

wurde mit der Natronlauge-Füllung elektrisch neu bestimmt. Nach Beendigung des Versuches und Zugabe von Mannit wurde die nicht verbrauchte Natronlauge zurückeritriert. Die Zahlen waren von der Höhe des Laugen-Überschusses so gut wie unabhängig.

Wir fanden bei 19°: für $[B_2O_3] + 24.7_5 \pm 0.2$ kcal, für $[H_3BO_3] + 5.1_5 \pm 0.09$ kcal, für $[HBO_2]$ etwa $+ 8.0 \pm 0.2$ kcal.

Hier ist die Reihenfolge also die zu erwartende, aber die Hydratationswärmern sind bei H_3BO_3 anders als in reinem Wasser.

	Diese Arbeit		v. Stack.
	NaOH	H ₂ O	H ₂ O
$[B_2O_3] + H_2O = 2 [HBO_2]$	+ 8.7	—	+ 8.8
$[B_2O_3] + 3 H_2O = 2 [H_3BO_3]$	(+14.4)	+18.0	+18.3

Für H_3BO_3 , aq ergeben sich bei 19° $+ 10.2_5$ kcal, so daß die Dissoziationswärme -3.4 kcal beträgt. Bei der sehr kleinen Dissoziationskonstanten der Borsäure wird die Lösungswärme trotzdem von der Konzentration in weitem Maße unabhängig sein.

Zusammenfassung: Die Lösungs-, Neutralisations- und Dissoziationswärmern von B_2O_3 , H_3BO_3 und angenähert von HBO_2 werden neu bestimmt und Irrtümer in einer früheren Arbeit verbessert. Die Bildungswärmern von B_2O_3 und B_2H_6 bleiben unverändert.

Braunschweig, den 2. 4. 1937.

176. Julius v. Braun und Erich Kamp: Über einen neuen Weg zur Darstellung höhermolekularer aliphatischer Dihalogen-Verbindungen.

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. März 1937.)

Höhermolekulare aliphatische Dihalogen-Verbindungen Hlg.R.Hlg, die neuerdings namentlich für die Darstellung vielgliedriger cyclischer Verbindungen ein besonderes Interesse gewonnen haben, sind im wesentlichen auf zwei Wegen zugänglich. Die meisten bis zum Dibromid $Br[CH_2]_{20}Br$ herauf, dem höchsten bis jetzt bereiteten Glied, sind durch Synthese von langkettigen Dicarbonsäuren $CO_2H.R'.CO_2H$ und deren Reduktion zu den leicht in die Halogenide überführbaren Glykolen $HO.CH_2.R'.CH_2OH$ erhalten worden. Der Weg nimmt seinen Ausgangspunkt bei niedriger molekularen Dicarbonsäuren $CO_2H.R''.CO_2H$, die man in der beschriebenen Weise in die Bromide $Br.CH_2.R''.CH_2Br$ und dann mit Hilfe von KCN bzw. Malonester in die homologen Säuren $CO_2H.CH_2.R''.CH_2.CO_2H$ bzw. $CO_2H.[CH_2]_2.R''.[CH_2]_2.CO_2H$ verwandelt, worauf der ganze Prozeß noch ein oder mehrere Male wiederholt werden kann; oder auch man verwandelt die Säuren $CO_2H.R''.CO_2H$ in die Estersäuren $C_2H_5.O.CO.R''.CO_2H$ und gelangt durch Elektrolyse zu den homologen Gliedern mit der fast doppelten C-Zahl $CO_2H.R''.R''.CO_2H$. Beide Verfahren sind für die Gewinnung nicht allzu hoher Glieder leidlich bequem, bieten aber Schwierigkeiten, sobald man in das höher

molekulare Gebiet vorzustoßen versucht, und eine mehrfache Wiederholung der Operationen notwendig wird.

