

FRIEDRICH L. BREUSCH und ŞÜKRAN HERSEK

XVI. Mittel. über isomere und homologe Reihen¹⁾

HOMOLOGE REIHEN VON TRIALKYL-CARBINOLEN
MIT ZWEI IDENTISCHEN ALKYLGRUPPEN;
EINFLUSS DER GRUNDGRUPPE AUF DIE HOMOLOGE REIHE

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Istanbul

(Eingegangen am 18. Mai 1957)

Die homologen Reihen der Di-tridecyl-alkyl-carbinole bis Di-octadecyl-alkyl-carbinole von Alkyl = C₁ bis C₂₁ werden durch Grignard-Synthesen entweder aus 1 Mol. *symm.* Dialkylketon und 1 Mol. Mg-Alkyljodid, oder aus 1 Mol. Fettsäureester und 2 Moll. Mg-Alkyljodid dargestellt. Der Einfluß der systematisch veränderten Grundgruppen auf den Schmelzpunktsverlauf in den homologen Reihen wird diskutiert.

In homologen, bi-, tri- und tetra-homologen Reihen zeigen die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkte, Dichten und andere, am Anfang der Reihe bei kleinem Alkyl Unregelmäßigkeiten²⁻⁶⁾. Im allgemeinen verschwinden von einer Alkyl-Länge von 5 bis 7 C ab aufwärts die Unregelmäßigkeiten. Die Kurven der Schmelzpunkte verlaufen dann regelmäßig, eventuell in zwei parallelen Reihen für gerade und ungerade C-Zahlen, bis zum Maximum von 125–135°, wie es von allen genügend langen Paraffinketten erreicht wird.

So haben die geradkettigen und wahrscheinlich unverzweigten Paraffine aus Diazomethan vom Molekulargewicht 20000 und 3000000 den gleichen Schmelzpunkt von 132°^{7,8)}. Thermodynamische Rechnungen der Grenzschnmelzpunkte von Paraffinreihen ergeben 135°⁹⁾ und 137°¹⁰⁾.

Jedes Glied einer homologen Reihe besteht aus einer Grundgruppe und einer Alkylgruppe. Die Schmelzpunkte am Anfang einer homologen Reihe hängen von der Grundgruppe in einer noch nicht untersuchten Weise ab. Mit dem Anwachsen der n-Alkylgruppe nimmt der Einfluß der Grundgruppe ab; es überwiegt immer mehr die Alkylgruppe, so daß schließlich alle homologen geradkettigen unverzweigten Reihen bei genügend langem Alkyl reinen Paraffincharakter annehmen.

Die Schmelzpunkte in homologen Reihen von normalen Fettsäuren werden von einer Kettenlänge von 5 C ab regelmäßig; die von 2-Hydroxy-fettsäuren von 6 C ab;

1) XV. Mittel.: F. L. BREUSCH und F. BAYKUT, Chem. Ber. **90**, 526 [1957].

2) F. L. BREUSCH, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 567 [1950].

3) F. L. BREUSCH, Chem. Ber. **87**, 1051 [1954].

4) F. L. BREUSCH und M. OĞUZER, Chem. Ber. **88**, 1511 [1955].

5) F. L. BREUSCH und F. BAYKUT, Chem. Ber. **87**, 1060 [1954].

6) F. L. BREUSCH und F. BAYKUT, Chem. Ber. **88**, 913 [1955].

7) G. D. BUCKLEY, L. H. CROSS und N. H. RAY, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2714.

8) S. W. KANTOR und R. C. OSTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **75**, 931 [1953].

9) A. M. KING und W. E. GARNER, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1368, 1372.

10) H. MARK, J. appl. Physics **12**, 41 [1941].

bei n-Paraffinalkoholen von 5 C ab; bei n-Paraffinen von 3 C ab; aber bei 1.1-Di-alkyl-1.3-propylenglykolen erst von 13 C-Atomen ab⁵⁾.

Aufgabe dieser Arbeit war es, den Einfluß der Größe der Grundgruppe von homologen Reihen auf den Beginn des regelmäßigen Verlaufs der Schmelzpunkte durch systematische Variation dieser Grundgruppen zu untersuchen.

Wir synthetisierten dazu die homologen Reihen von Methyl- (= 1 C) bis Heneicosyl (= 21 C) von sechs Grundgruppen. So wurden folgende homologe Reihen dargestellt:

$(C_{13}H_{27})_2C$ —Alkyl	Di-tridecyl-alkyl-carbinol	von Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		
$(C_{14}H_{29})_2C$ —Alkyl	Di-tetradecyl-alkyl-carbinol	Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		
$(C_{15}H_{31})_2C$ —Alkyl	Di-pentadecyl-alkyl-carbinol *)	Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		
$(C_{16}H_{33})_2C$ —Alkyl	Di-hexadecyl-alkyl-carbinol	Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		
$(C_{17}H_{35})_2C$ —Alkyl	Di-heptadecyl-alkyl-carbinol *)	Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		
$(C_{18}H_{37})_2C$ —Alkyl	Di-octadecyl-alkyl-carbinol	Alkyl = 1 bis 21 C
 OH		

Ergebnisse: Abbild. 1 zeigt die Schmelzpunktskurven der homologen Reihen der Di-tridecyl-, Di-pentadecyl- und Di-heptadecyl-alkyl-carbinole, Abbild. 2 diejenigen der Di-tetradecyl-, Di-hexadecyl- und der Di-octadecyl-alkyl-carbinole; Abbild. 3 die Brechungsindizes bei 70°.

