

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

86. Jahrg. Nr. 6

S. 669 – 832

106. Friedrich L. Breusch: Die Schmelzpunkte der isomeren und homologen Reihen der *d,l*-Oxyparaffine, Ketoparaffine und *d,l*-Paraffincarbonsäuren (III. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 2. März 1953)

Die Schmelzpunkts-Reihen der in den folgenden Mitteilungen IV, V und VI beschriebenen reinen isomeren *n-d,l*-Oxyparaffine, Ketoparaffine und *d,l*-Paraffincarbonsäuren mit Kettenlängen von 14 bis 23 C-Atomen werden graphisch dargestellt. Alle möglichen Isomeren einer Reihe ordnen sich ausnahmslos in regelmäßigen oder alternierenden Kurven an, die in allen Isomeren-Reihen analog verlaufen, und so Voraussagen über die Schmelzpunkte von noch unbekanntem Paraffin-Derivaten erlauben. In einigen homologen Reihen der Oxyparaffine tritt ein bisher unbekannter treppenförmiger Verlauf der Schmelzpunkte auf.

Während über den Schmelzpunktsverlauf in homologen Reihen ein großes Material bekannt ist^{1,2,3,4}), sind unsere Kenntnisse über den Schmelzpunktsverlauf in vollständigen isomeren Reihen, bei denen die Stellung eines

* I. Gruppe von Mitteilungen: a) F. L. Breusch u. H. Keskin, Synthese der α,γ -Diketo-fettsäuren, *Enzymologia* [Den Haag] **11**, 356 [1945]; b) R. Tulus, Über α,β -ungesättigte Fettsäuren, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **9**, 105 [1944]; c) F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Di-[para-dimethylamino-phenyl]-ureids of fatty acids, *Arch. Biochemistry* **11**, 489 [1946]; d) F. L. Breusch u. R. Tulus, Synthese der α,β -Dioxy-fettsäuren, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **12**, 289 [1948]; e) F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Synthese der γ,ζ -Diketo-fettsäuren, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **13**, 51 [1948]; f) F. L. Breusch u. H. Keskin, Synthese der Oxy- und Ketofettsäuren, *Arch. Biochemistry* **18**, 305 [1948]; g) F. L. Breusch u. F. Baykut, Synthese von 2-Keto-4-hydroxy-paraffinen, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **16**, 1 [1951]; h) F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Oberflächenspannungen von homologen Reihen substituierter Fettsäuren, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **286**, 159 [1950]; i) F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Synthese der 2- und 3-methylierten 3-Oxy-fettsäuren, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **286**, 174 [1950]; k) F. L. Breusch u. S. Hersek, Hämolyse durch Kationenseifen, Reihe der N-Alkyl-piperidine und N-Alkyl-pyridiniumsalze, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **291**, 1 [1952]; l) F. L. Breusch u. F. Baykut, Synthese der N-Alkyl-N-methyl-aniline, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **16**, 1 [1951]; m) H. Keskin, Synthese der Reihe der 1-Alkyl-cyclohexanole und der 6-Ketofettsäuren, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul A* **17**, 344 [1952]; F. L. Breusch u. S. Ulugay, Die Reihe der α -Alkyl-glycerine, *Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul* 1953, im Druck.

II. Mitteil.: Zusammenfassung, F. L. Breusch, Neue Fettsäuren und Fette, *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Springer-Verlag **1**, 567 [1950].

¹) A. W. Ralston, *Fatty acids and their derivatives*, John Wiley & Sons, Inc. New York [1948]. ²) K. S. Markley, *Fatty acids*, Interscience Publishers, Inc. New York [1947].

³) A. E. Bailey, *Melting and solidification of fats*, Interscience Publishers, Inc. New York [1950].

⁴) F. L. Breusch, *Fortschritte der Chemischen Forschung*, Springer-Verlag, Heidelberg **1**, 567 [1950].

Substituenten an einer Paraffinkette bestimmter Länge systematisch variiert wird, nur lückenhaft.

Bekannt sind einige Glieder der Reihe der durch Carboxyl substituierten Paraffine mit 16 und 17 C-Atomen^{5, 6}), einige Glieder der Reihen der Oxyparaffine mit 16 und 18 C-Atomen^{8, 9, 10}) und einige Glieder aus der Reihe der Ketoparaffine mit 17 und 18 C-Atomen^{7, 8}); bekannt sind ferner die Methyl-Derivate des Paraffins mit 18 C-Atomen¹¹), die größtenteils flüssig sind, und die Anfänge der isomeren Reihen der Methyl-Derivate der Paraffine mit 33, 34 und 35 C-Atomen¹²).

In dieser Mitteilung werden die Schmelzpunktskurven folgender isomeren und homologen Reihen beschrieben:

- a) der *d,l*-Oxyparaffine (*d,l*-Dialkyl-carbinole) mit 14 bis 23 C-Atomen (Diagramm 1-5),
- b) der Ketoparaffine (Dialkyl-ketone) mit 15 bis 22 C-Atomen (Diagramm 6-8) und
- c) der *d,l*-Paraffincarbonsäuren (*d,l*-Dialkyl-essigsäuren) der Paraffin-Kettenlänge 18 bis 22 (Diagramm 9 und 10).