Ein von den Dicarbonsäuren ganz verschiedenes Material ist von dem einen von uns vor längerer Zeit¹⁾ zur Synthese höhermolekularer Dihalogenide herangezogen worden: es waren dies niedrig molekulare Dibromide wie $\text{Br}[\text{CH}_2]_4\text{Br}$, $\text{Br}[\text{CH}_2]_5\text{Br}$, $\text{Br}[\text{CH}_2]_6\text{Br}$, $\text{Br}[\text{CH}_2]_7\text{Br}$, die gerade kurz vorher mit Hilfe der Imidbromid-Spaltungsreaktion zugänglich geworden waren. Ihre Umformung besteht darin, daß man sie mit Phenolnatrium halbseitig zu den gebromten Äthern $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n\text{Br}$ umsetzt, mit Hilfe der Würtz-schen Reaktion die Diäther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_{2n} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gewinnt, und diese zu Dibromiden $\text{Br}[\text{CH}_2]_{2n} \cdot \text{Br}$ verseift. Die Hoffnung ging damals dahin, daß die Übertragung der Reaktion auf Bromide $\text{Br}[\text{CH}_2]_{2n} \cdot \text{Br}$ in sinn-gemäßer Weise zu Dibromiden $\text{Br}[\text{CH}_2]_{4n} \cdot \text{Br}$, nochmalige Wiederholung zu Dibromiden $\text{Br}[\text{CH}_2]_{8n} \cdot \text{Br}$ usw. führen würde.

Diese Hoffnung scheiterte an einem sehr unerwarteten Umstand: je höher man in der Reihe der Diphenyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ heraufsteigt, um so mehr nimmt der Widerstand gegen die Spaltung mit HCl , HBr oder HJ in Phenol und Dihalogenid zu. Während sich aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (ge-wonnen aus $\text{Br}[\text{CH}_2]_4\text{Br}$), $\text{Br}[\text{CH}_2]_8\text{Br}$ und $\text{J}[\text{CH}_2]_8\text{J}$ noch leidlich gut erhalten lassen, sind $\text{Br}[\text{CH}_2]_{10}\text{Br}$ und $\text{J}[\text{CH}_2]_{10}\text{J}$ aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das aus $\text{Br}[\text{CH}_2]_5\text{Br}$ gut erhältlich ist, nur sehr schwer zugänglich, und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_{12} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das ganz bequem aus $\text{Br}[\text{CH}_2]_6\text{Br}$ gewinnbar ist, läßt kaum noch eine Verseifung zu $\text{Br}[\text{CH}_2]_{12}\text{Br}$, nur in geringem Maße zu $\text{J}[\text{CH}_2]_{12}\text{J}$ zu.

Durch Untersuchungen auf dem Gebiet der Erdölkohlenwasserstoffe sahen wir uns in letzter Zeit veranlaßt, höhermolekulare Dihalogen-Verbindun-gen leichter zugänglich zu machen, und wir versuchten zuerst der eben be-tonnten Schwierigkeit dadurch Herr zu werden, daß wir statt der gebromten Phenyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n\text{Br}$ als Zwischenglieder der Synthese Alkyl-äther $\text{R}_{ae} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n\text{Br}$ anwandten: unsere Erwartung, daß dann die Spaltung der Diäther $\text{R}_{ae} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_{2n} \cdot \text{O} \cdot \text{R}_{ae}$ mit Halogenwasserstoffsäuren leichter vor sich gehen würde, erfüllte sich zwar, aber es trat eine andere Schwierigkeit auf: die Siedepunkte der Äther $\text{R}_{ae} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n\text{Br}$ liegen so nahe den Siede-punkten der unveränderten Dibromide $\text{Br}[\text{CH}_2]_n\text{Br}$ (bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ etwa 15° tiefer, bei $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ 20° höher, während sie bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ $70\text{--}90^\circ$ höher liegen), daß das Ausgangsmaterial für die Würtz'sche Reaktion nicht rein genug gefaßt werden konnte.