Die Ergebnisse sind überraschend. Auch bei einer Alkylkettenlänge von 21 C ist für die untersuchten Grundgruppen Di-tridecyl-carbinol bis Di-octadecyl-carbinol der in der homologen Reihe erwartete Schmelzpunktsanstieg in einer regelmäßigen Kurve noch nicht eingetreten. Die Schmelzpunktskurven in den homologen Reihen verlaufen unregelmäßig, sind aber praktisch untereinander parallel oder analog. Sie zeigen alle ein Minimum bei Alkyl = 10 C. Sie zeigen ein Maximum bei der Substanz, bei der alle drei Alkyle gleich sind, beim Tri-tridecyl-carbinol, Tri-tetradecyl-carbinol usw.⁶⁾ Bei weiterer Verlängerung eines Alkyls über die Alkyl-Länge der jeweils symmetrischen Substanz hinaus sinken die Schmelzpunkte wieder etwas ab und gehen dann bis Alkyl 21 praktisch in eine Horizontale über.

Ob bei Verlängerung des Alkyls über 21 C hinaus ein weiterer Anstieg erfolgt, der schließlich doch noch bis zu den Schmelzpunkten des Paraffingrenzwertes von 135° führt, kann präparativ wegen der bisher nicht überwundenen Reaktionsunfähigkeit der Paraffinhalogenide von mehr als 20 C zur Zeit nicht entschieden werden.

Es scheint, daß für verzweigte homologe Reihen der Schmelzpunkts Grenzwert von 135° nicht gilt, oder möglicherweise erst bei sehr hohen Molekulargewichten erreicht wird. Wahrscheinlich wird durch die Verzweigung der Molekülkette die Dichte der

*) Diese Substanzen sind teilweise schon veröffentlicht¹⁴⁾.

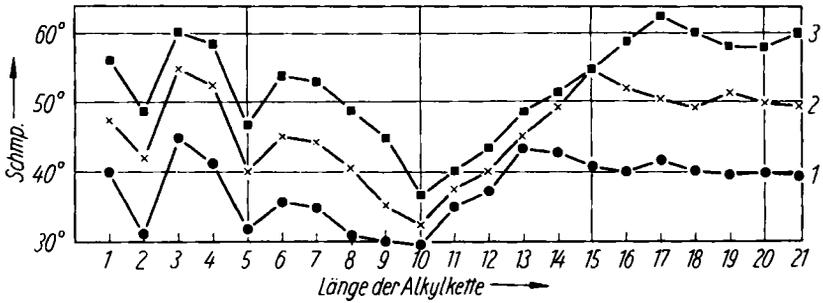


Abbildung 1. Schmelzpunktskurven der homologen Reihen der Di-tridecyl-, Di-pentadecyl- und Di-heptadecyl-alkyl-carbinole
 Kurve 1: $(C_{13}H_{27})_2C(OH)Alkyl$, Kurve 2: $(C_{15}H_{31})_2C(OH)Alkyl$,
 Kurve 3: $(C_{17}H_{35})_2C(OH)Alkyl$

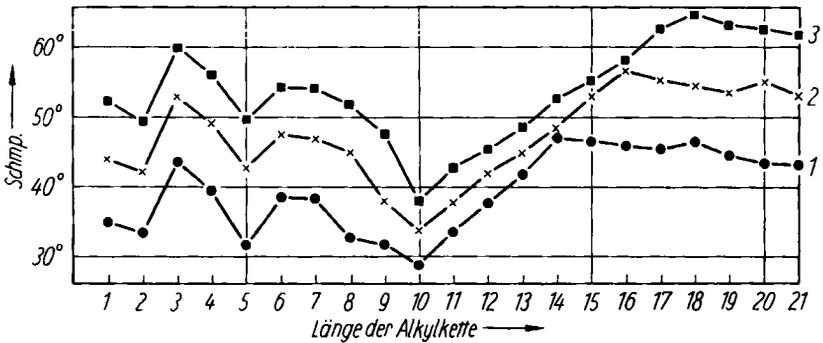


Abbildung 2. Schmelzpunktskurven der homologen Reihen der Di-tetradecyl-, Di-hexadecyl- und Di-octadecyl-alkyl-carbinole
 Kurve 1: $(C_{14}H_{29})_2C(OH)Alkyl$, Kurve 2: $(C_{16}H_{33})_2C(OH)Alkyl$,
 Kurve 3: $(C_{18}H_{37})_2C(OH)Alkyl$