Die Reindarstellung dieser Stoffe ist in den nachfolgenden drei Mitteilungen IV, V und VI beschrieben.

Die Schmelzpunktskurven der racemischen Gemische der isomeren Reihen der geradzahligen Oxyparaffine (Diagramm 1) und der Paraffincarbonsäuren mit geradzahliger Paraffinkette (Diagramm 9) zeigen ähnlichen Verlauf. Ebenso ähneln sich die Reihen der ungeradzahligen Oxyparaffine (Diagramm 2) und der Paraffincarbonsäuren mit ungeradzahliger Paraffinkette (Diagramm 10). Vom 1-Oxy-paraffin, dem normalen Alkylcarbinol bzw. von den Paraffin-carbonsäuren-(1), die den höchsten Schmelzpunkt in jeder isomeren Reihe zeigen, sinkt der Schmelzpunkt bei den 2-substituierten Paraffinen, noch mehr bei den 3-substituierten. Bei Annäherung des Substituenten an das Symmetriezentrum der Paraffinkette steigt der Schmelzpunkt wieder (Diagramme 1, 6 und 9). Bei den Derivaten der ungeradzahligen Paraffine (Diagramme 2, 7 und 10), die ein symmetrisch substituiertes C-Atom besitzen, hat diese optisch inaktive symmetrische Verbindung einen gegenüber den übrigen Gliedern der zugehörigen isomeren Reihe jeweils besonders erhöhten Schmelzpunkt.

Die isomeren Reihen der Ketoparaffine zeigen einen etwas anderen Verlauf. Hier schmelzen die 1-Oxo-paraffine, die normalen Fettaldehyde am

⁵) C. M. Greer u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2540 [1930].

⁶) W. M. Stanley, M. S. Jay u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1261 [1929].

⁷) J. W. Oldham u. A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. [London] **1939**, 201.

⁸) F. Asinger u. H. Eckold, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 579 [1934].

⁹) R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] **103**, 1936, 1952 [1913].

¹⁰) E. E. Dreger, G. H. Keim, G. D. Miles, L. Shedlovsky u. J. Ross, Ind. Engng. Chem. **36**, 610 [1944].

¹¹) J. S. Sörensen u. J. Mehlum, Acta Chim. Scand. **2**, 140 [1948].

¹²) S. Ställberg-Stenhagen u. E. Stenhagen, Journ. biol. Chemistry **173**, 383 [1948].

niedrigsten, und erst bei den 3-Keto-paraffinen wird das Schmelzpunktmaximum erreicht. Dann sinkt in der isomeren Reihe (Diagramme 6 und 7) der Schmelzpunkt ab. Bei Annäherung an symmetrie-nahe Ketoparaffine verhalten sich die Kurven wie die der isomeren Reihen der Oxyparaffine und Paraffincarbonsäuren.

Man könnte vermuten, daß die starke Schmelzpunkterhöhung gegenüber den anderen Gliedern ihrer isomeren Reihe bei den vollsymmetrischen Dialkyl-carbinolen (Dioctyl-carbinol, Dinonyl-carbinol usw., Diagramm 2) und bei den Paraffincarbonsäuren (Dioctyl-essigsäure, Dinonyl-essigsäure, Diagramm 10) darauf zurückzuführen ist, daß sie keine Gemische von Racematen sind, wie alle anderen Dialkyl-carbinole und Paraffincarbonsäuren. Eine wesentliche Rolle kann das aber nicht spielen, da die isomeren Reihen der optisch inaktiven Ketoparaffine den gleichen Symmetrieeffekt zeigen (Diagramm 7). Die bisher bekannten Beispiele, bei denen dieselben Oxyparaffine sowohl in optisch aktiver Form, als auch in racemischer Form bekannt sind^{9,13)}, gestatten keine Entscheidung, da in beiden Fällen die Gemische der Racemate nicht rein waren, und um 8–10° zu tief schmolzen.

Vielleicht ist die Schmelzpunkts-Erhöhung bei den symmetrischen Dialkyl-carbinolen, Dialkyl-ketonen und Dialkyl-essigsäuren darauf zurückzuführen, daß ein symmetrisches Molekül eine dichtere Kristallpackung hat, so daß zum Schmelzen eine höhere Energiezufuhr nötig wird. Klarheit könnten hier Dichte-Bestimmungen der Kristalle bringen. Das ist vorläufig nicht möglich, da es Mikro-Dichtebestimmungsmethoden an wenigen Milligrammen von Kristallen mit Genauigkeiten bis zur vierten Dezimale noch nicht gibt.

