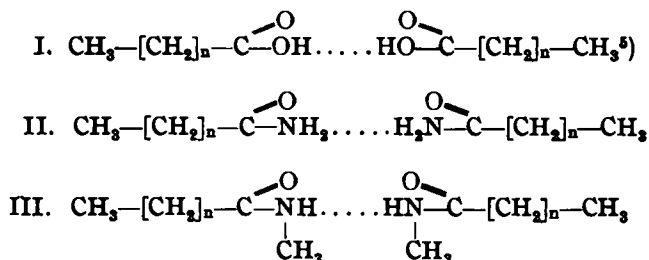


11. H. Staudinger und K. Rössler: Über hochpolymere Verbindungen, 124. Mittel. ¹⁾: Viscositäts-Messungen an Fettsäure-amiden und -aniliden.

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

A. Säure-amide.

Die aliphatischen Säure-amide haben höhere Schmelz- und Siedepunkte als die entsprechenden Säuren, und sie besitzen weiter eine im Vergleich zu den Säuren geringere Löslichkeit. Diese physikalischen Eigenschaften deuten darauf hin, daß die Krystalle dieser Säure-amide aus koordinativen Molekülen²⁾ aufgebaut sind, ähnlich wie die der Säuren. Vergl. Formel I u. II:



Man sollte erwarten, daß die koordinativen Bindungen zwischen den normalen Molekülen bei den Säure-amiden noch stärker als bei den Säuren sind, und sollte deshalb annehmen, daß in den Lösungen der Säure-amide nicht normale, sondern koordinative Moleküle gelöst sind, ähnlich wie in Lösungen der Fettsäuren. Aus Molekulargewichts-Bestimmungen nach der ebullioskopischen^{2a)} und kryoskopischen³⁾ Methode geht aber hervor, daß die Säure-amide in ganz verdünnten Lösungen in homöopolaren Lösungsmitteln als normale Moleküle gelöst sind, und nur in konzentrierteren finden sich neben normalen auch koordinative Moleküle. Nachdem bei den Säuren außer nach der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode auch durch Viscositäts-Messungen das Vorhandensein koordinativer Moleküle leicht nachgewiesen werden konnte⁴⁾, war es von Interesse, auch Säure-amide in dieser Richtung zu untersuchen, um die Widersprüche zwischen dem physikalischen Verhalten der festen Stoffe und ihrem Zustand in Lösung aufzuklären.

¹⁾ 123. Mitteilung voranstehend.

²⁾ Die Frage, ob für diese koordinative Zusammenlagerung die „Amido“- oder die tautomere „Hydroxyl“-Formel verantwortlich zu machen ist, soll hier nicht diskutiert werden.

^{2a)} E. Beckmann, Ztschr. physikal. Chem. **6**, 441, 444 [1890].

³⁾ K. Auwers, Ztschr. physikal. Chem. **12**, 711—718 [1893]; K. Auwers u. J. Pelzer, Ztschr. physikal. Chem. **23**, 449ff. [1897]; K. Auwers, Ztschr. physikal. Chem. **30**, 529ff. [1899].

⁴⁾ H. Staudinger u. E. Ochiai, Ztschr. physikal. Chem. (A) **158**, 45 [1932].

⁵⁾ Genauere Formulierungen gibt G. Briegleb, Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 223 [1930].

I) Vergleich der Schmelzpunkte von normalen Säure-amiden mit denen von anderen aliphatischen Verbindungen.

Zuerst seien einige physikalische Eigenschaften von höhermolekularen normalen Säure-amiden, die später viscosimetrisch untersucht wurden, behandelt.

Diese normalen Fettsäure-amide haben einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als die zugehörigen Säuren, wie Tabelle 1 zeigt. Der Schmelzpunkt nimmt von den primären Säure-amiden über die sekundären zu den tertiären ab. Der tiefere Schmelzpunkt der sekundären und tertiären Säure-amide kann damit zusammenhängen, daß hier Verbindungen mit verzweigten Ketten vorliegen⁶⁾; denn das koordinative Molekül der Säure-methyl-amide kann im Krystall den Bau III haben. Entsprechend sind die Säure-methylamide und vor allem die Säure-dimethylamide in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, leichter löslich als einfache Säure-amide.

Der besonders tiefe Schmelzpunkt und die leichte Löslichkeit der Säure-dimethylamide haben aber voraussichtlich noch eine weitere Ursache. Man kann annehmen, daß bei den tertiären Säure-amiden die Möglichkeit zur Bildung koordinativer Moleküle verlorengegangen ist⁷⁾ dadurch, daß die beiden Wasserstoff-Atome alkyl-substituiert sind, und daß auch in höher konzentrierten Lösungen keine koordinativen Moleküle vorliegen, gerade so wie die Ester zum Unterschied von den Säuren keine koordinativen Moleküle mehr bilden können. Allerdings schmelzen die Säure-dimethylamide etwas höher als die Säure-methylester (Reihe 5) und die normalen Paraffin-Kohlenwasserstoffe (Reihe 6) mit gleicher Kettenatom-Zahl. Der relativ hohe Schmelzpunkt der primären Säure-amide hängt also nicht nur mit der Bildung koordinativer Moleküle zusammen, sondern beruht auch auf Besonderheiten in ihrem Bau, d. h. auf dem Vorhandensein der $(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ -Gruppe.