Schließlich fand sich eine einfache Lösung: aromatisch-aliphatische Äther, für die kürzlich Duzee und Adkins²⁾ gezeigt haben, daß sie selbst mit dem sehr aktiven Raney-Nickel am O nicht gespalten und vielfach nur im aromatischen Rest hydriert werden, vertragen, auch wenn die Äther-Gruppe sich zweimal im Molekül wiederholt, die H_2 -Einwirkung, ohne in größerem Umfang gespalten zu werden. Neben Dicyclohexyläthern, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, die dann erwartungsgemäß mit BrH leicht in Cyclohexylbromid und $\text{Br}[\text{CH}_2]_n\text{Br}$ verwandelt werden können, bilden sich nur in geringem Umfang die Mono-Äther $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{H}$ und Kohlen-wasserstoffe $\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{H}$ (dagegen nicht die gemischten Äther $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$), und wenn es auch vielleicht in dem einen oder anderen Fall nötig

¹⁾ B. 42, 4541 [1909].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 147 [1935].

sein wird, durch einen Vorversuch erst die günstigsten Druck- und Temperaturbedingungen für die Hydrierung zu ermitteln, so hat man es im ganzen wohl mit einer überraschend guten Lösung der präparativen Aufgabe zu tun.

Wir haben die Verhältnisse zunächst am 1.5-Diphenoxy-pentan untersucht, und nachdem wir die glatte Bildung des Dicyclohexyläthers $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$ und 1.5-Dibrom-pentans festgestellt hatten, uns der Dekamethylen-Reihe zugewandt, wo wir von $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{10} \cdot O \cdot C_6H_5$ aus über $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_{10} \cdot O \cdot C_6H_{11}$ glatt zu $Br[CH_2]_{10}Br$ kamen. Dieses führte weiter zu $Br[CH_2]_{10} \cdot O \cdot C_6H_5$ und dann nach Würtz zu $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{20} \cdot O \cdot C_6H_5$. Während letzteres von BrH überhaupt nicht angegriffen wurde, ließ sich $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_{20} \cdot O \cdot C_6H_{11}$ nicht weniger leicht mit BrH zu 1.20-Dibrom-eikosan umformen. Man kann wohl mit größter Wahrscheinlichkeit erwarten, daß die noch höheren Homologen sich nicht allzu verschieden verhalten werden, so daß es nur eine Materialfrage sein dürfte, mit Hilfe von nicht allzu vielen Operationen von $Br[CH_2]_{20}Br$ aus zu $Br[CH_2]_{40}Br$, vielleicht auch zu $Br[CH_2]_{80}Br$, von $Br[CH_2]_8Br$ aus zu $Br[CH_2]_{16}Br$, $Br[CH_2]_{32}Br$ usw., und von $Br[CH_2]_6Br$ aus zu $Br[CH_2]_{12}Br$, $Br[CH_2]_{24}Br$ usw. zu gelangen.

Beschreibung der Versuche.

Perhydro-1.5-diphenoxy-pentan, $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}$.

1.5-Diphenoxy-pentan vom Sdp.₁₀ 210—212° und Schmp. 48° nimmt im Rührautoklaven in Dekalin-Lösung in Gegenwart von feinverteiltem Ni³⁾ erst um 200° mit meßbarer Geschwindigkeit Wasserstoff auf. Wir arbeiteten hier sowohl, wie bei den folgenden Versuchen mit einem anfänglichen Überdruck von etwa 110 Atmosphären und ließen ungefähr $\frac{1}{4}$ mehr als die berechnete Menge Wasserstoff verschwinden. Der leicht in Äther lösliche Autoklaveninhalt blieb nach dem Abäthern als schwach gelbes, bläulich fluoreszierendes Öl zurück, das durch Destillation im Vak. leicht in 2 Teile zerlegt werden konnte: A) ein farbloses Öl vom Sdp.₁₀ 62—70° und B) ein hellgelbes, bläulich fluoreszierendes und auch beim längeren Abkühlen nicht erstarrendes vom Sdp.₁₀ 180—184°. Eine nennenswerte Zwischenfraktion tritt nicht auf.

B stellt das reine erwartete Hydrierungsprodukt dar und kann in einer Menge von 70% gefaßt werden.

0.0332 g Sbst.: 0.0922 g CO₂, 0.0352 g H₂O.

C₁₇H₃₂O₂. Ber. C 76.05, H 12.02. Gef. C 75.74, H 11.86.

$d_4^{19} = 0.9393$.