Es hat sich bisher gezeigt und wird durch die vorliegenden Arbeiten weiter bestätigt, daß sich alle möglichen Isomeren einer isomeren Reihe (Diagramme 1, 2, 6, 7, 9 und 10) und alle Homologen einer homologen Reihe (Diagramme 3, 4, 5 und 8) in regelmäßigen Kurven oder regelmäßig alternierenden Linien aneinanderreihen, jedenfalls in definierbaren Linien, die sich von einer Isomeren-Reihe zur anderen oder von einer Homologen-Reihe zur anderen gesetzmäßig analog verändern. So läßt sich umgekehrt die Reinheit einer Verbindung daraus ableiten, ob sie sich mit ihrem Schmelzpunkt (und wahrscheinlich auch mit allen anderen physikalischen Eigenschaften) in die Linien eines Diagramms einfügt.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind im folgenden die isomeren Reihen der Derivate geradzahliger Paraffine (Diagramm 1, 6 und 9) und die isomeren Reihen der Derivate der ungeradzahligen Paraffine (Diagramm 2, 7 und 10) in verschiedenen Diagrammen dargestellt; ebenso die homologen Reihen der Oxyparaffine (Diagramme 4 und 5). Alle Erläuterungen sind der besseren Verständlichkeit zuliebe bei jedem Diagramm untergebracht.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden in einem 400 ccm Wasser fassenden Glasballon mit Motor-Rührer in Glascapillaren von etwa 0.5 mm durchgeführt. Gemessen wurde mit einem bis 110° 45 cm aus dem Wasser herausragenden, in 0.2° geteilten amerikanischen Cenko-Thermometer, das mit der Lupe Ablesungen auf 0.1° zuließ. Das Thermometer wurde an einem Tag von genau 760 Torr im Laboratorium mit schmelzendem Eis, siedendem

¹³⁾ S. Stenhagen u. E. Stenhagen, Ark. Kemi, Mineralog., Geol. Ser. A 18, No. 19, 8 [1945].

Äther (absol. puriss. Merk), siedendem Aceton (puriss. Merk), siedendem Methanol (puriss. Merk) und siedendem dest. Wasser auf $1/10^0$ geeicht.

Zur Schmelzpunkts-Reinheit unserer Substanzen ist folgendes zu bemerken: Die in bisherigen Arbeiten über Einzelglieder solcher isomeren Reihen gegebenen Schmelzpunkte sind, abgesehen von Arbeiten der letzten Jahrzehnte, meist zu tief. Der Grund liegt darin, daß früher reinste höhere Alkylcarbinole und Alkylbromide, die Ausgangsprodukte dieser Synthesen, in größeren Mengen unzugänglich waren. Ein weiterer Grund liegt darin, daß Einzel-Synthesen dieser sehr schmelzpunkts-empfindlichen Substanzen Präparate ergeben können, die trotz richtiger Verbrennungswerte 10^0 und mehr zu tief schmelzen. Z. B.¹²⁾ gehören hierher alle Dialkyl-essigsäuren mit 17 und 18 C-Atomen^{5, 6)}, die nur für biologische Versuche dargestellt, aber nicht auf höchste chemische Reinheit gebracht wurden.

Man ist nach 20maliger Umkristallisation geneigt, Stoffe, die ihren Schmelzpunkt dann nicht mehr ändern und deren wahren Schmelzpunkt man nicht kennt, als rein zu betrachten. Bei höheren Paraffin-Derivaten gibt aber erst die Kenntnis einer Kette von Isomeren und Homologen, in die die Substanz sich einordnen muß, eine brauchbare Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit des Schmelzpunktes. Darum haben in der Vergangenheit Einzel-Synthesen höherer Paraffin-Derivate zu vielen Selbsttäuschungen über die Reinheit der erhaltenen Substanzen Anlaß gegeben. Unsere Diagramme sahen am Anfang auch nicht so regelmäßig aus wie am Schluß. Es wurde jede Substanz, die nach etwa 15maliger Umkristallisation und wiederholter Vakuum-Fraktionierung nicht in die regelmäßigen Linien der Diagramme paßte, neu aus nochmals besonders peinlich gereinigten Ausgangsmaterialien hergestellt. In allen Fällen gelang so die Einordnung jedes Isomeren in lückenlose Reihen. Aber auch dieses Verfahren gibt keine Garantie dafür, daß nicht ganze isomere Reihen, besonders Derivate der Paraffine mit 21 bis 23 C-Atomen, um einige Grad zu tief schmelzen, da bei hohen Paraffin-Derivaten alle Reinigungsmethoden, wie Umkristallisation und Vakuum-Fraktionierung weitgehend versagen, wenn man nicht große Substanzmengen zur Verfügung hat. Es hilft nur allerpeinlichste Reinigung aller Ausgangsmaterialien, die niedrigere Molekulargewichte haben und so leichter frei von Homologen darzustellen sind.