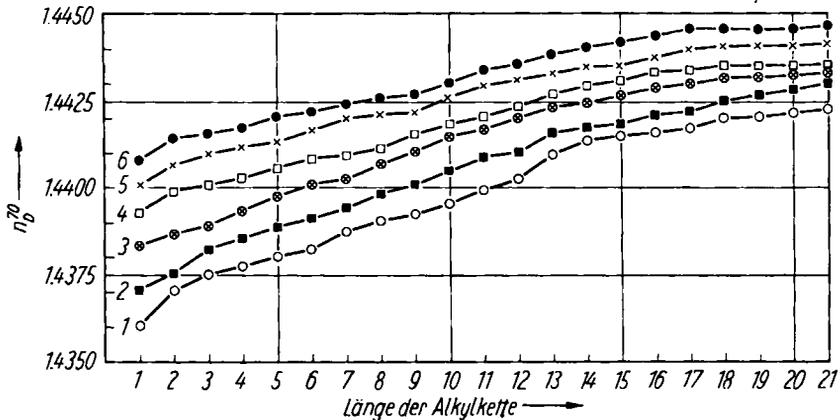


Abbildung 3. Kurven der Brechungsindizes bei 70° ; n_D^{70}
 Kurve 1: $(C_{13}H_{27})_2C(OH)Alkyl$, Kurve 2: $(C_{14}H_{29})_2C(OH)Alkyl$,
 Kurve 3: $(C_{15}H_{31})_2C(OH)Alkyl$, Kurve 4: $(C_{16}H_{33})_2C(OH)Alkyl$,
 Kurve 5: $(C_{17}H_{35})_2C(OH)Alkyl$, Kurve 6: $(C_{18}H_{37})_2C(OH)Alkyl$

Molekülpackung in den Kristallen vermindert, so daß die Schmelzwärmen geringer und die Ausdehnungskoeffizienten größer sind. Das äußert sich automatisch darin, daß der Molekülverband im Kristall schon bei niedrigerer Temperatur gelöst wird. So liegen die Schmelzpunkte bei verzweigten Molekülen niedriger als in unverzweigten. Nur dann, wenn alle drei Alkyle gleich sind, wie bei den *symm.* Trialkyl-carbinolen, ist durch Parallel-Lagerung der drei Alkyle⁶⁾ eine lückenlos dichteste Molekülpackung wie bei einfachen Paraffinen möglich; sie haben so die bisher höchsten Schmelzpunkte in den hier dargestellten homologen Reihen.

Poly-äthylen-Paraffine, soweit sie aus nahezu unverzweigten Linearmolekülen bestehen, haben Schmelzpunkte von 130°, einfach verzweigte Polyäthylene haben niedrigere Schmelzpunkte von 115°¹¹⁾. Am genauesten wurde die Frage von BUCKLEY, CROSS und RAY⁷⁾ untersucht. Sie fanden für reines Paraffin aus der Polymerisation von Diazomethan $-\text{[CH}_2\text{]}_x-$ vom Mol.-Gewicht 20000 einen Schmelzpunkt von 132°; für ein reines Poly-methylparaffin $-\text{[CH]}_x-$ vom Mol.-Gewicht

5800 aus Diazoäthan einen Schmelzpunkt von 90–100° und für ein Poly-äthylparaffin $-\text{[CH]}_x-$ aus Diazopropan vom Mol.-Gewicht 7000 einen Schmelzpunkt von 80 bis 90°. Es ist weiter bekannt, daß Poly-isobutane, z. B. Oppanol, soweit es sich um reine Linearpolymere und nicht um dreidimensional vernetzte Polymere handelt, niedrigere Schmelzpunkte als 130° haben.

Die homologe Reihe der Brechungsindices bei 70° (Abbild. 3) zeigt im Gegensatz zu den Schmelzpunkten regelmäßigen Verlauf.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Synthesen erfolgten in Ansätzen von 0.01 Mol Substanz nach GRIGNARD, entweder aus den früher^{12, 13)} beschriebenen symmetrischen Dialkylketonen und Alkylmagnesiumjodiden oder aus Fettsäure-methylestern und Alkylmagnesiumjodiden, wie früher beschrieben^{6, 14)}.

Die Grignard-Reaktionen gingen im allgemeinen glatt bis zu Alkyljodiden von 18 C-Atomen. Eikosyljodid (20 C) ist nur noch durch tagelanges Kochen mit Mg in Reaktion zu bringen; auch das mißlingt manchmal aus unbekanntem Gründen. Heneikosyljodid (21 C) und Dokosyljodid (22 C) reagieren auch bei tagelangem Kochen in Anwesenheit von Jod nicht mehr mit Mg. Dagegen tritt bei den hohen Jodiden als störende Nebenreaktion die Bildung von Paraffinen aus 2 Moll. Alkylmagnesiumjodid auf, die z. B. beim Eikosyljodid bis zu 40 % des Reaktionsproduktes ausmachen kann. Daneben treten andere störende Produkte auf; so neben den nicht umgesetzten Ausgangsprodukten einfache Paraffinalkohole bzw. einfache Paraffine durch Selbstreduktion der Grignard-Verbindung.

