

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  $14^{\circ}$ . Der Schmelzpunkts-Abfall vom Anfang der isomeren Reihe der *d,l*-Oktadecan-carbonsäuren bis zur tiefst schmelzenden Säure dieser Reihe beträgt  $34^{\circ}$ , während er bei den *d,l*-Oxyoktadecanen nur  $7^{\circ}$  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

auf  $-17^{\circ}$  gekühlten Filtraten kristallisieren die Oxyparaffine, die dann durch weitere Fraktionierung gereinigt werden.

Bei den höheren Oxyparaffinen mit einseitig langen Paraffinketten versagt diese Methode, z. B. beim Äthyl-heptadecyl-carbinol (3-Oxy-eikosan). Zusätzlich zum gebildeten Paraffin  $C_{34}$  sind dann dem gesuchten 3-Oxy-eikosan noch nicht umgesetztes Heptadecylbromid, Heptadecanol und Heptadecan beigemischt, die sich bei kleinen Ansätzen weder durch Vakuum-Fraktionierung, noch durch Kristallisation quantitativ entfernen lassen. Deswegen liefert das Verfahren nur gute Ergebnisse bei den symmetrie-nahen Oxyparaffinen, z. B. beim Decyl-dodecyl-carbinol (11-Oxy-trikosan), da dann alle störenden Neben-substanzen ein viel kleineres Molekulargewicht oder ganz andere Löslichkeiten haben als das gesuchte Carbinol und so leichter abtrennbar sind.

Für die Synthese der einseitig langkettigen Oxyparaffine ist nur das zweite Verfahren der Darstellung durch Reduktion der entsprechenden Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid brauchbar, da die Ketone wesentlich leichter rein darzustellen sind. Ihre Darstellung ist in der folgenden V. Mitteilung beschrieben.

Eine besondere Schwierigkeit der Reindarstellung der höheren Oxyparaffine liegt darin, daß sie hohe Konstanten der Schmelzpunktniedrigung haben, so daß schon kleine Verunreinigungen den Schmelzpunkt stark herabdrücken.

#### Beschreibung der Versuche

##### 1.) Umsetzung von Alkylmagnesiumbromiden mit Aldehyden

$\frac{1}{20}$  Mol reinstes carbinol-freies Alkylbromid, dargestellt aus völlig rein fraktionierten Carbinolen mit scharfem Schmelzpunkt, in 50 ccm über Natrium getrocknetem Äther, wird in einem Dreihals-Glasschliffkolben, mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Elektromischer mit Quecksilber-Verschluß zu 1.2 g reinem Magnesium-Draht (May-Baker) und einem Jod-Kristall unter Erwärmen mit einer Mikrofamme langsam unter Rühren zugegeben. Die Reaktion beginnt bei den niedrigen Bromiden bis  $C_9$  rasch, bei den mittleren bis  $C_{12}$  in einer Stunde. Bei den höheren bis  $C_{15}$  muß manchmal bis zum Reaktionsbeginn 6–8 Stdn. erwärmt und gerührt werden, wobei sich aus 2 Moll. Alkylbromid bis zu 30% Paraffin bilden. Nach dem Verschwinden des größten Teils des Magnesiums wird  $\frac{1}{20}$  Mol reinsten, jedesmal unmittelbar vor der Reaktion i. Vak. fraktionierter Paraffinaldehyd, gelöst in 20 ccm absol. Äther, in 20 Min. langsam unter Rühren zur Grignard-Lösung zugegeben. Dann wird, bei den höheren Aldehyden unter Erwärmen, 20 Min. gerührt, dann 150 ccm 10-proz. Schwefelsäure zugegeben und bis zur Lösung der letzten Spuren Magnesium 1 Stde. gerührt.