Wir verdanken reine Ausgangs-Materialien Hrn. Prof. H. Hopff, Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, jetzt Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich, durch Äthylen-Polymerisation hergestellte *n*-Alkyl-carbinole, die wir in jedem Fall in einer 2 m langen Vakuum-Kolonnen mit 72 theoretischen Böden nochmals bis zur Schmelzpunkts-Reinheit fraktioniert und anschließend unkristallisiert haben.

Diskussion der Ergebnisse

Den höchsten Schmelzpunkt zeigen die 1-Oxy-paraffine, die normalen *n*-Alkyl-carbinole. Die Verlegung der Hydroxyl-Gruppe an das zweite C-Atom der Paraffinkette (Methyl-alkyl-carbinole) ergibt eine Schmelzpunkts-Erniedrigung um 4 bis 6^0 . Eine Verschiebung zum dritten C-Atom ergibt eine weitere Senkung um 1 bis 2^0 . Bei Weiterverschiebung an der Paraffinkette bleibt der Schmelzpunkt annähernd konstant. Rückt die Hydroxyl-Gruppe in die Nähe des Symmetriezentrums, so erfolgt eine zuerst langsame, dann plötzlich erhebliche Schmelzpunkts-Erhöhung, die über die Schmelzpunkte der *n*-Alkyl-carbinole hinausführt.

In den isomeren Reihen der geradzahigen Oxyparaffine ist keine Oszillation festzustellen, wie sie in vielen homologen Reihen vorkommt.

Die Kurven der isomeren Reihen verlaufen analog wie in Diagramm 1 der geradzahigen Oxyparaffine. Bemerkenswert ist nur, daß die 2-Oxy-paraffine (die Methyl-alkyl-carbinole) der ungeradzahigen Reihe eine besondere Schmelzpunkts-Erniedrigung gegen-

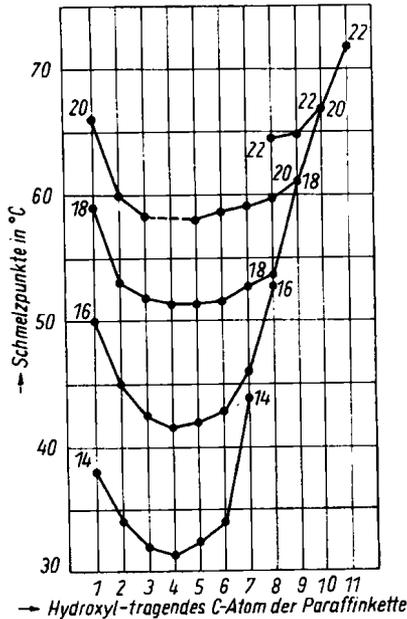


Diagramm 1. Schmelzpunkte der isomeren Reihen der geradzahligten *d,l*-Oxyparaffine mit 14, 16, 18, 20 und 22 C-Atomen (Die Zahlen an den Kurven bedeuten die jeweilige C-Zahl der beteiligten Oxyparaffine)

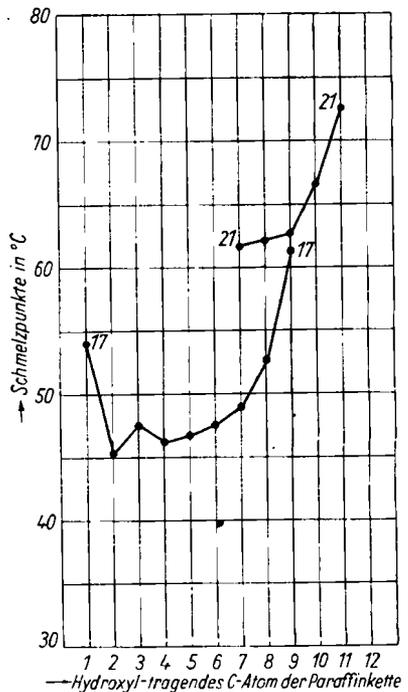
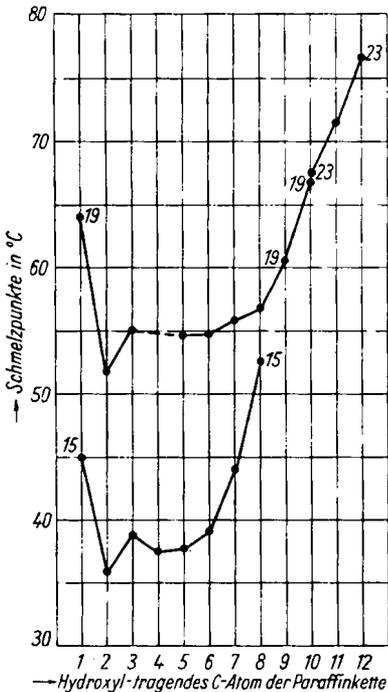


Diagramm 2. Schmelzpunkte der isomeren Reihen der ungeradzahligten *d,l*-Oxyparaffine mit 15, 19 und 23 C-Atomen (Diagramm 2a), mit 17 und 21 C-Atomen (Diagramm 2b). (Die Zahlen an den Kurven bedeuten die jeweilige C-Zahl der beteiligten Oxyparaffine)