A enthält vor allem das als Lösungsmittel angewandte Dekalin, daneben aber, wie aus den für C + H nicht ganz 98% ergebenden Analysen folgt, noch O-haltige Bestandteile. Diese können unter Berücksichtigung des Siedepunktes nicht aus $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ bestehen, für das ein Sdp. von etwa 150°/10 mm zu erwarten ist, auch nicht aus $HO \cdot [CH_2]_5 \cdot OH$ (Sdp.₁₀ etwa 130°) oder aus $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot H$ (Sdp.₁₇ 111°); sie enthalten also zweifellos $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_5 \cdot H$, dessen Sdp. etwa zwischen 70 und 80°/10 mm zu erwarten

³⁾ Der Ni-Katalysator wurde uns freundlicherweise bereits in fertiger Form vom Hauptlaboratorium des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt.

ist und $C_6H_{11}\cdot OH$ (Sdp.₁₂ 50°). Die Auswertung der Analysen ergibt, daß beide Stoffe etwa 30% des angewandten Diphenoxy-pentans entsprechen, was mit der Ausbeute an hydriertem Diäther sehr gut übereinstimmt. Möglicherweise entstehen durch zweiseitige hydrierende Spaltung dieses letzteren auch ganz kleine Mengen *n*-Pentan: auf diese Möglichkeit weisen die unten im letzten Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen hin.

Während das Diphenoxy-pentan eines Erhitzens mit rauch. Bromwasserstoffsäure auf 170° bedarf, um in Phenol und 1.5-Dibrom-pentan gespalten zu werden, wird sein Hydrierungsprodukt schon in der Wasserbadkanone bei Anwendung von 2 ccm BrH auf 1 g Äther und 18-stdg. Erwärmen in ein leicht trennbares Gemisch von Cyclohexylbromid (Sdp.₁₀ 50°) und Pentamethylen-dibromid (Sdp.₁₄ 105°) verwandelt.

Perhydro-1.10-diphenoxy-decan, $C_6H_{11}\cdot O\cdot [CH_2]_{10}\cdot O\cdot C_6H_{11}$,
und 1.10-Dibrom-decan.

Das Diphenoxy-decan, das wir früher⁴⁾ genötigt waren, in etwas komplizierterer Weise aus dem ϵ -Jodamyl-phenyläther, $J[CH_2]_5\cdot O\cdot C_6H_5$, zu bereiten, kann heute viel bequemer aus dem in großer Reinheit im Handel befindlichen 1.10-Dekamethylen-glykol über die Chlor- oder Bromverbindung gewonnen werden. Sein Siedepunkt liegt bei 215—225°/0.05 mm.

Die in gleicher Weise wie bei der Pentan-Verbindung durchgeführte Hydrierung lieferte ein nach dem Abäthern flüssig bleibendes Produkt, das auch schwach fluorescierte und beim Fraktionieren in 3 Teile zerlegt wurde: A) 70—150°/10 mm, B) 120—175°/0.1 mm und C) 175—200°/0.1 mm.

C, dessen Menge nicht ganz 60% des Ausgangsmaterials betrug, und das beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei 168—170°/0.05 mm siedete, stellt das erwartete Hydrierungsprodukt dar:

0.0290 g Sbst.: 0.0831 g CO₂, 0.0319 g H₂O.

$C_{22}H_{42}O_2$. Ber. C 78.03, H 12.51. Gef. C 78.15, H 12.31.

$d_4^{17} = 0.9126$.

A besteht im wesentlichen aus Dekalin, etwas Cyclohexanol, *n*-Decan (vergl. weiter unten) und kleinen Beimengungen der Zwischenfraktion B. Was diese letztere betrifft, so ist sie sauerstoffhaltig und dürfte ihrem Wasserstoffgehalt zufolge keine nichtreduzierten aromatischen Kerne mehr enthalten. Der niedrigste, unter 10 mm bis 170° siedende Teil, scheint im wesentlichen aus dem Cyclohexyl-decyläther, $C_6H_{11}\cdot O\cdot C_{10}H_{21}$, zu bestehen, für den ein Sdp. von etwa 150°/10 mm zu erwarten ist (Ber. C 79.92, H 13.42, Gef. C 78.92, H 13.08), der höhere von 170 bis gegen 200°/10 mm siedende Teil ist kohlenstoff- und wasserstoffärmer; dem Sdp. nach konnte man in ihm den Glykolmonoäther $C_6H_{11}\cdot O\cdot [CH_2]_{10}\cdot OH$ oder den etwas verunreinigten Diäther C vermuten. Wir konnten die Frage dadurch entscheiden, daß wir das Produkt bei 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure behandelten (vergl. unten) und das Mengenverhältnis der in der üblichen Weise isolierten Bromide bestimmten. Die Menge des bei 48—50°/10 mm siedenden Cyclohexylbromids war nur um ein geringes kleiner als die Menge des bei 160—162° folgenden 1.10-Dekamethylen-bromids, so daß B im wesentlichen wohl aus dem

