

Falls die so erhaltene Säure auch bei -17° nicht kristallisierte, wurde sie über das Bariumsalz gereinigt. Diese Isolierungsmethode war auch nötig bei allen Säuren mit längerer Seitenkette als Didecyl, da deren Kaliumsalze in Wasser nicht mehr genügend löslich sind. Es wurde deshalb zu den alkohol. Verseifungslösungen etwas mehr als die erforderliche Menge einer 10-proz. Bariumchloridlösung unter Rühren und Schütteln zugegeben, die ausgefallenen Bariumsalze abfiltriert, zuerst mehrfach mit Wasser, dann mehrfach mit heißem Aceton auf dem Filter gewaschen, um Ausgangsmaterial zu entfernen.

Die trockenen pulverisierten Bariumsalze wurden mit 10-proz. Salzsäure und 50 ccm Äther (bei höheren Homologen mit bis zu 300 ccm Äther) je nach Kettenlänge 10 Min. bis 3 Stdn. geschüttelt. Der nach dem Abdampfen des abgetrennten, filtrierten Äthers verbleibende krist. Rest wurde je nach Kettenlänge aus Petroläther, Methyl- und Äthylacetat mehrfach bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert.

Die Ausbeute an Rohsäure beträgt etwa 60–80% d.Th.; an reinster Säure wurden jeweils 40–50% erhalten.

Die niederen Homologen der Reihe bis zur Didecylsäure sind in allen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur löslich. Mit steigender Seitenkettenlänge nimmt die Löslichkeit ab. Die Dihexadecylsäure ist bei Zimmertemperatur in fast allen Lösungsmitteln wenig löslich, heiß dagegen löslich. Die Dieikosylsäure ist in allen Lösungsmitteln, Methanol, Petroläther, Essigester, Benzol, Chloroform und Äther in der Kälte praktisch unlöslich; auch in der Hitze ist sie nur noch wenig löslich.

Die Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ureide der Säuren wurden durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß von 50 mg Säure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid nach Zetzsche und Röttger^{3,4)} in 20 ccm Äther hergestellt und mehrfach aus Äthanol und Aceton umkristallisiert.

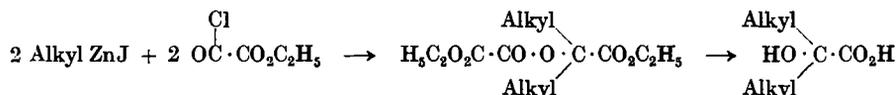
166. Friedrich L. Breusch, Fikret Baykut und Emin Ulusoy: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. Dialkyl-glykolsäuren (IX. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die symmetrischen Dialkyl-glykolsäuren bis zur Di-*n*-octadecyl-glykolsäure wurden durch Kondensation von Oxalsäure-monoäthylester-chlorid mit Alkyl-zinkjodiden dargestellt.

Von der Reihe der symmetrischen Dialkyl-glykolsäuren waren nur die kristallisierten Glieder bis zur Dipropyl-glykolsäure bekannt. In dieser Arbeit wurden alle weiteren Glieder bis zur Di-*n*-octadecyl-glykolsäure synthetisiert. Die Säuren wurden durch Kondensation von Oxalsäure-monoäthylester-chlorid mit Alkyl-zinkjodiden nach E. E. Blaise¹⁾ dargestellt.



*) VIII. Mitteil.: F. L. Breusch, E. Ulusoy u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1056 [1954], voranstehend.

1) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 157, 1440 [1913].

Beschreibung der Versuche

Das schwer in guter Ausbeute zu erhaltende Oxalsäure-monoäthylester-chlorid wurde in Anlehnung an R. Scholl und W. Egerer²⁾ dargestellt. In einem Destillierballon wurden auf 263 g Phosphorpentachlorid langsam 187 g Oxalsäure-diäthylester zufließen gelassen. Dann wurde in einem gut ziehenden Abzug langsam 30 Min. im Ölbad unter Rückfluß auf 130° erwärmt und 10 Stdn. bis zum Aufhören der Gasentwicklung weiter bei 130° belassen. Anschließend wurde bei 40–50 Torr alles bis 96° Übergehende abdestilliert. Anschließend wurde nach Zusatz von Platinstückchen zu der übergegangenen Flüssigkeit diese bei Normaldruck mit einer aufgesetzten, 25 cm langen, mit Glasperlen gefüllten Fraktionierkolonne fraktioniert. Es wurden 65 g reines Oxalsäure-monoäthylester-chlorid vom Sdp.₇₆₀ 126–129° erhalten.

Zur Kondensation wurden 0.05 Mol reinstes Alkyljodid mit 6.5 g verkupferten Zink³⁾, 2.9 g reinstem Essigester, 5.8 g reinstem Toluol und einem kleinen Jodkristall bis zum Beginn der Reaktion (10–30 Min.) erwärmt. Die Flamme wurde bis zum Abflauen der Reaktion entfernt, dann wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde vom ungelösten Zink rasch in einen anderen kleinen Ballon abdekantiert und mit 2 ccm Toluol nachgewaschen. Zu dieser Lösung wurden 0.05 Mol Oxalsäure-monoäthylester-chlorid (6.8 g) in 3 ccm Toluol langsam unter Köhlen und Rühren zufließen gelassen und 30 Min. bei 0°, dann 2 Stdn. bei Zimmertemperatur belassen. Dann wurden unter Rühren 60 ccm 5-proz. Schwefelsäure und 20 ccm Äther zugegeben. Zur abgetrennten äther. Lösung wurde eine Lösung von 6 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Äthanol zugegeben und 24 Stdn. bei Zimmertemperatur belassen. Dann wurde etwas