Die Reindarstellung der gesuchten Trialkylcarbinole, deren Rohausbeute 30 bis 60 % beträgt, war wegen der vielen Beiprodukte, die alle mehr oder weniger Paraffincharakter haben, nicht leicht. Fast für jede Substanz mußte ein eigener Weg ausprobiert werden.

¹¹⁾ L. MANDELKERN, M. HELLMANN, D. W. BROWN, D. E. ROBERTS und F. A. QUINN jr., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4093 [1953].

¹²⁾ F. BAYKUT, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C **19**, 121 [1954].

¹³⁾ F. BAYKUT und S. ÖZERIŞ, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C **21**, 102 [1954].

¹⁴⁾ Ş. HERSEK, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul C **22**, 21 [1957].

Die Abtrennung der hohen Paraffine und der hohen Dialkylketone ist am einfachsten, da sie im Gegensatz zu den Trialkylcarbinolen in Äther, Chloroform und Aceton wenig löslich sind. Umgekehrt sind höhere Trialkylcarbinolen in Essigester wenig löslich und können so von einfachen Paraffinalkoholen und Fettsäureestern getrennt werden. Schwierig ist die Abtrennung bei manchen mittleren Trialkylcarbinolen, wenn die Beiprodukte ähnliche Löslichkeiten und Schmelzpunkte wie das gesuchte Produkt haben. Manche Ansätze mußten wir mehrfach wiederholen und bis zu 30mal umkristallisieren, bei 20°, 4° und -17° fraktionieren, fraktioniert eluieren oder die halbgeschmolzenen Kristalle fraktioniert absaugen, bis wir zu reinen Produkten kamen.

Für die Identifizierung der Fraktionen wurden die Schmelzpunkte verwendet, nachdem wir aus unserem sehr großen Material einmal den Verlauf der Schmelzpunkte in den homologen Reihen ungefähr gefunden hatten und einen zu erwartenden Schmelzpunkt vorausberechnen konnten.

Eindeutig konnte die Identität einer Substanz jedoch erst aus ihrer Einordnung in die homologe Reihe der Brechungsindizes bei 70° (Abbild. 3) ersehen werden. Die n_D^{70} aller anderen Beiprodukte liegen um 0.01 bis 0.1 tiefer (bei relativen Apparategenauigkeiten von 0.0002), so daß mit dieser Methode jedesmal eine eindeutige Entscheidung möglich war. Die Verbrennungsanalysen sagen in diesem Falle nicht viel, da sich, vor allem bei höheren Trialkylcarbinolen die C- und H-Werte der Haupt- und der Nebenprodukte nicht mehr sehr weit unterscheiden. Wir hatten mehrfach den Fall, daß wir nach Analyse und Schmelzpunkt die gesuchte Fraktion in der Hand zu haben glaubten, während erst die Bestimmung von n_D^{70} ergab, daß ein Beiprodukt mit ähnlichem C,H-Wert und gleichem Schmelzpunkt vorlag.

Die Reinigung vor allem der mittleren Trialkylcarbinole mit Alkyl-Längen von 1 bis 11 C machte deswegen besondere Schwierigkeiten, weil sich ihre verschiedenen Modifikationen mit ihren verschiedenen Schmelzpunkten, wie sie von Triglyceriden und Fettsäuren bekannt sind¹⁵⁾, nur sehr langsam in die höchstschmelzende Modifikation umwandeln. Die Umwandlung der zuerst kristallisierenden, niedrigstschmelzenden in die höchstschmelzende dauert bis zu einem Jahr. Bei größeren Alkyl-Längen, über 11 C, bei denen die Assoziationskraft der längeren Alkylketten rascher zur optimalen Ordnung im Kristall führt, tritt keine solche Änderung der Schmelzpunkte mit der Zeit ein.

Deswegen sind auch die Schmelzpunkte der vor fast einem Jahr veröffentlichten¹⁴⁾ Di-pentadecyl- und Diheptadecyl-alkyl-carbinole mit Alkyl-Längen von 1 bis 11 C heute höher, und deshalb hier nochmals veröffentlicht; während sich die Schmelzpunkte der damals veröffentlichten Tri-alkyl-carbinole mit Alkyl-Längen von 12 bis 18 C nicht verändert haben.

Alle hier veröffentlichten Substanzen sind aus diesem Grund mindestens ein Jahr alt, und ihre Schmelzpunkte wurden kurz vor der Veröffentlichung nochmals neu bestimmt.