Der abgetrennte, mit Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Äther wird abgedampft und der Rückstand i. Vak. bei 2–4 Torr mit Hilfe einer kleinen 15 cm hohen Kolonne mit drehbaren Vorlagen fraktioniert. Die jeweils günstigste, meist sofort kristallisierende Fraktion, die etwa 30–40% d.Th. ausmacht, wird dann aus Methanol, Aceton, Methylacetat oder Äthylacetat, bei höheren Oxyparaffinen auch aus niedrigsiedendem Petroläther bis zu 25 mal umkristallisiert, teilweise auch bei  $+20^{\circ}$ ,  $+4^{\circ}$  und  $-17^{\circ}$  fraktioniert kristallisiert und die jeweils nach den Diagrammen 1,2,3 und 4 der vorstehenden III. Mitteilung dem Schmelzpunkt nach richtigsten Fraktionen weiter umkristallisiert. Die Kristallisationsverluste sind beträchtlich; von den reinsten Substanzen blieben uns häufig nur wenige Milligramme.

Die verwendeten Paraffinaldehyde stammten teils von Riedel-de Haen (Hamburg), teils von der Fluka A.G. (St. Gallen). Sie wurden jeweils unmittelbar vor der Umsetzung i. Vak. sorgfältig fraktioniert. Die niedrigen Aldehyde (bis Butyraldehyd) wurden

Tafel. *d,l*-Oxyparaffine mit 14 bis 23 Kohlenstoffatomen

Name der Verbindung	Dargestellt aus	Analyse	Zahl d. Umkristallisationen	Schmp. (korr.) gef.	$n_D^{20}$	Bekannter Schmp. d. Lit.
<b>Oxytetradecane <math>C_{14}H_{30}O</math> (214.4) Ber. C 78.43 H 14.10</b>						
<i>d,l</i> -2-Oxytetradecan	Dodecylbromid + Acetaldehyd	C 78.42 H 13.94	15	33—34°	1.4216	—
<i>d,l</i> -3-Oxytetradecan	Äthyljodid + $C_{12}$ -Aldehyd	—	4	31.2—32°	1.4214	25° <sup>1)</sup>
<i>d,l</i> -4-Oxytetradecan	Propylbromid + $C_{11}$ -Aldehyd	—	7	30.5—31.5°	1.4206	33° <sup>2)</sup>
<i>d,l</i> -5-Oxytetradecan	Butylbromid + $C_{10}$ -Aldehyd	—	11	32—32.5°	1.4149	28.5° <sup>3)</sup>
<i>d,l</i> -6-Oxytetradecan	Oetylbromid + $C_8$ -Aldehyd	C 78.32 H 13.96	8	33—34°	—	—
<i>d,l</i> -7-Oxytetradecan	Hexylbromid + $C_8$ -Aldehyd	C 78.05 H 13.79	6	43—44°	1.4214	—
<b>Oxypentadecane <math>C_{15}H_{32}O</math> (228.4) Ber. C 78.87 H 14.12</b>						
<i>d,l</i> -2-Oxypentadecan	Methyljodid + $C_{13}$ -Aldehyd	—	20	35—36°	—	27° <sup>4)</sup> 31.5° <sup>5)</sup>
<i>d,l</i> -3-Oxypentadecan	Dodecylbromid + Propionaldehyd	—	6	36.2—36.8°	1.4227	32° <sup>1)</sup>
<i>d,l</i> -4-Oxypentadecan	Propylbromid + $C_{12}$ -Aldehyd	—	8	36.3—37.5°	—	34° <sup>4)</sup>
<i>d,l</i> -5-Oxypentadecan	Butylbromid + $C_{10}$ -Aldehyd	C 78.54 H 13.80	4	37.5—37.8°	1.4222	—
<i>d,l</i> -6-Oxypentadecan	Pentylbromid + $C_{10}$ -Aldehyd	—	6	38—39°	—	36° <sup>4)</sup>
<i>d,l</i> -7-Oxypentadecan	Oetylbromid + $C_7$ -Aldehyd	C 78.74 H 14.08	9	43—44°	1.4223	—
5-Oxypentadecan	Heptylbromid + $C_8$ -Aldehyd	—	3	52—52.6°	1.4222	43.5° <sup>6)</sup> 52° <sup>4)</sup>
<b>Oxyhexadecane <math>C_{16}H_{34}O</math> (242.4) Ber. C 79.26 H 14.13</b>						
<i>d,l</i> -2-Oxyhexadecan	Tetradecylbromid + Acetaldehyd	C 79.04 H 14.55	10	42.2—45°	1.4256	—
<i>d,l</i> -3-Oxyhexadecan	Tridecylbromid + Propionaldehyd	—	6	42—42.4°	1.4253	37° <sup>1)</sup> 40° <sup>7)</sup>
<i>d,l</i> -4-Oxyhexadecan	Dodecylbromid + Butyraldehyd	—	8	40—40.8°	—	39° <sup>7)</sup>
<i>d,l</i> -5-Oxyhexadecan	Butylbromid + $C_{12}$ -Aldehyd	—	8	41.5—42°	1.4242	36° <sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> R. H. Pickard u. J. Kenyon, J. chem. Soc. [London] 103, 1936, 1952 [1913].<sup>2)</sup> A. D. Petrov u. Yu. A. Oldekop, J. allg. Chem. 18, 859 [1948]; C. A. 48, 107 [1949].<sup>3)</sup> V. I. Komarewsky u. J. R. Coley, J. Amer. chem. Soc. 63, 3269 [1941].<sup>4)</sup> E. E. Dreger, G. H. Keim, G. D. Miles, L. Shedlovsky u. J. Ross, Ind. Engng. Chem. 36, 610 [1944].<sup>5)</sup> G. Weitzel u. J. Wojahn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 287, 73 [1951].<sup>6)</sup> M. Tuot u. M. Guyard, Bull. Soc. chim. France [5] 1947, 1086.<sup>7)</sup> F. Asinger u. H. Eckold, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 579 [1943].