Tabelle 1.

Schmelzpunkte von normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und Fettsäure-estern zum Vergleich mit denen von Fettsäure-amiden, -monomethylamiden und -dimethylamiden gleicher Kettenlänge.

	Laurin-	Myristin-	Palmitin-	Stearin-
1. -Säure (dimolekular)	44°	54° ⁸⁾	63° ⁸⁾	70° ⁸⁾
2. -Säure-amid	102°	103° ⁸⁾	106° ⁸⁾	109° ⁸⁾
3. -Säure-monomethylamid	—	78—79°	86°	—
4. -Säure-dimethylamid	18—20°	31—32°	41°	50.5—51.5°
5. -Säure-methylester	+5°	+19°	30.5°	38°
6. Kohlenwasserstoff	C ₁₃ H ₂₈ : -6°	C ₁₅ H ₃₂ : +10°	C ₁₇ H ₃₆ : +22.5°	C ₁₉ H ₄₀ : 32°

⁶⁾ Über den Einfluß von Verzweigungen der Moleküle auf ihre Löslichkeit s. H. Staudinger u. E. O. Leupold, *Helv. chim. Acta* 15, 224 [1932].

⁷⁾ vergl. auch A. N. Meldrum u. W. E. St. Turner, *Journ. chem. Soc. London* 97, 1615, 1809 [1910].

⁸⁾ St. H. Piper, A. Ch. Chibnall u. Mitarbeiter, *Biochem. Journ.* 25, 2072—2094 [1932].

⁹⁾ Ph. W. Robertson, *Journ. chem. Soc. London* 115, 1211—1212 [1919].

II) Viscositäts-Messungen an Säure-dimethylamiden in homöopolaren Lösungsmitteln.

Es wurden zuerst Viscositäts-Messungen an Säure-dimethylamiden vorgenommen, weil diese Produkte auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen monomolekular gelöst sind, wie die Bestimmung des Molekulargewichts des Palmitinsäure-dimethylamids nach der kryoskopischen Methode in Benzol zeigt:

0.2852 g Palmitinsäure-dimethylamid in 17.58 g Benzol: $\Delta t = 0.286^\circ$. Ber. 283.3, gef. 284 Mol.-Gew.

Tabelle 2.
Viscositäts-Messungen an Säure-dimethylamiden (2.8-proz. Lösgg.).

	Kettengliederzahl n	Lösungsmittel	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz $\cdot 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
			gef.	ber.		
Laurinsäure-dimethylamid	14	C_6H_6	0.0225	0.018	+4.5	0.91
			0.024		+6	0.835
		CCl_4	0.025	0.021	+4	0.76
			0.027		+6	0.81
Myristinsäure-dimethylamid	16	C_6H_6	0.027	0.021	+6	0.85
			0.0255		+4.5	0.90
		CCl_4	0.031	0.024	+7	0.805
Palmitinsäure-dimethylamid	18	C_6H_6	0.028	0.0235	+4.5	0.875
			0.0295		+6	0.915
		CCl_4	0.034	0.027	+7	0.85
Stearinsäure-dimethylamid	20	C_6H_6	0.032	0.026	+6	0.875
			0.0325		+6.5	0.86
		CCl_4	0.038	0.030	+8	0.855
			0.037		+7	0.85
Mittel:					+5.5; +7	

Aus den Messungen geht hervor, daß die für die gerade Kette berechnete spez. Viscosität der 1.4-proz. Lösung mit der gefundenen nicht übereinstimmt, sondern in Benzol-Lösung im Mittel um 5.5×10^{-3} , in Tetrachlorkohlenstoff um 7×10^{-3} zu hoch ist. Dabei ändert sich die Viscosität beim Erwärmen der Lösung auf 60° in normaler Weise. Es wurden schließlich noch Lösungen des Palmitinsäure-dimethylamids von verschiedener Konzentration untersucht; denn wenn die Differenzen darauf beruhen würden, daß in verdünnter Lösung doch geringe Mengen koordinativer Moleküle vorhanden wären, so müßte deren Bildung mit der Konzentrationssteigerung stark zunehmen, also die Abweichung der gefundenen und berechneten η_{sp}/c -Werte mit wachsender Konzentration immer größer werden. Dieses ist, wie Tabelle 3 zeigt, nicht der Fall; die $\eta_{sp}/c = \eta_{sp}(1.4\%)$ -Werte sind in einem großen Konzentrations-Bereich konstant, und auch die Temperatur-Abhängigkeit der Viscosität ändert sich mit steigender Konzentration nicht. Man ist daher gezwungen, der Säure-amid-Gruppe einen viscositäts-erhöhenden Einfluß zuzusprechen.

Tabelle 3.

Viscositäts-Messungen am Palmitinsäure-dimethylamid in verschiedenen Konzentrationen in Benzol.