über ihrer zugehörigen isomeren Reihe zeigen. Hier, und nur bei diesen ungeradzahligem Methyl-alkyl-carbinolen, zeigen alle isomeren Reihen Oszillation der Schmelzpunkte. Das

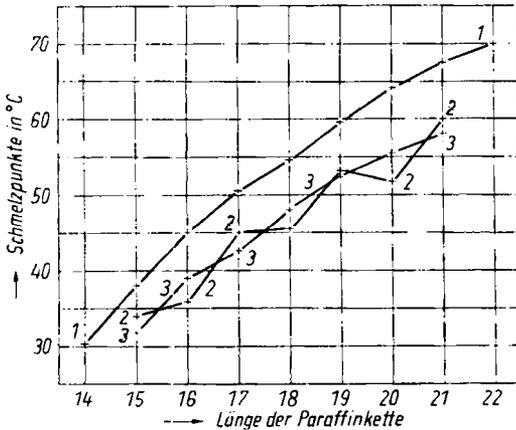


Diagramm 3. Schmelzpunkte der homologen Reihen der 1-Oxy-, der *d,l*-2-Oxy- u. der *d,l*-3-Oxy-paraffine (Die Zahlen bedeuten im Gegensatz zu den Diagrammen 1 und 2 der isomeren Reihen, die Stellung der Hydroxyl-Gruppen im Paraffin. Die Linien verbinden, wie in allen homologen Reihen, Substanzen gleicher Konstitution, aber verschiedener Paraffin-Kettenlänge)

Während die homologen Reihen der 1-Oxy-paraffine (der normalen Fettalkohole) und der 3-Oxy-paraffine einen stetigen Verlauf zeigen, zeigt die Reihe der Schmelzpunkte der 2-Oxy-paraffine, der Methyl-alkyl-carbinole, alternierenden Verlauf; eine Erklärung dafür steht noch aus.

In dem folgenden Diagramm 4 sind die homologen Reihen der 6-Oxy-, 8-Oxy- und 10-Oxy-paraffine zusammengestellt.

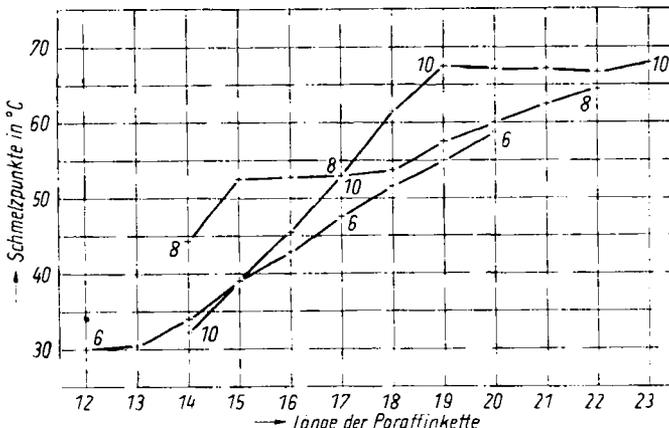


Diagramm 4. Schmelzpunkte der homologen Reihen der *d,l*-6-Oxy-, der *d,l*-8-Oxy- und der *d,l*-10-Oxy-paraffine (Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie im Diagramm 3)

Hier tritt ein neuer, in homologen Reihen bisher unbekannter Schmelzpunktsverlauf auf. Nach einem fast geradlinigen steilen Anstieg der Schmelzpunkts-Reihe verläuft die Kurve plötzlich horizontal weiter, um dann erneut, diesmal mit flacherer Neigung anzu- steigen.

Im folgenden Diagramm 5 sind auf gleiche Art die homologen Reihen der 7-Oxy-, der 9-Oxy- und der 11-Oxy-paraffine dargestellt.

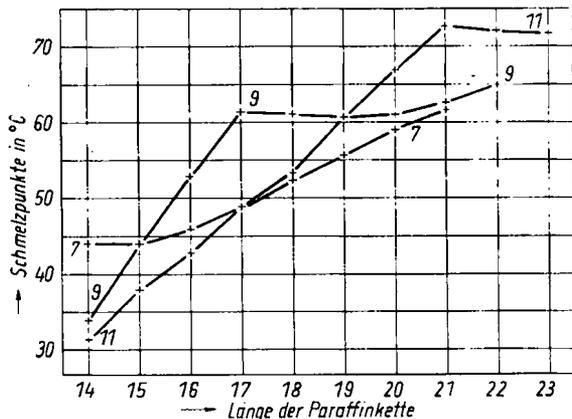


Diagramm 5. Schmelzpunkte der homologen Reihen der *d,l*-7-Oxy-, der *d,l*-9-Oxy- und der *d,l*-11-Oxy-paraffine
(Die Bedeutung der Zahlen ist dieselbe wie in den Diagrammen 3 und 4)