## Fortsetzung der Tafel

Name der Verbindung	Dargestellt aus	Analyse	Zahl d. Umkristallisationen	Schmp. (korr.) gef.	$n_D^{20}$	Bekannter Schmp. d. Lit.
<i>d,l</i> -6-Oxyhexadecan	Pentacylbromid + C <sub>11</sub> -Aldehyd	—	9	41.7–42.9°	1.4233	35° 7)
<i>d,l</i> -7-Oxyhexadecan	Nonylbromid + C <sub>7</sub> -Aldehyd	—	13	44.5–46°	1.4241	32° 7)
<i>d,l</i> -8-Oxyhexadecan	Octylbromid + C <sub>8</sub> -Aldehyd	—	5	52.4–52.8°	1.4242	48° 7)

Oxyheptadecane C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O (256.5) Ber. C 79.61 H 14.14

<i>d,l</i> -2-Oxyheptadecan	Pentadecylbromid + Acetaldehyd	—	25	44–45.5°	—	44.5° 4)
<i>d,l</i> -3-Oxyheptadecan	Tetradecylbromid + Propionaldehyd	C 79.43 H 14.36	11	45.6–47.5°	—	—
<i>d,l</i> -4-Oxyheptadecan	Propyljodid + C <sub>14</sub> -Aldehyd	C 79.46 H 14.01	9	44.7–46.1°	—	—
<i>d,l</i> -5-Oxyheptadecan	Dodecylbromid + C <sub>6</sub> -Aldehyd	C 79.62 H 13.89	3	45.5–46.7°	—	—
<i>d,l</i> -6-Oxyheptadecan	Pentylbromid + Dodecylaldehyd; LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. 6-Keto-heptadec.	C 79.32 H 14.04	4 9	46.4–47.4° 46–46.6°	—	—
<i>d,l</i> -7-Oxyheptadecan	Hexylbromid + C <sub>11</sub> -Aldehyd	C 79.64 H 14.14	7	47.2–48.9°	1.4257	—
<i>d,l</i> -8-Oxyheptadecan	Heptylbromid + C <sub>10</sub> -Aldehyd	C 79.60 H 14.47	5	52.2–53°	1.4259	—
9-Oxyheptadecan*)	Octylbromid + C <sub>9</sub> -Aldehyd	—	8	60.8–61.2°	1.4262	60.5° 4)

Oxyoktadecane C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O (270.5) Ber. C 79.92 H 14.16