Die Mikroanalysen wurden von Frl. RESAN PAKKAL, Istanbul, ausgeführt.

Di-tridecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{70}	Analysen
Di-tridecyl-methyl-	38.5—40	1.4360	C ₂₈ H ₅₈ O (410.7) Ber. C 81.86 H 14.23 Gef. C 81.72 H 14.46
Di-tridecyl-äthyl-	29 —31	1.4370	C ₂₉ H ₆₀ O (424.7) Ber. C 81.99 H 14.24 Gef. C 82.55 H 14.58
Di-tridecyl-propyl-	43 —45	1.4375	C ₃₀ H ₆₂ O (438.8) Ber. C 82.13 H 14.24 Gef. C 81.57 H 13.82

¹⁵⁾ A. S. BAILEY, Melting and solidification of fats, Interscience Publishers, New York 1950.

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-tridecyl-butyl-	39 —41	1.4377	C ₃₁ H ₆₄ O (452.8)	Ber. C 82.22 H 14.24 Gef. C 81.82 H 13.94
Di-tridecyl-pentyl-	29 —32	1.4380	C ₃₂ H ₆₆ O (466.8)	Ber. C 82.33 H 14.25 Gef. C 82.52 H 14.58
Di-tridecyl-hexyl-	33 —35.5	1.4382	C ₃₃ H ₆₈ O (480.8)	Ber. C 82.42 H 14.25 Gef. C 82.40 H 14.29
Di-tridecyl-heptyl-	34 —35.5	1.4387	C ₃₄ H ₇₀ O (494.9)	Ber. C 82.50 H 14.26 Gef. C 82.85 H 14.79
Di-tridecyl-octyl-	30 —31	1.4390	C ₃₅ H ₇₂ O (508.9)	Ber. C 82.59 H 14.26 Gef. C 82.79 H 14.33
Di-tridecyl-nonyl-	29.5 —30	1.4392	C ₃₆ H ₇₄ O (522.9)	Ber. C 82.67 H 14.26 Gef. C 82.93 H 14.20
Di-tridecyl-decyl-	28 —29	1.4395	C ₃₇ H ₇₆ O (536.9)	Ber. C 82.74 H 14.27 Gef. C 82.50 H 14.35
Di-tridecyl-undecyl-	34 —35	1.4399	C ₃₈ H ₇₈ O (550.9)	Ber. C 82.81 H 14.27 Gef. C 83.05 H 14.76
Di-tridecyl-dodecyl-	36 —37	1.4402	C ₃₉ H ₈₀ O (564.9)	Ber. C 82.88 H 14.27 Gef. C 82.43 H 14.16
Tri-tridecyl-	43 —43.8	1.4410		
	Lit. ⁶⁾ : 43 —43.8			
Di-tridecyl-tetradecyl-	41.5 —43.3	1.4413	C ₄₁ H ₈₄ O (593.0)	Ber. C 83.04 H 14.28 Gef. C 83.03 H 14.05
Di-tridecyl-pentadecyl-	39.8 —41	1.4415	C ₄₂ H ₈₆ O (607.0)	Ber. C 83.08 H 14.28 Gef. C 83.42 H 14.00
Di-tridecyl-hexadecyl-	38.8 —40.3	1.4416	C ₄₃ H ₈₈ O (621.0)	Ber. C 83.15 H 14.28 Gef. C 82.57 H 13.91
Di-tridecyl-heptadecyl-	40.9 —42.1	1.4417	C ₄₄ H ₉₀ O (635.1)	Ber. C 83.20 H 14.28 Gef. C 82.82 H 14.28
Di-tridecyl-octadecyl-	39 —40.2	1.4420	C ₄₅ H ₉₂ O (649.1)	Ber. C 83.26 H 14.29 Gef. C 82.90 H 14.03
Di-tridecyl-nonadecyl-	38.2 —39.7	1.4420	C ₄₆ H ₉₄ O (663.1)	Ber. C 83.30 H 14.29 Gef. C 83.80 H 14.51
Di-tridecyl-eikosyl-	38.7 —40.3	1.4421	C ₄₇ H ₉₆ O (677.1)	Ber. C 83.36 H 14.29 Gef. C 83.83 H 14.24
Di-tridecyl-heneikosyl-	37.7 —39.5	1.4422	C ₄₈ H ₉₈ O (691.2)	Ber. C 83.39 H 14.29 Gef. C 82.74 H 14.30

Di-tetradecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-tetradecyl-methyl-	34 —35	1.4373	C ₃₀ H ₆₂ O (438.7)	Ber. C 82.13 H 14.24 Gef. C 81.88 H 14.29
Di-tetradecyl-äthyl-	28 —30.2	1.4375	C ₃₁ H ₆₄ O (452.8)	Ber. C 82.22 H 14.25 Gef. C 81.95 H 14.30
Di-tetradecyl-propyl-	42.2 —43.8	1.4382	C ₃₂ H ₆₆ O (466.8)	Ber. C 82.33 H 14.25 Gef. C 82.15 H 14.12
Di-tetradecyl-butyl-	38.2 —39.4	1.4385	C ₃₃ H ₆₈ O (480.9)	Ber. C 82.42 H 14.26 Gef. C 82.59 H 14.30
Di-tetradecyl-pentyl-	28.5 —31.5	1.4388	C ₃₄ H ₇₀ O (494.9)	Ber. C 82.50 H 14.26 Gef. C 82.80 H 14.29