⁴⁾ l. c.

Diäther C besteht, und dessen hydrierende Spaltung demnach analog der des Dicyclohexyläthers des Pentamethylenglykols verläuft. Diese Spaltung scheint hier — und zwar doppelseitig — ergiebiger als in der Pentamethylen-Reihe einzusetzen, denn die Menge von B beträgt nur knapp 20%. Der Rest der Reaktionsmasse dürfte sich in A in Form von Cyclohexanol und *n*-Decan befinden. Die Umwandlung des hydrierten Diäthers in das 1.10-Dibrom-decan gelingt ähnlich leicht wie in der 5-Kohlenstoff-Reihe und ist nach eintägigem Erwärmen mit BrH in der Wasserbadkanone beendet. Das dabei isolierte Dibromid ist rein und schmilzt nach Abtrennung des Cyclohexylbromids scharf bei 28°.

1.20-Diphenoxy-eikosan, $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{20} \cdot OC_6H_5$, und
1.20-Dibrom-eikosan.

Zur Umwandlung des Dibrom-decans in den 10-Bromdecyl-phenyl-äther, $Br[CH_2]_{10} \cdot O \cdot C_6H_5$, verfahren wir so, daß wir, um die Menge des Diphenoxy-decans möglichst klein werden zu lassen, auf 1 Mol. C_6H_5ONa $1\frac{1}{2}$ Mol $Br[CH_2]_{10}Br$ anwandten. Nachdem die in alkoholischer Lösung vorgenommene Umsetzung beendet war, wurde Wasser zugesetzt, die voluminöse Abscheidung in Äther aufgenommen und der Äther-Inhalt nach dem Trocknen über $CaCl_2$ fraktioniert. Unter 10 mm ging von 70—180°, dann schnell steigend bis 200°, eine im wesentlichen aus Dibrom-decan bestehende Fraktion (rund 50% des angewandten Dibromids) über, bis 230° folgte in einer Menge von 30% ein farbloses, beim Erkalten langsam erstarrendes Öl (A) und dann bis 240° ein schwach bromhaltiger Nachlauf, der schnell fest wurde, um 70° schmolz und im wesentlichen aus dem Diphenyläther bestand. A enthielt neben dem gesuchten gebromten Äther noch Dibromid und Diäther, die sich gegenseitig die Waage halten, so daß die Zusammensetzung von der des gebromten Äthers nicht allzu verschieden ist ($C_{16}H_{25}OBr$. Ber. Br 25.52, Gef. Br 27.14). Der Schmp. liegt um 30°, ist aber unscharf und fällt bei den einzelnen Versuchen etwas verschieden aus. Für die weitere Verarbeitung ist eine vollständige Reinigung nicht notwendig; es genügt, durch nochmalige Destillation etwa den fünften Teil als niedrigst siedenden, an Dibromid reichen Vorlauf wegzunehmen.

Setzt man dann mit etwas überschüssigem Natrium (als Draht) in Äther um, so erfolgt die Würtzsche Synthese in sehr energischer Weise. Sobald das Umsetzungsprodukt halogenfrei ist, destilliert man den Äther ab, setzt Alkohol zu, erhitzt, ohne die abgeschiedene feste Masse in Lösung zu bringen, zum Sieden, läßt erkalten und saugt ab. Aus dem Filtrat destilliert man den Alkohol zum großen Teil ab, setzt Wasser zu, äthert das Abgeschiedene aus und fraktioniert, wobei das meiste bei 160—200°/10 mm übergeht (A). Der Rückstand, der beim Erkalten fest wird, wird mit dem in Alkohol unlöslichen Teil vereinigt und gut mit Wasser ausgewaschen (B).