<i>d,l</i> -2-Oxyoktadecan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 2-Keto-oktadecan	C 79.73 H 13.93	11	52–53°	—	—
<i>d,l</i> -3-Oxyoktadecan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 3-Keto-oktadecan	C 79.35 H 13.67	4	50–51.8°	1.4290	43° 1)
<i>d,l</i> -4-Oxyoktadecan	Tetradecylbromid + Butyraldehyd	C 80.85 H 14.45	11	51–52.4°	1.4274	—
<i>d,l</i> -5-Oxyoktadecan	Butylbromid + C <sub>14</sub> -Aldehyd LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. von 5-Keto-oktadecan	C 79.70 H 14.13	5 4	48.6–50.3° 51–51.3°	—	—
<i>d,l</i> -6-Oxyoktadecan	Dodecylbromid + C <sub>6</sub> -Aldehyd	C 80.10 H 14.31	8	50.5–51.4°	—	—
<i>d,l</i> -7-Oxyoktadecan	Undecylbromid + C <sub>7</sub> -Aldehyd	C 79.80 H 14.17	9	51.5–52.8°	1.4272	—
<i>d,l</i> -8-Oxyoktadecan	Decylbromid + C <sub>8</sub> -Aldehyd	C 79.68 H 14.12	9	52.5–53.6°	1.4272	—
<i>d,l</i> -9-Oxyoktadecan	Octylbromid + C <sub>10</sub> -Aldehyd	C 79.68 H 14.12	10	59.8–61°	1.4275	—

\*) Die Angabe bei Dreger<sup>4)</sup>, daß es sich um Heptadecan-ol-(8) handle, muß auf einem Druckfehler beruhen.

## Fortsetzung der Tafel

Name der Verbindung	Dargestellt aus	Analyse	Zahl d. Umkristallisationen	Schmp. (korr.) gef.	$n_D^{20}$	Bekannter Schmp. d. Lit.
<b>Oxy-nonadecane <math>C_{19}H_{40}O</math> (284.5) Ber. C 80.21 H 14.17</b>						
<i>d,l</i> -2-Oxy-nonadecan*)	Heptadecylbromid + Acetaldehyd	—	12	51—51.8°*)	—	—
<i>d,l</i> -3-Oxy-nonadecan	Hexadecylbromid + Prop. aldehyd; $LiAlH_4$ -Red. von 3-Keto-nonadecan	C 80.07	16	48—52°	—	—
		H 14.15	3	53.8—55.1°	—	—
<i>d,l</i> -5-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 5-Keto-nonadecan	C 80.14 H 14.12	6	54.5—54.7°	—	—
<i>d,l</i> -6-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 6-Keto-nonadecan	C 80.26 H 14.11	7	54—54.8°	—	—
<i>d,l</i> -7-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 7-Keto-nonadecan	C 80.21 H 14.35	4	54.5—55.8°	1.4284	—
<i>d,l</i> -8-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 8-Keto-nonadecan	C 79.88 H 14.30	6	55.4—56.8°	1.4281	—
<i>d,l</i> -9-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 9-Keto-nonadecan	C 79.69 H 14.12	4	60—60.3°	1.4282	—
10-Oxy-nonadecan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. Dinonyl-keton	—	6	65.7—67°	1.4280	64.5° <sup>4)</sup>

**Oxyeikosane  $C_{20}H_{42}O$  (298.5) Ber. C 80.46 H 14.18**

<i>d,l</i> -2-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 2-Keto-eikosan	—	9	59—60°	1.4312	52.7° <sup>9)</sup> 59° <sup>10)</sup>
<i>d,l</i> -3-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 3-Keto-eikosan	C 80.54 H 14.17	16	57.4—58.5°	1.4297	—
<i>d,l</i> -4-Oxy-**) eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 4-Keto-eikosan	—	8	55—56°*)	—	55.3° <sup>10)</sup>
<i>d,l</i> -5-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 5-Keto-eikosan	C 80.45 H 14.29	3	57.5—58°	—	—
<i>d,l</i> -6-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 6-Keto-eikosan	—	11	57.5—58.7°	1.4296	57.8° <sup>10)</sup>
<i>d,l</i> -7-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 7-Keto-eikosan	C 80.36 H 14.27	3	58.2—59.1°	—	—
<i>d,l</i> -8-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 8-Keto-eikosan	—	6	58.3—59.6°	1.4295	57.9° <sup>10)</sup>
<i>d,l</i> -9-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 9-Keto-eikosan	C 80.35 H 14.39	8	59.5—61°	1.4292	—
<i>d,l</i> -10-Oxy-eikosan	$LiAlH_4$ -Redukt. v. 10-Keto-eikosan	—	9	65.9—66.8°	1.4293	65.5° <sup>10)</sup>

\*) Der Schmelzpunkt liegt nach Diagramm 2 der vorstehenden III. Mitteilung um 2° zu tief.

