

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. Bertrand¹⁾ verwendet, dann von E. E. Blaise²⁾ 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

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 15, 765 [1882].

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

zusammengegeben. Unter Rühren wird mit einem Mikro-Gasbrenner der Ballon direkt erhitzt. Bei Jodiden bis zu 5 C-Atomen tritt nach 10 bis 30 Min. eine kurze heftige Reaktion ein, bei mittleren und höheren Alkyljodiden erst nach 1 bis 3stdg. Rühren und Kochen. Oktadecyljodid reagiert nur noch zögernd und mit schlechter Ausbeute. Noch höhere Jodide reagieren nicht mehr.

Wenn etwa die Hälfte des Zinks verbraucht ist, werden Rühren und Erhitzen eingestellt, mit Eis gekühlt und die Lösung vorsichtig in einen gleichen trockenen Dreihalskolben vom Zink abdekantiert. Es muß vermieden werden, daß dabei metallisches Zink mit überläuft. Das Dekantieren muß rasch geschehen, sonst erwärmt sich die sehr hygroskopische Alkylzinkjodid-Lösung durch die Luftfeuchtigkeit.

In einem neuen Dreihalskolben werden zu der überdekantierten Alkylzinkjodid-Lösung aus einem Tropftrichter unter Rühren 0.16 Mol reines Fettsäurechlorid (aus schmelzpunktreinen Fettsäuren und frisch dest. Thionylchlorid), in der gleichen Menge trockenem Toluol gelöst, langsam, etwa 60 Tropfen je Min., unter Eiskühlung zugegeben. Dann wird in Eis noch 1 Stde. gerührt und unter Kühlung langsam mit 100 ccm Wasser, dann mit 20 ccm 20-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 10 Min. Rühren werden ohne Rücksicht darauf, daß noch Ungelöstes vorhanden ist, 100 ccm Äther zugegeben, abgetrennt, die äther. Lösung zuerst mit Wasser, dann mit 5-proz. Natriumcarbonat-Lösung mehrfach extrahiert und schließlich mit Wasser gewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung wird im Wasserbad bei 15 Torr eingedampft und der zurückbleibende, bei Zimmertemperatur kristallisierende farblose Keton-Rückstand aus Aceton, Petroläther, Methanol und Methylacetat bei -17° umkristallisiert.

Vorreinigung der Reagenzien: Essigsäure-äthylester Merk wurde zuerst mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt, dann zur Entfernung der letzten Spuren von Äthanol und Wasser 24 Stdn. über Calciumchlorid belassen, dann unter Calciumchlorid-Verschluß destilliert. Toluol Merk wurde destilliert, das erste Drittel verworfen, der Kühler gewechselt und das dann übergehende wasserfreie Toluol verwendet.

Das verkupferte Zink wurde nach A. Job und R. Reich³⁾ hergestellt. 120 g fein gekörntem Zink von 0.2–0.5 mm Durchmesser (Firma May-Baker; Pulver ist unbrauchbar) werden 12 g feines Kupferpulver in einem Kjeldahl-Kolben zugemischt, über der freien, rußenden Flamme vorsichtig unter ständigem Umschütteln erwärmt, bis die rote Kupferfarbe gerade in Schwarz umschlägt. Man verschließt mit einem Stopfen und läßt erkalten. Wenn die Legierung schmilzt, wird sie unbrauchbar. Das gekörnte Pulver ist im Exsiccator monatelang haltbar.

Die reinen Alkyljodide lassen sich leicht und quantitativ aus den Alkylbromiden darstellen: 1 Mol reinstes Alkylbromid wird mit 1.5 Mol reinem Natriumjodid in 250 ccm reinem Aceton Merk 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das in Aceton wenig lösliche Natriumbromid kristallisiert aus. Dann wird mit Äther und Wasser entmischt und der Ätherrückstand i. Vak. destilliert; Ausb. > 95%.

Manche Ketone wurden nach einer von G. Weitzel und Mitarbb.⁴⁾ viel verwendeten Methode der Destillation von Fettsäure-Gemischen über auf 400° erwärmtes ThO_2 -Asbest dargestellt. Während die Ausbeuten an Methylketonen, mit Essigsäure als dem einen Reaktionspartner, gut sind, fällt die Ausbeute rasch, wenn man zu Äthylketonen mit Propionsäure als Partner, oder zu noch höheren Fettsäuren übergeht. Wir verwendeten diese Methode nur ausnahmsweise.