Konzentration in %	$\eta_{sp}/c = \eta_{sp} (1.4\%)$ bei 20°		Differenz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
	gef.	ber.		
1.512	0.0295		+6	—
2.8	0.028		+4.5	0.875
2.8	0.0295	0.0235	+6	0.915
4.316	0.030		+6.5	0.90
5.666	0.0295		+6	0.90

Merkwürdigerweise ist die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Werten in Chloroform weit größer als in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff; in Chloroform beträgt das Inkrement im Durchschnitt 13.5×10^{-3} .

Tabelle 4.

Viscositäts-Messungen an Säure-dimethylamiden in Chloroform.

	Kettengliederzahl n	Konz. in %	$\eta_{sp} (1.4\%)$ bei 20°		Diff. .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
			gef.	ber.		
Laurinsäure-dimethylamid	14	2.8	0.0335	0.021	+12.5	0.895
Myristinsäure-dimethylamid	16	2.8	0.038	0.024	+14	0.895
Palmitinsäure-dimethylamid	18	2.8	0.041	0.027	+14	0.90
Stearinsäure-dimethylamid	20	2.8	0.043	0.030	+13	0.91
		2.8	0.0445		+14.5	0.91
Mittel:					+13.5	

III) Viscositäts-Messungen an Fettsäure-piperididen.

Um noch an einem weiteren Beispiel die Beziehungen zwischen Viscosität und Kettenlänge von tertiären Säure-amiden kennenzulernen, wurde eine Reihe normaler Fettsäure-piperidide untersucht. Auch Lösungen dieser Produkte in homöopolaren Lösungsmitteln enthalten nach kryoskopischen Messungen die Moleküle monomolekular gelöst¹⁰⁾. Natürlich muß man bei der Berechnung der spez. Viscosität ihrer 1.4-proz. Lösungen berücksichtigen, daß hier ein Ring als Kettenglied auftritt, nämlich der Piperidinring. Auf Grund von Messungen an Benzol- und Cyclohexan-Derivaten hat ein 6-Ring ein Inkrement von 4×10^{-3} . Da das Inkrement des Piperidinrings nicht bekannt ist¹¹⁾, haben wir bei den Berechnungen das bei 6-Ringen gefundene Inkrement benützt¹²⁾. Vergleicht man die be-

¹⁰⁾ Paternò, *Gaz. chim. Ital.* **40**, II 547 [1910].

¹¹⁾ Dieses Inkrement müßte durch Viscositäts-Messungen an tertiären Piperidin-Derivaten mit langer Seitenkette bestimmt werden.

¹²⁾ H. Staudinger u. A. Steinhofer, *A.* **517**, 54 [1934].

rechnete Viscosität einer 1,4-proz. Lösung mit der gefundenen, so ergibt sich, daß auch bei diesen tertiären Amiden die gefundene Viscosität gegenüber der berechneten um einen Betrag von etwa 6×10^{-3} größer ist, also um den gleichen Betrag wie bei den Säure-amiden. So muß man annehmen, daß es sich um ein für die Säure-amid-Gruppe charakteristisches Inkrement handelt.

Tabelle 5.

Viscositäts-Messungen an Fettsäure-piperididen in indifferenten Lösungsmitteln.

	Kettengliederzahl n	Lösungsmittel	Konz. in %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz $\cdot 10^3$	η_{sp} 60° η_{sp} 20°
					gef.	ber.		
Myristinsäure-piperidid	18	C_6H_6 CCl_4	2.868	1.066	0.032	0.0275	+4.5	0.86
			2.776	1.074	0.0375	0.031	+6.5	0.81
Palmitinsäure-piperidid	20	C_6H_6 CCl_4	1.4	1.033	0.033		+3	0.80
			2.918	1.073	0.035	0.030	+5	0.88
			4.316	1.108	0.035		+5	0.86
Stearinsäure-piperidid	22	C_6H_6 CCl_4	2.608	1.076	0.041	0.034	+7	0.81
			3.036	1.0835	0.0385	0.0325	+6	0.86
			2.466	1.076	0.043	0.037	+6	0.83
Mittel:							+5; +6.5	

IV) Viscositäts-Messungen an höhermolekularen aliphatischen Säure-amiden und -methyramiden.

Viscositäts-Messungen an höhermolekularen aliphatischen Säure-amiden und -methyramiden wurden nur in Chloroform ausgeführt; denn in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sind diese Produkte sehr wenig löslich. Bei der Berechnung ihrer spez. Viscosität wurde das aus den Messungen bei Säuredimethylamiden in Chloroform errechnete Inkrement eingesetzt. Aus der Tabelle 6 geht hervor, daß die spez. Viscosität von primären und sekundären Amiden höher ist als die theoretisch erwartete, und zwar sind die gefundenen spez. Viscositäten bei den niederen Gliedern relativ größer als bei den höheren, während bei rein homöoloparen Verbindungen gerade das Umgekehrte der

Tabelle 6.

Viscositäts-Messungen an verschiedenen Säure-amiden in Chloroform.