A besteht hauptsächlich aus dem in bekannter Weise durch Disproportionierung der Radikale $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{10}$ gebildeten Gemisch von $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{10} \cdot H$ und $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_8 \cdot CH:CH_2$ ⁵⁾. Es geht beim nochmaligen Rektifizieren im wesentlichen bei 175—185°/10 mm über ($C_{16}H_{24}O$. Ber. C 82.69, H 10.42.

⁵⁾ vergl. J. v. Braun, B. **42**, 4541 [1909].

$C_{16}H_{26}O$. Ber. C 81.98, H 11.19. Gef. C 82.00, H 10.97) und stellt eine farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit dar. B enthält außer dem Eikosan-Diäther noch das im Ausgangsmaterial enthaltene Diphenoxy-decan. Beide Stoffe sind durch Destillation leicht zu trennen: unter 0.1 mm verflüchtigt sich von 190° bis gegen 230° die fast reine Decan-Verbindung, dann steigt die Temperatur schnell, und zwischen 250 und 260° destilliert der farblose, in der Vorlage sofort erstarrende und analysenreine Eikosanäther $C_6H_5 \cdot O \cdot [CH_2]_{20} \cdot O \cdot C_6H_5$. Ausb. 50%.

0.0290 g Sbst.: 0.0873 g CO_2 , 0.0288 g H_2O .

$C_{32}H_{50}O_2$. Ber. C 82.33, H 10.80. Gef. C 82.10, H 11.11.

Das Diphenoxy-eikosan schmilzt bei 92—93°, ist in heißem Alkohol sehr schwer, in kaltem fast unlöslich und wird von konz. BrH auch bei 180° nicht merklich in Phenol und Dibrom-eikosan gespalten.

Für die Hydrierung stand uns, da die vorhin beschriebenen Versuche viel Material verschlungen hatten, keine große Menge des Diäthers mehr zur Verfügung, so daß eine Überhydrierung stattfand, und der Dicyclohexyläther noch nicht rein gefaßt wurde. Der Autoklaveneinhalt wurde in Benzol gelöst und, nach dem Vertreiben des Benzols und Tetralins im Wasserstrahlpumpenvakuum, unter 0.05 mm destilliert: dabei verflüchtigte sich bei 150—250° ein beim Erkalten fest werdendes, dann unscharf um 50° schmelzendes Öl, das, wie die Analysen und die Umsetzung mit BrH zeigten, als ein mit etwas Eikosan vermisches Gemenge von Cyclohexyl-eikosyläther, $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_{20}H$, und dem Dicyclohexyläther des Eikosylglykols, $C_6H_{11} \cdot O \cdot [CH_2]_{20} \cdot O \cdot C_6H_{11}$, aufzufassen ist ($C_{32}H_{62}O_2$. Ber. C 80.25, H 13.06. $C_{26}H_{52}O$. Ber. C 82.02, H 13.78. $C_{20}H_{42}$. Ber. C 85.01, H 14.99. Gef. C 82.02, H 13.76). Nach 24-stdg. Erhitzen auf 100° mit konz. BrH war das Rohr von einer halbfesten, in Äther ziemlich schwer löslichen Masse erfüllt, die nach üblicher Aufarbeitung beim Destillieren zunächst unter 10 mm bei 60° Cyclohexylbromid lieferte. Unter 0.2 mm folgte dann bei 140—180° eine Fraktion, deren Zusammensetzung auf ein Gemisch von Eikosylbromid und Eikosan hinwies, und aus der sich nach der Umsetzung mit Diäthylamin als säureunlöslicher Bestandteil Eikosan isolieren ließ, und bei 180 bis über 200° endlich ein höchstsiedender Teil, der fast völlig fest wurde, dem Bromgehalt nach durch Eikosylbromid verunreinigtes Dibrom-eikosan zu sein schien und nach der Umsetzung mit Phenolnatrium in der Tat die oben beschriebene, in Alkohol fast unlösliche Diphenoxy-Verbindung des Eikosans zu isolieren erlaubte.