Carbinol	Schmp. corr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-tetradecyl-hexyl-	37 – 39.5	1.4391	C ₃₅ H ₇₂ O (508.9)	Ber. C 82.59 H 14.26 Gef. C 82.20 H 14.32
Di-tetradecyl-heptyl-	36.5 – 38.5	1.4394	C ₃₆ H ₇₄ O (522.1)	Ber. C 82.67 H 14.29 Gef. C 83.04 H 14.46
Di-tetradecyl-octyl-	30.5 – 32.8	1.4398	C ₃₇ H ₇₆ O (536.1)	Ber. C 82.75 H 14.29 Gef. C 82.64 H 14.23
Di-tetradecyl-nonyl-	30 – 32	1.4400	C ₃₈ H ₇₈ O (550.1)	Ber. C 82.83 H 14.29 Gef. C 82.68 H 14.32
Di-tetradecyl-decyl-	27.5 – 28.5	1.4403	C ₃₉ H ₈₀ O (564.1)	Ber. C 82.90 H 14.29 Gef. C 83.08 H 14.28
Di-tetradecyl-undecyl-	32 – 33.5	1.4408	C ₄₀ H ₈₂ O (578.2)	Ber. C 82.97 H 14.29 Gef. C 83.40 H 14.56
Di-tetradecyl-dodecyl-	36.4 – 37.3	1.4410	C ₄₁ H ₈₄ O (592.2)	Ber. C 83.04 H 14.30 Gef. C 82.43 H 14.05
Di-tetradecyl-tridecyl-	41 – 41.8	1.4416	C ₄₂ H ₈₆ O (606.2)	Ber. C 83.09 H 14.30 Gef. C 82.34 H 14.45
Tri-tetradecyl-	46.6 – 47	1.4417		
	Lit. 6): 46.6 – 47	1.4433		
Di-tetradecyl-pentadecyl-	45.7 – 46.7	1.4418	C ₄₄ H ₉₀ O (634.3)	Ber. C 83.20 H 14.30 Gef. C 83.53 H 14.94
Di-tetradecyl-hexadecyl-	44.7 – 45.3	1.4420	C ₄₅ H ₉₂ O (648.3)	Ber. C 83.26 H 14.31 Gef. C 83.02 H 13.90
Di-tetradecyl-heptadecyl-	43 – 45	1.4423	C ₄₆ H ₉₄ O (662.3)	Ber. C 83.30 H 14.31 Gef. C 82.85 H 14.48
Di-tetradecyl-octadecyl-	45.5 – 46.5	1.4425	C ₄₇ H ₉₆ O (676.3)	Ber. C 83.36 H 14.31 Gef. C 82.99 H 14.37
Di-tetradecyl-nonadecyl-	42.3 – 44	1.4426	C ₄₈ H ₉₈ O (690.4)	Ber. C 83.39 H 14.31 Gef. C 83.47 H 14.68
Di-tetradecyl-eikosyl-	41 – 42.8	1.4427	C ₄₉ H ₁₀₀ O (704.3)	Ber. C 83.44 H 14.32 Gef. C 84.05 H 14.99
Di-tetradecyl-heneikosyl-	41.1 – 43	1.4430	C ₅₀ H ₁₀₂ O (719.3)	Ber. C 83.48 H 14.32 Gef. C 83.32 H 14.51

Di-pentadecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. corr. °	n_D^{20}	Lit.	Schmp.
Di-pentadecyl-methyl-	46.5 – 47.4	1.4383	14)	45.4 – 46.4
Di-pentadecyl-äthyl-	40 – 42	1.4387	14)	36.2 – 38
Di-pentadecyl-propyl-	54.5 – 56	1.4389	14)	52.8 – 54
Di-pentadecyl-butyl-	50.6 – 52	1.4393	14)	50.2 – 51.4
Di-pentadecyl-pentyl-	37.5 – 39.8	1.4397	14)	36.4 – 37.4
Di-pentadecyl-hexyl-	43 – 45.5	1.4400	14)	41 – 42.5
Di-pentadecyl-heptyl-	43.3 – 44.4	1.4402	14)	42.6 – 43.7
Di-pentadecyl-octyl-	39.5 – 40.5	1.4407	14)	37.3 – 39
Di-pentadecyl-nonyl-	34 – 35.3	1.4410	14)	32 – 34.5
Di-pentadecyl-decyl-	30.8 – 32.5	1.4415	14)	30.8 – 32

Die früher bestimmten Schmelzpunkte^{6,14)} von Di-pentadecyl-undecyl-carbinol bis Di-pentadecyl-octadecyl-carbinol waren nach zweijährigem Lagern unverändert.