In diesen homologen Reihen tritt der gleiche, bisher unbekannte treppenförmige Verlauf der Schmelzpunktskurven auf wie im Diagramm 4. Die horizontale Stufe beginnt bei allen diesen homologen Reihen von Oxyparaffinen bei der Substanz größter Molekül-Symmetrie. Die Stufe umfaßt bei den

7-Oxy-paraffinen	die Ketten-Länge	13 C bis 15 C	vom Schmp.	44°
8-Oxy-paraffinen	„	15 C „ 18 C	„	52–53°
9-Oxy-paraffinen	„	17 C „ 21 C	„	61–62°
10-Oxy-paraffinen	„	19 C „ 24 C	„	67°
11-Oxy-paraffinen	„	21 C „ ? C	„	72°

Grund und Bedeutung dieser Zahlenregel sind vorerst unbekannt. Die Regel mag Zufall sein. Sie erlaubt aber, zusammen mit den Diagrammen 1 bis 5, eine ziemlich genaue Vorausberechnung von Schmelzpunkten der *d,l*-Oxyparaffine bis etwa C₃₀, so wie wir umgekehrt die Reinheit unserer Substanzen aus der Einfügung in die Kurven ableiten können.

In den folgenden Diagrammen 6 und 7 (s. Seite 676) sind die isomeren Reihen der Ketoparaffine dargestellt.

Die Kurven der geradzahigen isomeren Ketoparaffine zeigen einen anderen Verlauf als die des Diagramms 1 der geradzahigen Oxyparaffine. Am niedrigsten schmelzen hier die 1-Oxo-paraffine, die *n*-Fettaldehyde, die man nur mit Einschränkung zu den Keto-paraffinen rechnen darf. Die 2-Keto-paraffine (Methyl-alkyl-ketone) haben einen viel höheren Schmelzpunkt (+10 bis +15°). Die 3-Keto-paraffine haben einen noch höheren Schmelzpunkt. Es sei als Analogie darauf hingewiesen, daß auch in den Reihen isomerer Ketofettsäuren, bei denen die Ketogruppe an der Fettsäurekette systematisch verschoben wird, die 4-Keto-fettsäuren, also 3-Keto-1-carboxy-paraffine, den höchsten Schmelzpunkt haben (Lit.⁴) S. 595). Bei den 4-Keto-paraffinen sinkt der Schmelzpunkt

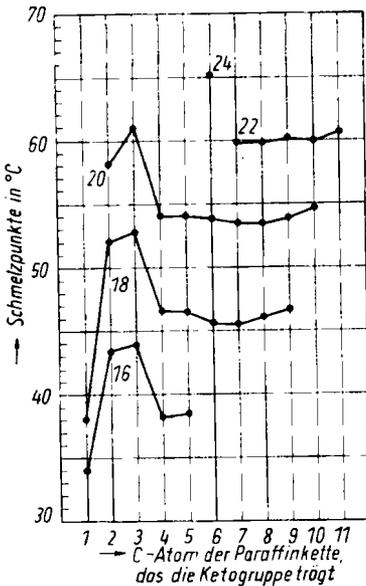


Diagramm 6. Schmelzpunkts-Reihen der isomeren geradzahigen Ketoparaffine mit 16, 18, 20 und 22 C-Atomen

(Die Zahlen an den Kurven bedeuten, wie bei den Diagrammen 1 und 2, die Länge der Paraffinkette, an der die Ketogruppe sitzt)

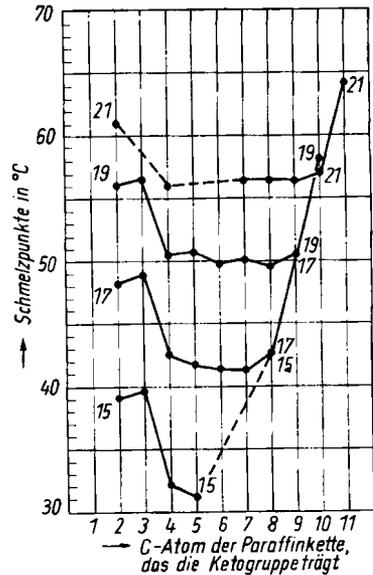


Diagramm 7. Schmelzpunkts-Reihen der isomeren ungeradzahigen Ketoparaffine mit 15, 17, 19 und 21 C-Atomen.

(Die Zahlen an den Kurven bedeuten, wie in den Diagrammen 1, 2 und 6, die Länge der Paraffinkette, an der die Ketogruppe sitzt)

in den isomeren Reihen scharf ab (etwa um -6°), um dann bei den folgenden Ketoparaffinen derselben isomeren Reihe fast konstant zu bleiben. Die ausgesprochene Schmelzpunkts-Erhöhung, wie sie bei den symmetrie-nahen geradzahigen Oxyparaffinen des Diagramms 1 zu sehen ist, ist hier nur angedeutet (etwa $+1^\circ$).