	Kettengliederzahl n	Konz. in %	η_r	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diff. $\cdot 10^3$	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
				gef.	ber.		
Undecylensäure-methylamid	13	2.8	1.082	0.041	0.033	+8	0.92
Myristinsäure-methylamid	16	2.8	1.0875	0.044	0.0375	+6.5	0.91
Palmitinsäure-methylamid	18	2.8	1.0915	0.046	0.0405	+5.5	0.92
Undecylensäure-amid	12	1.4	1.038	0.038	0.0315	+6.5	0.84
Laurinsäure-amid	13	1.4	1.0375	0.0375	0.033	+4.5	0.85
Myristinsäure-amid	15	1.4	1.039	0.039	0.036	+3	0.90
Stearinsäure-amid	19	0.7	1.022	0.044	0.042	+2	0.87

Fall ist¹³⁾. Diese Abweichungen können evtl. darauf beruhen, daß in geringer Menge koordinative Moleküle in der Lösung vorhanden sind, und daß bei den niederen Gliedern die Tendenz zu ihrer Bildung größer ist als bei den höheren.

V) Viscositäts-Messungen an Fettsäure-amiden in Eisessig.

In der voranstehenden Arbeit ist gezeigt worden, daß die spez. Viscosität von Eisessig-Lösungen langkettiger Amine sehr viel höher ist als sich berechnet¹⁴⁾. Sie wird also im wesentlichen durch die ionogene Gruppe im Molekül verursacht, und die Länge der Kette hat hier nur untergeordneten Einfluß. Obwohl nun die Fettsäure-amide kaum basischen Charakter besitzen, also Eisessig-Moleküle nur schwach an der ($-\text{CO}.\text{NH}_2$)-Gruppe gebunden sind, besteht in diesem Lösungsmittel keine einfache Beziehung zwischen spez. Viscosität und Kettenlänge; denn sämtliche untersuchten Säure-amide haben trotz unterschiedlicher Kettenlänge in Eisessig etwa dieselbe spez. Viscosität. Die Viscosität der aliphatischen Amine in Eisessig ist dabei größer als die der Fettsäure-amide, da erstere Verbindungen stärker basisch sind als letztere. Die Viscosität der Säure-amide ist allgemein größer als die der Säure-dimethylamide mit gleicher Kettengliederzahl (vergl. Tabelle 7).

Tabelle 7.
Viscositäts-Messungen an Säure-amiden in Eisessig.

	n	Konz. in %	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diff. .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
			gef.	ber.		
Laurinsäure-dimethylamid ..	14	2.8	0.034	0.0105	23,5	0.735
Myristinsäure-dimethylamid .	16	2.8	0.034	0.012	22	0.735
Palmitinsäure-dimethylamid .	18	2.8	0.0365	0.0135	23	0.74
Stearinsäure-dimethylamid ..	20	2.8	0.039	0.015	24	0.77
		2.8	0.0385		23.5	0.79
Undecylensäure-amid	12	1.4	0.045	0.009	36	0.735
Laurinsäure-amid	13	1.4	0.045	0.010	35	0.71
Myristinsäure-amid	15	1.4	0.046	0.011	35	0.72
Palmitinsäure-amid.....	17	1.4	0.046	0.013	33	0.75
Stearinsäure-amid	19	1.4	0.046	0.014	32	0.75

B. Säure-anilide.

I) Viscositäts-Messungen an Säure-methylaniliden.

Bei den Säure-aniliden liegen ähnliche Verhältnisse wie bei den Säure-amiden vor. Nach Molekulargewichts-Bestimmungen kommen bei den sekundären Produkten in Lösung neben den normalen Molekülen auch koordinative Moleküle vor¹⁵⁾. Die tertiären Säure-methylanilide dagegen haben keine Tendenz, koordinative Moleküle zu bilden, und lösen sich als normale

¹³⁾ vergl. H. Staudinger u. F. Staiger, B. 68, 717 [1935].

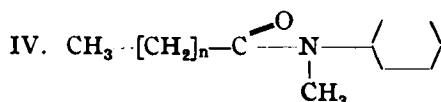
¹⁴⁾ Die meisten primären Amide lassen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in einem größeren Konzentrations-Bereich nicht untersuchen.

¹⁵⁾ K. Auwers u. J. Pelzer, Ztschr. physikal. Chem. 28, 452 [1897]; die Autoren arbeiteten in geschmolzenem Naphthalin; aus ihren Resultaten geht hervor, daß bei dieser Temperatur neben normalen auch koordinative Moleküle vorliegen.

Moleküle, wie eine Molekulargewichts-Bestimmung des Palmitinsäure-N-methylanilids auf kryoskopischem Weg in Benzol zeigt.

0.4158 g Palmitinsäure-N-methylanilid in 17.58 g Benzol: $\Delta t = 0.353^\circ$; Mol.-Gew. Ber. 345,3, gef. 335.

Es wurden deshalb zuerst Viscositäts-Messungen an diesen Produkten in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen. Bei der Berechnung der spez. Viscosität in 1,4-proz. Lösung muß dabei das Inkrement der Phenylgruppe hinzugezählt werden und zwar 4×10^{-3} für beide Lösungsmittel¹⁶⁾, denn die Säure-methylanilide haben bei einer gestreckten Form des Moleküls eine Phenylgruppe als Kettenglied:



Die Viscositäts-Messungen ergaben, daß auch hier die gefundenen Werte höher sind als die berechneten, und zwar in Benzol um 2×10^{-3} , in Tetrachlorkohlenstoff um 4.5×10^{-3} und in Chloroform um 7.5×10^{-3} .