Symm. Dialkyl-glykolsäuren*)

Dialkyl-glykolsäuren	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.	
			Ber.	Gef.
Di-butyl-	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	87.1–88.1°	188.3	189.5
Di-pentyl-	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	76.9–78°	216.3	—
Di-hexyl-	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	74–75°	244.4	246.2
Di-heptyl-	C ₁₆ H ₃₂ O ₃	77.9–78.7°	272.4	270.5
Di-octyl-	C ₁₈ H ₃₆ O ₃	83.1–85.1°	300.5	297.8
Di-nonyl-	C ₂₀ H ₄₀ O ₃	87.5–88.5°	328.5	323.2
Di-decyl-	C ₂₂ H ₄₄ O ₃	92.1–93.1°	356.6	352.8
Di-undecyl-	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	93.4–94.8°	384.6	382.1
Di-dodecyl-	C ₂₆ H ₅₂ O ₃	97–98.8°	412.7	410.3
Di-tridecyl-	C ₂₈ H ₅₆ O ₃	98.5–99.7°	440.7	439
Di-tetradecyl-	C ₃₀ H ₆₀ O ₃	101.8–103.4°	468.8	466.2
Di-pentadecyl-	C ₃₂ H ₆₄ O ₃	103.4–104.2°	496.8	493.8
Di-hexadecyl-	C ₃₄ H ₆₈ O ₃	103.6–106°	524.9	—
Di-heptadecyl-	C ₃₆ H ₇₂ O ₃	104.6–106.2°	552.9	—
Di-octadecyl-	C ₃₈ H ₇₆ O ₃	105.6–107.9°	581.0	—

*) Von allen beschriebenen Verbindungen wurden von Fr. Dr. Loewe, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

²⁾ Liebigs Ann. Chem. **897**, 326 [1913].

³⁾ F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. **86**, 685 [1953].

Wasser zugegeben und unter Rühren 150 ccm einer 20-proz. wäbr. Bariumchloridlösung. Die Bariumsalze wurden abfiltriert, mit Wasser und mehrmals mit heißem Aceton gewaschen. Aus diesen trockenen Bariumsalzen wurden durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure und mit Äther die Säuren in Freiheit gesetzt. Der abgetrennte Äther hinterließ nach dem Abdampfen die krist. Säuren. Sie wurden aus Petroläther, Äthanol und (bei den niederen Säuren) aus Äthanol-Wasser umkristallisiert. Während die niederen Glieder der Reihe in allen Lösungsmitteln löslich sind, sind die höheren meistens wenig in Äther und schwer in Methanol löslich.

167. Friedrich L. Breusch und Fikret Baykut: Synthese der bi-homologen Reihe der symm. 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane (X. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]
(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die symmetrischen 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane wurden durch Reduktion der in der VIII. Mitteil. beschriebenen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit LiAlH_4 dargestellt.

Durch Reduktion der in der VIII. Mitteil. beschriebenen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit Lithiumaluminiumhydrid konnten die entsprechenden symm. 1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane, $(\text{Alkyl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, in fast 100-proz. Ausbeute erhalten werden.

Die Glieder der bi-homologen Reihe mit kürzerer Seitenkettenlänge als Didecyl- sind bei Zimmertemperatur flüssig. Sie wurden nicht dargestellt. Vom 1.3-Dioxy-3.3-didecyl-propan ab aufwärts sind sie alle farblose, kristallisierte Substanzen.

Beschreibung der Versuche

Je 0.001 Mol der reinsten, nach l.c.¹⁾ dargestellten 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren wurden in 50 ccm trockenem Äther gelöst, und unter Motorrührung zu einer Lösung von 500 mg LiAlH_4 (Fluka, St. Gallen) in 50 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. Es wurde 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt, Eiswasser und 10-proz. Schwefelsäure zugegeben, gerührt, abgetrennt, der Äther mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der Rückstand wurde aus Methylacetat, Aceton oder Chloroform umkristallisiert. Schon nach zwei Kristallisationen wurden meist richtige Schmelzpunkte erhalten.

1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane*)

1.3-Dioxy-3.3-dialkyl-propane	Summenformel	Schmp. (korr.)	Mol.-Gew.	Löslichkeit
3.3-di-decyl-	$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}_2$	27.5–28.2°	356.6	leicht l. in Ae, Me, PAe, Ae
3.3-di-undecyl-	$\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$	35.4–37°	384.7	
3.3-di-dodecyl-	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	43.2–44.4°	412.7	
3.3-di-tridecyl-	$\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_2$	49.5–50.7°	440.8	
3.3-di-tetradecyl- . . .	$\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_2$	55.4–56.5°	468.8	

*) Von allen Substanzen wurden von Frl. Dr. Loe we, Istanbul, Mikro-CH-Bestimmungen durchgeführt, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenzen stimmten.

*) IX. Mitteil.: F. Breusch, F. Baykut u. E. Ulusoy, Chem. Ber. 87, 1058 [1954], voranstehend.

1) F. L. Breusch, E. Ulusoy u. F. Baykut, Chem. Ber. 87, 1056 [1954]. VIII. Mitteil.