Wie bei den isomeren Reihen der Oxyparaffine in den Diagrammen 1 und 2 sind auch hier die Keto-Derivate der geradzahigen Paraffine (Diagramm 6) von denen der ungeradzahigen getrennt (s. das obestehende Diagramm 7). Diese Trennung ist wie bei den Oxyparaffinen darin begründet, daß die ungeradzahigen Ketoparaffine einen etwas anderen Verlauf ihrer Schmelzpunktskurven zeigen als die geradzahigen.

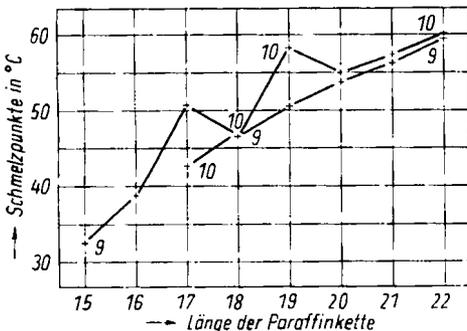


Diagramm 8. Schmelzpunkte der homologen Reihen der 9-Keto-paraffine u. der 10-Keto-paraffine (Die Zahlen bedeuten die Stellung der Keto-gruppen im Paraffin. Die Linien verbinden alle 9-Keto-paraffine und alle 10-Keto-paraffine)

Der Kurvenverlauf ähnelt den Kurven des Diagramms 6 der geradzahigen Ketoparaffine. Der einzige Unterschied ist der, daß bei den voll symmetrischen Dialkylketonen, die nur in ungeradzahigen isomeren Reihen möglich sind, eine besonders starke Schmelzpunkts-Erhöhung auftritt, analog wie bei den ungeradzahigen Oxyparaffinen des Diagramms 2.

Im vorstehenden Diagramm 8 ist (als Auswahl) der Verlauf der Schmelzpunkte der homologen Reihe der 9-Keto-paraffine und der 10-Keto-paraffine dargestellt.

Im Gegensatz zu den Diagrammen 3 bis 5 der homologen Reihen der *d,l*-Oxyparaffine, bei denen die Reihe der 2-Oxy-paraffine alternierenden Schmelzpunktsverlauf zeigt, die 6-, 7-, 8-, 9-, 10- und 11-Oxy-paraffine treppenförmigen Verlauf, gibt es in den homologen Reihen der Ketoparaffine weder alternierenden, noch treppenförmigen Schmelzpunktsverlauf. Nur da, wo ein vollkommen symmetrisches Keton auftritt (Diagramm 7), zeigt die Schmelzpunkts-Kurve der homologen Reihen eine hornartige Erhöhung. Die Erhöhung liegt

- bei den 7-Keto-paraffinen bei der Paraffin-Kettenlänge 13,
- „ „ 8-Keto-paraffinen „ „ „ „ 15,
- „ „ 9-Keto-paraffinen „ „ „ „ 17,
- „ „ 10-Keto-paraffinen „ „ „ „ 19.

In den folgenden Diagrammen 9 und 10 sind die isomeren Reihen der *d,l*-Paraffincarbonsäuren beschrieben.

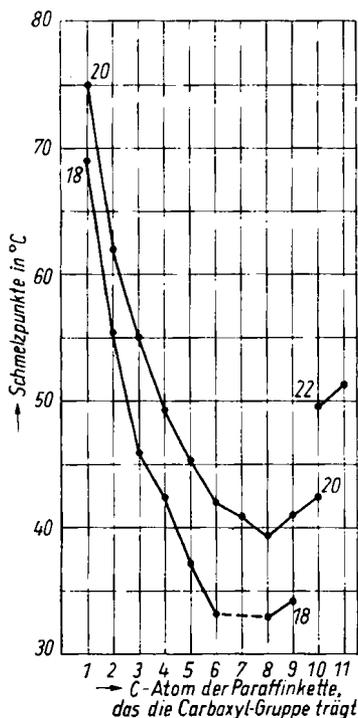


Diagramm 9. Schmelzpunkte der Reihe der isomeren *d,l*-Carboxyl-Derivate der geradzahigen Paraffine mit 18, 20 u. 22 C-Atomen, der Dialkyl-essigsäuren $C_{19}H_{38}O_2$, $C_{21}H_{42}O_2$ und $C_{23}H_{46}O_2$

(Die Zahlen an den Kurven bedeuten, wie in den Diagrammen 1, 2, 6 und 7, die Länge der Paraffinkette, an der die Carboxyl-Gruppe sitzt; die zugehörigen Paraffincarbonsäuren haben jeweils ein C-Atom mehr)