\*\*) Unser Schmelzpunkt liegt nach Diagramm 1 der III. Mitteilung um 2° zu tief.

8) L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, *Helv. chim. Acta* **11**, 685 [1928].9) E. Stenhagen u. S. Stenhagen, *Ark. Kemi, Mineralog. Geol., Ser. A* **18**, No. 19 [1945]; *C. A.* **41**, 1598 [1947].10) V. R. Churchward, N. A. Gibson, R. J. Meakins u. J. W. Mulley, *J. chem. Soc.* [London] **1950**, 959.

## Fortsetzung der Tafel

Name der Verbindung	Dargestellt aus	Analyse	Zahl d. Umkristallisationen	Schmp. (korr.) gef.	$n_D^{20}$	Bekannter Schmp. d. Lit.
<b>Oxyheneikosane <math>C_{21}H_{42}O</math> (312.6) Ber. C 80.69 H 14.18</b>						
<i>d,l</i> -7-Oxyheneikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 7-Keto-heneikosan	C 80.81 H 14.44	6	61—61.5°	1.4299	—
<i>d,l</i> -8-Oxyheneikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 8-Keto-heneikosan	C 81.36 H 13.93	5	61—62°	1.4313	—
<i>d,l</i> -9-Oxyheneikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 9-Keto-heneikosan	C 80.40 H 14.99	8	61.6—62.6°	1.4308	—
<i>d,l</i> -10-Oxyheneikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 10-Keto-heneikosan	C 80.28 H 14.08	4	65.7—66.4°	1.4308	—
11-Oxyheneikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. Didecyl-keton	C 80.81 H 14.77	5	71.3—72.5°	1.4307	—
<b>Oxydokosane <math>C_{22}H_{44}O</math> (326.6) Ber. C 80.90 H 14.19</b>						
<i>d,l</i> -8-Oxydokosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 8-Keto-dokosan	C 80.59 H 14.12	4	63.2—64.5°	1.4310	—
<i>d,l</i> -9-Oxydokosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 9-Keto-dokosan	C 81.25 H 14.26	6	64—64.7°	1.4309	—
<i>d,l</i> -10-Oxydokosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 10-Keto-dokosan	C 81.12 H 14.40	8	65.5—66.2°	1.4319	—
<i>d,l</i> -11-Oxydokosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. 11-Keto-dokosan	C 81.01 H 14.23	6	71.2—72°	1.4316	—
<b>Oxytrikosane <math>C_{23}H_{46}O</math> (340.6) Ber. C 81.09 H 14.20</b>						
<i>d,l</i> -10-Oxytrikosan	Nonylbromid + Myristinaldehyd	C 81.13 H 14.22	8	66.1—66.9°	—	—
<i>d,l</i> -11-Oxytrikosan	Dodecylbromid + Undecylaldehyd	C 81.47 H 14.76	7	70.4—71.4°	1.4326	—
12-Oxytrikosan	LiAlH <sub>4</sub> -Redukt. v. Diundecyl-keton	C 80.58 H 14.07	11	75.5—75.7°	1.4327	—

von uns durch Bichromatoxydation von *n*-Carbinolen rein dargestellt. Die höheren geradzahligen *n*-Alkyl-carbinole wurden uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Hopff, Bad. Anilin- und Soda-Fabrik, jetzt Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich, zur Verfügung gestellt und von uns in einer 2 m hohen Kolonne mit 72 theoretischen Böden nochmals bis zur Schmelzpunktreinheit fraktioniert.

