.50	2.02	83.73	14.46	1.81

²⁶⁾ A. 88, 25 [1852].