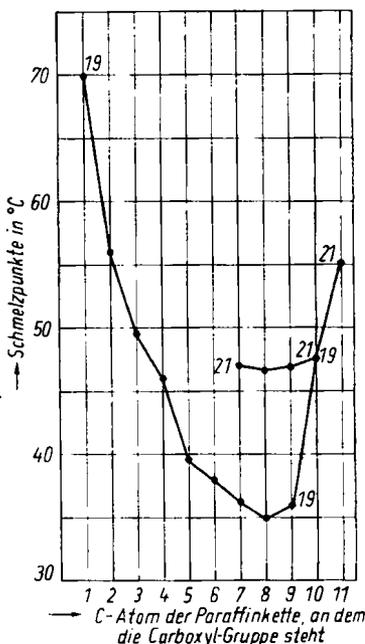


Diagramm 10. Schmelzpunkte der Reihe der isomeren *d,l*-Carboxyl-Derivate der ungeradzahigen Paraffine mit 19 u. 21 C-Atomen, der Dialkyl-essigsäuren $C_{20}H_{40}O_2$ und $C_{22}H_{44}O_2$

(Die Zahlen an den Kurven bedeuten, wie in den Diagrammen 1, 2, 6, 7 und 9, die Länge der Paraffinkette, an der die Carboxyl-Gruppe sitzt; die zugehörigen Paraffincarbonsäuren haben jeweils ein C-Atom mehr)

Die Kurven der isomeren Reihen dieser *d,l*-Paraffincarbonsäuren zeigen Analogie zu den Kurven der isomeren Reihen der geradzahligen *d,l*-Oxyparaffine des Diagramms 1. Der Abfall der Schmelzpunkte bei einer Verschiebung der Carboxyl-Gruppe an der Paraffinkette ist jedoch größer. So sinkt von der Oktadecan-carbonsäure-(1) (der normalen Nonadecansäure) zur Oktadecan-carbonsäure-(2) (der Methyl-hexadecyl-essigsäure) der Schmelzpunkt um 14° . Der Schmelzpunkts-Abfall vom Anfang der isomeren Reihe der *d,l*-Oktadecan-carbonsäuren bis zur tiefst schmelzenden Säure dieser Reihe beträgt 34° , während er bei den *d,l*-Oxyoktadecanen nur 7° beträgt. Die Schmelzpunkts-Erhöhung in einer isomeren Reihe bei Annäherung an symmetrienähe Paraffincarbonsäuren von geradzahligen Paraffin-Ketten ist ähnlich wie bei den geradzahligen Oxyparaffinen des Diagramms 1.

Auch diese Kurven verlaufen analog den Kurven der ungeradzahligen Oxyparaffine des Diagramms 2. Auch hier zeigen die voll symmetrischen, optisch inaktiven Moleküle der Dinonyl-essigsäure und der Didecyl-essigsäure gegenüber den anderen Gliedern ihrer isomeren Reihe stark erhöhte Schmelzpunkte.

107. Friedrich L. Breusch und Sulhi Sokullu: Synthese der *d,l*-Oxyparaffine mit 14 bis 23 Kohlenstoffatomen (IV. Mitteil. über isomere und homologe Reihen)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 2. März 1953)

Die racemischen Oxyparaffine mit 14 bis 23 C-Atomen werden entweder durch Umsetzung von Alkylmagnesiumbromiden mit Paraffinaldehyden oder durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion der entsprechenden reinen Ketoparaffine dargestellt.

Die *d,l*-Oxyparaffine, deren Schmelzpunkts-Reihen in der vorstehenden III. Mitteilung erläutert wurden, wurden auf zwei Wegen synthetisiert:

- 1.) Durch Umsetzung von Alkylmagnesiumbromiden mit Aldehyden nach Grignard,
- 2.) durch Reduktion der entsprechenden Dialkyl-ketone mit Lithiumaluminiumhydrid.

Das erste Verfahren bewährt sich bei den Synthesen derjenigen Oxyparaffine, deren Oxygruppe nicht zu weit von der Mitte der Paraffinkette entfernt ist. Bei der Synthese von Oxyparaffinen, deren Oxygruppe am Anfang der Paraffinkette, etwa am 2. bis 5. C-Atom steht, müssen entweder langkettige Aldehyde oder langkettige Alkylbromide verwendet werden. Langkettige Paraffinaldehyde sind sehr schwer vollkommen rein darzustellen und neigen zu rascher Dimerisierung. Diese dimeren Produkte, die sich auch während der Grignard-Reaktion neu bilden, sind bei unseren kleinen Ansätzen von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{50}$ Mol schwer abzutrennen.

Das Schwierigste war jedoch die Abtrennung der jeweils etwa 10–30% Paraffine, die sich aus 2 Moll. Alkylbromiden mit Magnesium bilden, eine Reaktion, die besonders bei den langkettigen Alkylbromiden (etwa vom Tetradecylbromid ab) stark in den Vordergrund tritt. Die Abtrennung wurde meist so versucht, daß zuerst in Methanol heiß gelöst wurde, aus dem Paraffine mit mehr als 18 C-Atomen bei Zimmertemperatur nahezu quantitativ auskristallisieren, während die Oxyparaffine bis etwa C_{19} in Lösung bleiben. Aus den