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-pentadecyl-nonadecyl-	51 --52	1.4432	C ₅₀ H ₁₀₂ O (719.3)	Ber. C 83.48 H 14.29 Gef. C 83.22 H 13.99
Di-pentadecyl-eikosyl-	48.3--49.5	1.4433	C ₅₁ H ₁₀₄ O (733.3)	Ber. C 83.53 H 14.29 Gef. C 83.20 H 14.27
Di-pentadecyl-heneikosyl-	48 --49	1.4433	C ₅₂ H ₁₀₆ O (747.4)	Ber. C 83.57 H 14.29 Gef. C 83.65 H 14.28

Di-hexadecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-hexadecyl-methyl-	42 --43.6	1.4392	Lit. ¹⁶⁾ ; Schmp. 40.5--41°	
Di-hexadecyl-äthyl-	40.5--42.1	1.4398	Lit. ¹⁶⁾ ; Schmp. 37.5--38.5°	
Di-hexadecyl-propyl-	51.6--53.4	1.4400	C ₃₆ H ₇₄ O (522.9)	Ber. C 82.67 H 14.26 Gef. C 82.20 H 14.29
Di-hexadecyl-butyl-	48 --49.5	1.4402	Lit. ¹⁶⁾ ; Schmp. 41.5--42°	
Di-hexadecyl-pentyl-	40 --42.5	1.4405	C ₃₈ H ₇₈ O (551.0)	Ber. C 82.81 H 14.27 Gef. C 83.17 H 14.14
Di-hexadecyl-hexyl-	46.5--47.5	1.4408	C ₃₉ H ₈₀ O (565.0)	Ber. C 82.88 H 14.27 Gef. C 82.22 H 14.25
Di-hexadecyl-heptyl-	45.8 --47	1.4409	C ₄₀ H ₈₂ O (579.0)	Ber. C 82.97 H 14.27 Gef. C 82.64 H 14.30
Di-hexadecyl-octyl-	43.4--44.3	1.4411	C ₄₁ H ₈₄ O (593.0)	Ber. C 83.04 H 14.28 Gef. C 82.87 H 14.34
Di-hexadecyl-nonyl-	36.5--38	1.4415	C ₄₂ H ₈₆ O (607.1)	Ber. C 83.08 H 14.28 Gef. C 82.81 H 14.29
Di-hexadecyl-decyl-	31.5--32.9	1.4418	C ₄₃ H ₈₈ O (621.1)	Ber. C 83.14 H 14.28 Gef. C 83.03 H 14.25
Di-hexadecyl-undecyl-	36.9--37.9	1.4420	C ₄₄ H ₉₀ O (635.1)	Ber. C 83.20 H 14.28 Gef. C 82.95 H 14.29
Di-hexadecyl-dodecyl-	41.6--42.4	1.4423	C ₄₅ H ₉₂ O (649.1)	Ber. C 83.26 H 14.29 Gef. C 82.56 H 14.18
Di-hexadecyl-tridecyl-	42.3--44.2	1.4427	C ₄₆ H ₉₄ O (663.2)	Ber. C 83.29 H 14.29 Gef. C 82.92 H 14.00
Di-hexadecyl-tetradecyl-	46.2--48.4	1.4429	C ₄₇ H ₉₆ O (677.2)	Ber. C 83.34 H 14.29 Gef. C 82.96 H 14.27
Di-hexadecyl-pentadecyl-	52.3--53.3	1.4431	C ₄₈ H ₉₈ O (691.2)	Ber. C 83.39 H 14.29 Gef. C 83.03 H 14.51
Tri-hexadecyl-	54.5--56.4	1.4433	Lit. ⁶⁾ : 56.2--57.3	
Di-hexadecyl-heptadecyl-	55 --55.5	1.4434	C ₅₀ H ₁₀₂ O (719.3)	Ber. C 83.49 H 14.30 Gef. C 83.40 H 14.06
Di-hexadecyl-octadecyl-	53.2--54.8	1.4435	C ₅₁ H ₁₀₄ O (733.3)	Ber. C 83.53 H 14.30 Gef. C 83.05 H 14.12
Di-hexadecyl-nonadecyl-	51.5--53	1.4435	C ₅₂ H ₁₀₆ O (747.4)	Ber. C 83.57 H 14.30 Gef. C 83.99 H 14.50
Di-hexadecyl-eikosyl-	54.5--55.9	1.4435	C ₅₃ H ₁₀₈ O (761.4)	Ber. C 83.61 H 14.30 Gef. C 83.10 H 13.83
Di-hexadecyl-heneikosyl-	51.5--52.7	1.4435	C ₅₄ H ₁₁₀ O (775.4)	Ber. C 83.63 H 14.30 Gef. C 83.14 H 14.24

¹⁶⁾ M. BRINI, Bull. Soc. chim. France 1955, 343.