Tabelle 8.

Viscositäts-Messungen an Fettsäure-methylaniliden in indifferenten Lösungsmitteln (2.8-proz. Lösungen).

	Kettengliederzahl n	Lösungsmittel	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Differenz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
			gef.	ber.		
Laurinsäure-methylanilid	17	C ₆ H ₆	0.028	0.026	+2	0.86
		CCl ₄	0.0345	0.0295	+5	0.81
			0.034		+4.5	0.825
Myristinsäure-methylanilid	19	C ₆ H ₆	0.031	0.0285	+2.5	0.86
		CCl ₄	0.038	0.0325	+5.5	0.84
Palmitinsäure-methylanilid	21	C ₆ H ₆	0.033	0.0315	+1.5	0.84
		CCl ₄	0.0335		+2	0.88
		CCl ₄	0.040	0.0355	+4.5	0.84
Stearinsäure-methylanilid	23	C ₆ H ₆	0.037	0.034	+3	0.88
			0.036		+2	0.86
		CCl ₄	0.0425	0.0385	+4	0.79
			0.043		+4.5	0.84
Mittel:					+2; +4.5	

Die Säure-methylanilide verhalten sich also im wesentlichen wie die Säure-dimethylamide, nur ist bei letzteren das Inkrement höher als bei ersteren. Die Inkremente für die verschiedenen Lösungsmittel für die Säureamid-Gruppe sind in folgender Tabelle 10 nochmals zusammengestellt.

¹⁶⁾ H. Staudinger u. A. Steinhöfer, A. 517, 54 [1934].

Tabelle 9.

Viscositäts-Messungen an Säure-methylaniliden in Chloroform (2.8-proz. Lösungen).

	Ketten- glieder- zahl n	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diffe- renz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
		gef.	ber.		
Laurinsäure-methylanilid	17	0.0375	0.0295	+8	0.87
Myristinsäure-methylanilid	19	0.0405	0.0325	+8	0.89
Palmitinsäure-methylanilid	21	0.042	0.0355	+6.5	0.905
Stearinsäure-methylanilid	23	0.046	0.0385	+7.5	0.89

Mittel: +7.5

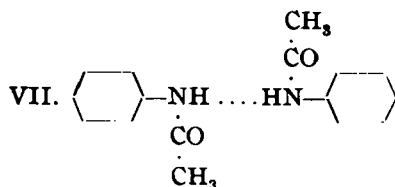
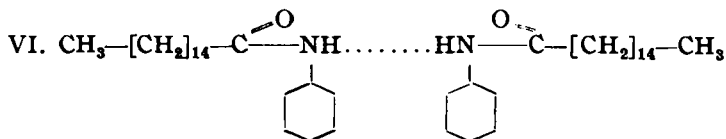
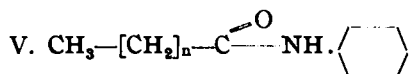
Tabelle 10.

Viscositäts-Erhöhung durch die $(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix} \diagdown)$ -Gruppe.

Lösungsmittel	bei Fettsäure- dimethylamiden	bei Fettsäure- piperididen	bei Fettsäure- methylaniliden
Benzol	5.5×10^{-3}	5×10^{-3}	2×10^{-3}
CCl_4	7×10^{-3}	6.5×10^{-3}	4.5×10^{-3}
CHCl_3	13.5×10^{-3}	—	7.5×10^{-3}

II) Bau der Fettsäure-anilide.

Bei der Annahme, daß die Moleküle in Lösung allgemein die längstmögliche Form annehmen, sollten die normalen Moleküle der Fettsäure-anilide in Lösung die Formel V haben. Bei den koordinativen Molekülen können dabei zwei Formen auftreten. Diejenigen mit langem Fettsäure-Rest, z. B. das Palmitinsäure-anilid, werden nach Formel VI konstituiert sein, also analog den koordinativen Molekülen der höheren Fettsäuren.



In diesem Falle wirkt die Phenylgruppe als Seitenkette. Bei Berechnung der spez. Viscosität ist dabei zu beachten, daß die Phenylgruppe als Seitenkette viscositäts-erhöhend wirkt, falls nur eine oder zwei Phenylgruppen in der Mitte der Kette als Seitenketten substituiert sind¹⁷⁾. Das Inkrement für eine solche seitenständige Phenylgruppe ist in Benzol 4.5×10^{-3} , in Tetrachlorkohlenstoff 7×10^{-3} . Dieses Inkrement ist zu den aus der Kettenlänge berechneten Werten hinzu zu addieren.

Ist dagegen der Fettsäure-Rest kürzer als der Phenylrest, so wird die längstmögliche Form des Moleküls nicht mehr der Formel VI entsprechen, sondern die zwei normalen Moleküle des betreffenden Fettsäure-anilids, z. B. Acetanilid, lagern sich zu einem koordinativen Molekül der Formel VII zusammen. Da in Lösungen von Säure-aniliden hauptsächlich normale Moleküle der Formel V und wenige koordinative Moleküle der Formel VI oder VII vorliegen, läßt sich nicht entscheiden, ob die Moleküle entsprechend Formel VI oder VII gebaut sind.