## 2.) Reduktion von Dialkyl-ketonen zu Oxyparaffinen (Dialkyl-carbinolen) mit Lithiumaluminiumhydrid

Die Reduktion der Dialkyl-ketone, deren Darstellung in der folgenden V. Mitteilung beschrieben ist, wurde nach<sup>11)</sup> und <sup>12)</sup> durchgeführt. 1 g Lithiumaluminiumhydrid (Fluka A.G., St. Gallen) in einem 500-ccm-Dreihals-Glasschliffkolben mit Tropftrichter, Kühler, elektrischem Rührer mit Quecksilber-Verschluß wurde mit 70 ccm absol. Äther übergossen, wobei nicht alles in Lösung ging, und hierzu die Lösung von 0.5 bis 1.0 g reinstem Keton in 50 ccm absol. Äther in 15 Min. unter Rühren zugetropft; dann wurde 2 Stdn. gerührt. Zur Zersetzung von überschüss. Lithiumaluminiumhydrid wurden 2 ccm Methanol zugegeben, dann langsam 200 ccm 10-proz. Salzsäure. Der abgetrennte, mit

<sup>11)</sup> R. E. Lutz, R. L. Wayland u. H. G. France, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5511 [1950].

<sup>12)</sup> H. Schlenk u. B. Lamp, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5493 [1951].

Wasser gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete Äther wurde abgedampft und der krist. Rückstand mehrfach wie bei dem ersten Verfahren umkristallisiert. Die so dargestellten Oxyparaffine sind im Gegensatz zu den nach dem ersten Verfahren dargestellten meist schon nach 3–4 Kristallisationen schmelzpunktsrein, die Ausbeute an Reinsubstanz beträgt 40–60% d. Theorie.

Die Darstellung der ungeradzahligen *n*-Alkyl-carbinole und Bromide ist in den folgenden Mitteilungen V und VI beschrieben.

Die Mikroanalysen wurden teils von Frln. Dr. Bussmann, Zürich, teils von Frln. Dr. Loewe, Istanbul, ausgeführt.

## 108. Friedrich L. Breusch und Fikret Baykut: Darstellung der Di-*n*-alkyl-ketone mit 15 bis 22 C-Atomen (V. Mitteil. über isomere und homologe Reihen)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 2. März 1953)

Die Di-*n*-alkyl-ketone mit 15 bis 22 C-Atomen wurden durch Kondensation von Alkylzinkjodiden mit Fettsäurechloriden in Toluol-Äthylacetat dargestellt.

Die Di-*n*-Alkyl-ketone wurden nach einer zu Unrecht vergessenen Methode synthetisiert, die zuerst von G. Bertrand<sup>1)</sup> verwendet, dann von E. E. Blaise<sup>2)</sup> ausgebaut wurde. Sie besteht in der Umsetzung reiner Alkyljodide mit verkupferten Zink in einer Toluol-Äthylacetat-Mischung. Die entstehende Lösung von Alkylzinkjodid wird unmittelbar, ohne Isolierung der Alkyl-Zink-Verbindung, mit reinsten Säurechloriden zu Di-*n*-alkyl-ketonen umgesetzt. Die Rohausbeuten an Keton betragen 50–70%, wenn alle angewendeten Stoffe vorher peinlich gereinigt worden sind (siehe Versuchsteil). Vor allem dürfen die verwendeten Alkyljodide keine Spur des Ausgangs-Carbinols mehr enthalten. Im Gegensatz zu der in der vorstehenden IV. Mitteilung zur Darstellung der Oxyparaffine verwendeten Grignard-Methode entstehen bei der Alkyl-Zink-Methode praktisch keine Paraffine. Deswegen sind die gebildeten Ketone ohne Vakuum-Fraktionierung meistens schon nach 3 bis 5 Umkristallisationen schmelzpunktsrein. Die Ausbeuten an reinsten Reaktionsprodukten betragen daher 15 bis 25%, im Gegensatz zu nur 1 bis 4% bei den nach der Grignard-Methode dargestellten Oxyparaffinen.

### Beschreibung der Versuche

In einem Dreihals-Glasschliffkolben von 500 ccm mit Tropftrichter, elektrischem Rührer mit Quecksilber-Verschluß und Rückflußkühler (unter Calciumchlorid-Verschluß) werden 0.2 Mol reinstes Alkyljodid, 5.8 g reines Äthylacetat, 11.6 g wasserfreies Toluol und 26 g Zink-Kupfer-Legierung (0.4 Mol, auf Zink ber.) mit einem Kristall Jod

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 15, 765 [1882].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 5, 681 [1911], [4] 10, VIII [1911]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 148, 489 [1909].