Die Mikroanalysen wurden von Frln. Dr. Bussmann, Zürich, und von Frln. Dr. Loewe, Istanbul, ausgeführt; die Löslichkeiten der Ketoparaffine wurden von Frln. Dr. Şükran Hersek, Istanbul, bestimmt.

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1414 [1923].

⁴⁾ G. Weitzel u. J. Wojahn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **287**, 75 [1951].

Fortsetzung der Tafel

Name der Verbindung	Dargestellt aus	Analyse	Schmp. (korr.) gef.	n_D^{20}	Bekannter Schmp. d. Lit.	Löslichkeit bei 25°
4-Keto-oktadecan	Tetradecyljodid + Buttersäurechlorid	—	46.4—46.5°	—	45° ⁸⁾ 45.6° ⁹⁾	—
5-Keto-oktadecan	Butyljodid + Myristinsäurechlorid	—	45.5—46.4°	—	45° ⁸⁾ 45° ⁹⁾	Methanol 1,7% Aceton 12,5%
6-Keto-oktadecan	Dodecyljodid + Hexansäurechlorid	—	45—45,8°	—	44,8° ⁹⁾	—
7-Keto-oktadecan	Hexyljodid + Laurinsäurechlorid	—	44,5—45,5°	—	45° ⁸⁾ , 12°, 14°	—
8-Keto-oktadecan	Decyljodid + Octansäurechlorid	C 80,31 H 13,57	44,8—46°	—	—	—
9-Keto-oktadecan	Oetyljodid + Decansäurechlorid	—	45,8—46,6°	—	45,6° ⁹⁾	—

Ketononadecane C₁₉H₃₈O (282,5) Ber. C 80,78 H 13,56

3-Ketononadecan	Hexadecyljodid + Propionsäurechlorid	C 81,32 H 13,56	55,5—56,3°	—	—	—
4-Ketononadecan	Propyljodid + Palmitinsäurechlorid	—	49,3—50,2°	1,4247	50,5° ¹⁾	Methanol 1,49% Aceton 9,8%
5-Ketononadecan	Tetradecyljodid + Valeriansäurechlorid	C 81,07 H 13,87	49,6—50,4°	—	—	Methanol 1,14%
6-Ketononadecan	Pentyljodid + Myristinsäurechlorid	C 80,78 H 13,60	49—49,6°	—	—	—
7-Ketononadecan	Dodecyljodid + Heptansäurechlorid	C 81,35 H 14,22	49—50°	—	—	—
8-Ketononadecan	Heptyljodid + Laurinsäurechlorid	C 80,87 H 13,04	48,4—49,4°	—	—	Methanol 1,36% Aceton 8,35%
9-Ketononadecan	Decyljodid + Nonansäurechlorid	C 80,97 H 13,27	49,7—50,3°	1,4241	—	—

Ketoëicosane C₂₀H₄₀O (296,5) Ber. C 81,01 H 13,59

2-Keto-eikosan*)	Oktadecyljodid + Acetylchlorid	—	56,5—58° ²⁾	—	58° ¹⁵⁾	—
3-Keto-eikosan	Äthyljodid + Stearinsäurechlorid	—	59,6—60,8°	—	61° ¹⁴⁾ , 17°	—
4-Keto-eikosan	Hexadecyljodid + Buttersäurechlorid	—	53,2—54°	—	54,5° ¹⁶⁾	—
5-Keto-eikosan	Butyljodid + Palmitinsäurechlorid	—	53—54°	—	54° ⁸⁾	Methanol 0,70% Aceton 5,4%
6-Keto-eikosan	Tetradecyljodid + Hexansäurechlorid	—	52,8—53,8°	1,4257	54,1° ¹⁶⁾	—
7-Keto-eikosan	Hexyljodid + Myristinsäurechlorid	C 80,74 H 13,89	52,7—53,4°	1,4258	—	Methanol 0,72% Aceton 4,9%

*) Der Schmelzpunkt liegt nach Diagramm 6 der III. Mitteilung etwa 1—2° zu tief.