Für die Auffassung, daß die koordinativen Moleküle der Fettsäure-anilide in zwei Formeln entsprechend Formel VI oder VII vorkommen, spricht die Tatsache, daß die Schmelzpunkte der Anilide nicht in regelmäßiger Weise mit wachsendem Molekulargewicht ansteigen, sondern daß ein Schmelzpunkts-Minimum vorhanden ist, und zwar beim Octyl-säureanilid¹⁸⁾. Dieses kann daher rühren, daß die niederen Fettsäure-anilide entsprechend Formel VII gebaut sind, die höheren dagegen entsprechend Formel VI¹⁹⁾. Das Schmelzpunkts-Minimum würde dann bei denjenigen Aniliden eintreten, bei denen keine der beiden Formeln bevorzugt ist, denn bei diesen würde sich die eine Molekülform sehr leicht in die andere umlagern²⁰⁾.

Auch die Methyl-anilide zeigen, soweit sich nach dem bisher bekannten Versuchsmaterial beurteilen läßt, dieselben Änderungen des Schmelzpunktes wie die Anilide. Auch hier können 2 Formen der koordinativen Moleküle im Krystall vorliegen, wenn auch die koordinativen Bindungen bei diesen Produkten sehr schwach sind. Der tiefere Schmelzpunkt der Säure-methyl-anilide kann einmal auf der seitenständigen Methylgruppe in den Molekülen beruhen⁶⁾, ferner darauf, daß die koordinativen Bindungen zwischen den Einzelmolekülen schwach sind. Entsprechend dem niederen Schmelzpunkt sind die Säure-methylanilide viel leichter löslich als die analogen Anilide.

¹⁷⁾ H. Staudinger u. W. Kern, B. **66**, 373 [1933], sowie H. Staudinger u. A. Steinhofer, A. **517**, 60 [1935].

¹⁸⁾ Auf den eigentümlichen Verlauf der Schmelzpunkts-Kurve homologer Fettsäure-Anilide (Minimum bei C₈) machte Ph. W. Robertson, Journ. chem. Soc. London **115**, 1211–1212 [1919], aufmerksam.

¹⁹⁾ Die Berechtigung dieser Annahme soll durch Röntgen-Untersuchungen geprüft werden.

²⁰⁾ Es ist natürlich denkbar, daß bei Säure-aniliden, deren aliphatischer Rest von ungefähr gleicher Länge wie die Phenylgruppe ist, zwei Molekül-Formen nach VI und VII im Krystall auftreten. Bei einigen Säure-aniliden, z. B. beim Valeriansäure-anilid, sind Isomere von verschiedenem Schmelzpunkt bekannt, und es soll untersucht werden, ob die Isomerie in dieser Art gedeutet werden kann.

Tabelle 11.
Schmelzpunkte von Fettsäure-aniliden und -methylaniliden.

	Schmelzpunkt des	
	-anilids ²¹⁾	-methylanilids
Essigsäure-	112°	102—104° ²²⁾
Propionsäure-	106°	58.5° ²³⁾
<i>n</i> -Buttersäure-	96°	—
<i>n</i> -Valeriansäure-	63°	—
<i>n</i> -Hexylsäure-	92°	—
<i>n</i> -Heptylsäure	65°	—
<i>n</i> -Octylsäure-	55°	—
<i>n</i> -Nonylsäure-	57°	—
<i>n</i> -Decylsäure-	70°	—
<i>n</i> -Undecylsäure-	71°	—
Laurinsäure-	78°	15°
Myristinsäure-	84°	29—30°
Palmitinsäure-	89°	40—40.5°
Stearinsäure-	94°	48.5—49.5°

III) Viscositäts-Messungen an Säure-aniliden in homöopolaren Lösungsmitteln.

In Benzol konnten nur die höheren Säure-anilide gemessen werden, da die niederen darin zu wenig löslich sind. In der Tabelle werden nur die für das einfache Molekül berechneten Werte angegeben. Dabei wurde das Ring-Inkrement für die Phenylgruppe (4×10^{-3}) addiert und ebenso das für die Säure-anilid-Gruppe (2×10^{-3}). Die gefundene spez. Viscosität ist in allen Fällen höher als die berechnete, und zwar sind die Differenzen bei den niederen Gliedern größer als bei den höheren.

Tabelle 12.
Viscositäts-Messungen an Fettsäure-aniliden in Benzol (2.8-proz. Lösungen).

	Ketten- glieder- zahl <i>n</i>	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diffe- renz .10 ³	$\frac{\eta_{sp} 60^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
		gef.	ber. für ein- fache Form + Inkrement.		
Ölsäure-anilid	23	0.042	0.036	+6	0.805
Myristinsäure-anilid	19	0.035	0.0305	+4.5	0.82
Laurinsäure-anilid	17	0.0355	0.028	+7.5	0.80
Undecylensäure-anilid	16	0.034	0.027	+7	0.79
Nonylsäure-anilid	14	0.0305	0.024	+6.5	0.85
Heptylsäure-anilid	12	0.0295	0.0215	+8	0.73
Valeriansäure-anilid	10	0.030	0.019	+11	0.84

In Chloroform konnten auch die niederen Glieder der Reihe gemessen werden; die η_{sp} (1.4%)-Werte wurden hier berechnet für die einfache, langgestreckte Form unter Hinzurechnen des Inkrementes für die Phenylgruppe (4×10^{-3}), und für die Säure-amid-Gruppe (7.5×10^{-3}). Nach den Viscositäts-

²¹⁾ Nach Ph. W. Robertson, l. c.

²²⁾ Br. Pawlewski, B. 31, 662 [1898].

²³⁾ L. M. Norton u. A. W. Allen, B. 18, 1998 [1885].

Messungen stimmen bei den Gliedern mit langen Fettsäure-Resten die gefundenen Werte für die spez. Viscosität mit den berechneten ungefähr überein. Bei den niederen Gliedern sind bedeutende Abweichungen vorhanden; dabei sinkt die spez. Viscosität dieser Anilide bis ungefähr zum Valeriansäure-anilid ab, um dann wieder anzusteigen.

Tabelle 13.

Viscositäts-Messungen an Fettsäure-aniliden in Chloroform (2.8-proz. Lösungen).

	Ketten- glieder- zahl n	η_{sp} (1.4%) bei 20°		Diffe- renz · 10 ³	$\frac{\eta_{sp} 40^\circ}{\eta_{sp} 20^\circ}$
		gef.	ber. für ein- fache Form + Inkrement.		
Ölsäure-anilid	23	0.0475	0.046	+1.5	0.93
Palmitinsäure-anilid	21	0.045	0.043	+2	0.92
Myristinsäure-anilid	19	0.0425	0.040	+2.5	0.93
Undecylensäure-anilid	16	0.038	0.0355	+2.5	0.91
Nonylsäure-anilid	14	0.0355	0.0325	+3	0.91
Heptylsäure-anilid	12	0.0335	0.0295	+4	0.91
Valeriansäure-anilid	10	0.030	0.0265	+3.5	0.91
Buttersäure-anilid	9	0.0315	0.025	+6.5	0.845
		0.033		+8	0.86
Propionsäure-anilid	8	0.0315	0.0235	+8	0.84
Acetanilid	7	0.0365	0.022	+14.5	0.835

Um diesen Befund noch in einem anderen Lösungsmittel zu kontrollieren, wurden Viscositäts-Messungen auch in Pyridin ausgeführt; dort ist allerdings der Viscositäts-Betrag für ein Ketten-Kohlenstoffatom (1.0×10^{-3}) nur an wenigen Beispielen bisher bestimmt worden²⁴⁾; das Inkrement für die Phenylgruppe und Säure-amid-Gruppe ist in diesem Lösungsmittel unbekannt. Deshalb sehen wir von der Angabe der einzelnen Messungen ab. Das wesentliche Ergebnis dieser Messungen ist, daß auch hier die spez. Viscosität von den höheren Gliedern der Reihe nach zunächst absinkt, um bei den niedrigsten wieder anzusteigen. Die spez. Viscosität der Lösungen der Säure-anilide zeigt also einen ähnlichen Gang wie ihre Schmelzpunkte.

IV) Säure-anilide in Eisessig.

Die Viscositäts-Messungen der Säure-anilide in Eisessig, die in der Tabelle 14 angeführt sind, ergeben dasselbe Resultat wie die Viscositäts-Messungen der Säure-amide in Eisessig-Lösung: eine 1.4-proz. Lösung ist höher viscos als eine solche in homöopolaren Lösungsmitteln²⁵⁾. Wir sehen von der Angabe berechneter Werte ab, da das Inkrement der Phenylgruppe in Eisessig nicht bekannt ist. Merkwürdig ist bei diesen Messungen, daß die kurzkettigen Verbindungen höhere spez. Viscositäten haben als die langkettigen. Dies mag daran liegen, daß die kurzkettigen Säure-anilide stärker basisch sind. Auch diese Beobachtungen zeigen wieder, daß die Viscosität in einem heteropo-

²⁴⁾ vergl. H. Standinger u. F. Staiger, B. 68, 719 [1935].

²⁵⁾ Wenn die Fettsäure-anilide in Eisessig rein homöopolar gelöst wären, so müßten die $\eta_{sp}(1.4\%)$ -Werte der Lösungen sehr gering sein, da in diesem Lösungsmittel der η -Wert nur 0.75×10^{-3} beträgt; nach unveröffentlichten Versuchen von H. Frey, Freiburg/Brsg.

laren Lösungsmittel nicht so sehr durch die Kettenlänge, als vielmehr durch die ionogene Gruppe bedingt ist.

Tabelle 14.
Viscositäts-Messungen an Fettsäure-aniliden in Eisessig (2.8-proz. Lösungen).