¹³⁾ W. B. Saville u. G. Shearer, J. chem. Soc. [London] 127, 593 [1925].

¹⁴⁾ V. Daniel u. K. H. Stark, Trans. Faraday Soc. 47, 149 [1950].

¹⁵⁾ G. T. Morgan u. E. Holmes, J. Soc. chem. Ind. 44 T, 108 [1925].

¹⁶⁾ G. Ponzio u. A. de Gaspari, Gaz. chim. ital. 29, 1, 471 [1899].

¹⁷⁾ K. W. Sherck, M. V. Augur u. M. D. Soffer, J. Amer. chem. Soc. 67, 2239 [1943].

¹⁸⁾ 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	Schmp. (korr.) gef.	n_D^{20}	Bekannter Schmp. d. Lit.	Löslichkeit bei 25°
8-Keto-eikosan	Dodecyljodid + Octansäurechlorid	—	52.4—53.3°	1.4252	53.5° ¹⁸⁾	—
9-Keto-eikosan	Octyljodid + Laurinsäurechlorid	C 80.52 H 13.29	52.9—53.9°	1.4252	—	Methanol 0.70 % Aceton 4.8%
10-Keto-eikosan	Decyljodid + Decansäurechlorid	—	53—54.5°	1.4256	54° ¹⁸⁾	—
Ketoheneikosane		C₂₁H₄₂O (310.5) Ber. C 81.22 H 13.63				
7-Keto-heneikosan	Tetradecyljodid + Heptansäurechlorid	C 81.22 H 13.59	55.6—56.4°	—	—	—
8-Keto-heneikosan	Heptyljodid + Myristinsäurechlorid	C 81.09 H 13.49	55.1—56.4°	—	—	—
9-Keto-heneikosan	Dodecyljodid + Nonansäurechlorid	C 81.52 H 13.52	55.4—56.2°	—	—	—
10-Keto-heneikosan	Nonyljodid + Laurinsäurechlorid	C 80.73 H 13.52	55.5—56.9°	—	—	—
11-Keto-heneikosan	Decyljodid + Undecansäurechlorid	—	63.5—64.5°	—	64° ⁵⁾	—
Ketodokosane		C₂₂H₄₄O (342.6) Ber. C 81.40 H 13.66				
7-Keto-dokosan	Hexyljodid + Palmitinsäurechlorid	C 81.49 H 13.38	58.6—59.7°	—	—	—
8-Keto-dokosan	Tetradecyljodid + Octansäurechlorid	C 81.63 H 13.42	58—59.6°	—	—	—
9-Keto-dokosan	Octyljodid + Myristinsäurechlorid	C 80.87 H 13.72	58.5—60.0°	—	—	Methanol 0.21 % Aceton 1.34%
10-Keto-dokosan	Dodecyljodid + Decansäurechlorid	C 81.18 H 13.76	58.6—59.8°	—	—	—
11-Keto-dokosan	Decyljodid + Laurinsäurechlorid	C 81.15 H 13.45	70—70.5°	—	70.3° ¹³⁾	—

109. Friedrich I. Breusch und Emin Ulusoy: Synthese der *d,l*-Di-*n*-alkyl-essigsäuren mit 19 bis 23 C-Atomen. (VI. Mitteil. über isomere und homologe Reihen)*)

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

Die Di-*n*-alkyl-essigsäuren C₁₉H₃₈O₂ bis C₂₃H₄₆O₂ wurden durch doppelte Malonester-Synthese dargestellt.

Die *d,l*-Di-*n*-alkyl-essigsäuren, in der vorangehenden III. Mitteilung aus systematischen Gründen als Paraffincarbonsäuren bezeichnet, wurden durch doppelte Malonester-Synthesen, ähnlich wie bei G. Weitzel und J. Wojahn¹⁾ synthetisiert. Zuerst wurden die Alkylmalonsäure-diäthylester dargestellt, diese im Vakuum rein fraktioniert, dann als Natrium-Verbindungen in absolutem Alkohol mit einem zweiten Molekül Alkylbromid umgesetzt. Die ent-

*) Zum 70. Geburtstag von Prof. Karl Thomas, Max-Planck-Institut für Medizinische Chemie, Göttingen. ¹⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285, 226 [1950].