	Ketten- glieder- zahl <i>n</i>	η_{sp} (1.4%) bei 20°		η_{sp} 40°	η_{sp} 60°
		gef. in Chloroform	gef. in Eisessig	η_{sp} 20°	η_{sp} 20°
Ölsäure-anilid	23	0.0475	0.045	0.84	0.745
Laurinsäure-anilid	17	—	0.0455	0.87	0.735
Undecylensäure-anilid ...	16	0.038	0.0445	0.82	0.72
Nonylsäure-anilid	14	0.0355	0.046	0.81	0.695
Heptylsäure-anilid	12	0.0335	0.0475	0.81	0.69
Valeriansäure-anilid	10	0.030	0.0485	0.82	0.69
Buttersäure-anilid	9	{ 0.0315 0.033	0.053	0.84	0.66
Propionsäure-anilid	8	0.0315	0.055	0.82	0.66
Acetanilid	7	0.0365	0.062	0.83	0.67

Schlußbemerkung.

Die in den beiden vorstehenden Arbeiten beschriebenen Viscositäts-Untersuchungen an aliphatischen Aminen, Amidn und Aniliden geben neue Beispiele dafür, daß das Viscositäts-Gesetz nur für homöopolare Stoffe mit Faden-Molekülen in homöopolaren Lösungsmitteln gilt. Bei Stoffen mit ionogenen Gruppen in heteropolaren Lösungsmitteln kann man nicht ohne weiteres²⁰⁾ aus der spez. Viscosität die Molekül-Länge berechnen; deshalb ist es heute auch bei Eiweißstoffen noch nicht möglich, aus der Viscosität der Lösung die Kettenlänge der Moleküle zu ermitteln.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der *N*-substituierten Säure-amide erfolgte durch Umsetzung der destillierten Säure-chloride mit ungefähr der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge des entsprechenden Amins. Dabei ließ man die trockne Lösung des Säure-chlorids in Äther zu einer ebenfalls trocknen Äther-Lösung des Amins unter Schütteln in der Kälte zutropfeln. Die nach dem Auswaschen der Äther-Lösungen erhaltenen Reaktionsprodukte wurden entweder destilliert oder mehrmals aus Lösungsmitteln, wie Petroläther oder wasser-haltigem Alkohol, umkrystallisiert.

a) Fettsäure-methylamide.

Aus Säurechlorid und Methylamin.

	Schmp.	Berechnet			Gefunden		
		% C	% H	% N	% C	% H	% N
Undecylensäure-methylamid. C ₁₂ H ₂₅ ON	48—49°	73.02	11.75	7.10	73.45	11.72	7.41
Myristinsäure-methylamid... C ₁₅ H ₃₁ ON	78 79°	74.60	12.95	5.81	74.94	12.79	5.90
Palmitinsäure-methylamid .. C ₁₇ H ₃₅ ON	86°	75.75	13.10	5.20	76.04	13.15	5.21

²⁰⁾ Über die besonderen Bedingungen, unter denen aus der Viscosität von heteropolaren hochmolekularen Verbindungen in heteropolaren Lösungsmitteln die Kettenlänge berechnet werden kann, vergl. H. Staudinger: Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose (Verlag J. Springer, Berlin 1932), S. 367, 485; ferner H. Staudinger u. E. Trommsdorff, A. 502, 201 [1933].

b) Fettsäure-dimethylamide.

Aus Säurechlorid und Dimethylamin.

	Sdp.	Schmp.	Berechnet			Gefunden		
			% C	% H	% N	% C	% H	% N
Laurinsäure- dimethylamid $C_{14}H_{29}ON$	180°/15 mm	18—20°	73.94	12.87	6.16	74.08	12.93	6.13
Myristinsäure- dimethylamid $C_{16}H_{33}ON$	210— 213°/15 mm	31—32°	75.21	13.03	5.49	75.54	12.92	5.68
Palmitinsäure- dimethylamid $C_{18}H_{37}ON$	—	41°	76.24	13.17	4.95	76.58	13.29	5.27
Stearinsäure- dimethylamid $C_{20}H_{41}ON$	—	50.5— 51.5°	77.10	13.28	4.50	77.39	13.21	4.96

c) Fettsäure-Piperidide.

Stearinsäure-piperidid aus Säurechlorid und Piperidin; Schmp. 37—38°.

 $C_{22}H_{45}ON$. Ber. C 78.54, H 12.91, N 3.99.

Gef. „ 78.77 „ 12.71, „ 3.97.

d) Fettsäure-methylanilide.

Aus Säurechlorid und (über das Nitrosamin gereinigtem) *N*-Monomethyl-anilin.

	Sdp.	Schmp.	Berechnet			Gefunden		
			% C	% H	% N	% C	% H	% N
Laurinsäure- methylanilid. $C_{18}H_{31}ON$	187°/0.2 mm	15°	78.81	10.80	4.84	79.22	10.71	5.01
Myristinsäure- methylanilid. $C_{21}H_{39}ON$	204.5— 206°/0.5 mm	29—30°	79.42	11.12	4.42	79.81	11.09	4.49
Palmitinsäure- methylanilid. $C_{23}H_{43}ON$	202— 203°/0.01 mm	40— 40.5°	79.93	11.38	4.06	80.20	11.27	4.15
Stearinsäure- methylanilid. $C_{26}H_{51}ON$	—	48.5— 49.5°	80.34	11.61	3.75	80.67	11.50	3.77