Di-heptadecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Lit.	Schmp. °
Di-heptadecyl-methyl-	55 — 56.4	1.4400	14)	52.5 — 53.5
Di-heptadecyl-äthyl-	46 — 48	1.4406	14)	44.4 — 45.7
Di-heptadecyl-propyl-	58 — 60.5	1.4409	14)	57.8 — 59
Di-heptadecyl-butyl-	57 — 58.7	1.4411	14)	unverändert
Di-heptadecyl-pentyl-	45.4 — 46.8	1.4413	14)	unverändert
Di-heptadecyl-hexyl-	51 — 54	1.4416	14)	48 — 51
Di-heptadecyl-heptyl-	51.5 — 53.5	1.4420	14)	50.2 — 52.7
Di-heptadecyl-octyl-	47.5 — 49.8	1.4421	14)	unverändert
Di-heptadecyl-nonyl-	43.5 — 45.5	1.4422	14)	43 — 44
Di-heptadecyl-decyl-	35.5 — 36.5	1.4426	14)	unverändert
Di-heptadecyl-undecyl-	39 — 40.5	1.4429	14)	39 — 39.8

Die früher bestimmten Schmelzpunkte^{6,14)} von Di-heptadecyl-dodecyl-carbinol bis Di-heptadecyl-octadecyl-carbinol waren nach zweijährigem Lagern unverändert.

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-heptadecyl-nonadecyl-	57.5 — 58.5	1.4440	$C_{54}H_{110}O$ (775.4)	Ber. C 83.63 H 14.29 Gef. C 83.41 H 14.27
Di-heptadecyl-eikosyl-	57.7 — 59	1.4440	$C_{55}H_{112}O$ (789.4)	Ber. C 83.67 H 14.29 Gef. C 83.99 H 14.32
Di-heptadecyl-heneikosyl-	59 — 60.3	1.4441	$C_{56}H_{114}O$ (803.4)	Ber. C 83.71 H 14.30 Gef. C 83.55 H 14.25

Di-octadecyl-alkyl-carbinole

Carbinol	Schmp. korr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-octadecyl-methyl-	51 — 52.4	1.4407	$C_{38}H_{78}O$ (551.0)	Ber. C 82.81 H 14.27 Gef. C 82.56 H 14.29
Di-octadecyl-äthyl-	47.5 — 49.2	1.4414	$C_{39}H_{80}O$ (565.0)	Ber. C 82.88 H 14.27 Gef. C 82.60 H 14.25
Di-octadecyl-propyl-	59 — 60.3	1.4415	$C_{40}H_{82}O$ (579.1)	Ber. C 82.97 H 14.27 Gef. C 82.72 H 14.28
Di-octadecyl-butyl-	54 — 56	1.4417	$C_{41}H_{84}O$ (593.1)	Ber. C 83.04 H 14.28 Gef. C 82.86 H 13.91
Di-octadecyl-pentyl-	40 — 42.9	1.4420	$C_{42}H_{86}O$ (607.1)	Ber. C 83.08 H 14.28 Gef. C 82.24 H 14.49
Di-octadecyl-hexyl-	52 — 54	1.4422	$C_{43}H_{88}O$ (621.1)	Ber. C 83.14 H 14.28 Gef. C 83.02 H 14.22
Di-octadecyl-heptyl-	51 — 54	1.4424	$C_{44}H_{90}O$ (635.2)	Ber. C 83.20 H 14.28 Gef. C 82.84 H 14.14
Di-octadecyl-octyl-	48.5 — 51	1.4426	$C_{45}H_{92}O$ (649.2)	Ber. C 83.26 H 14.29 Gef. C 83.91 H 14.63
Di-octadecyl-nonyl-	46.2 — 47.8	1.4427	$C_{46}H_{94}O$ (663.2)	Ber. C 83.29 H 14.29 Gef. C 83.29 H 14.56
Di-octadecyl-decyl-	36.5 — 38	1.4430	$C_{47}H_{96}O$ (677.2)	Ber. C 83.34 H 14.29 Gef. C 83.49 H 14.28
Di-octadecyl-undecyl-	41 — 42.5	1.4434	$C_{48}H_{98}O$ (691.3)	Ber. C 83.39 H 14.29 Gef. C 83.67 H 14.63

Carbinol	Schmp. korrr. °	n_D^{20}	Analysen	
Di-octadecyl-dodecyl-	44.3—45.3	1.4436	C ₄₉ H ₁₀₀ O (705.3)	Ber. C 83.44 H 14.29 Gef. C 83.42 H 14.65
Di-octadecyl-tridecyl-	47.7—49	1.4438	C ₅₀ H ₁₀₂ O (719.3)	Ber. C 83.48 H 14.29 Gef. C 83.15 H 14.03
Di-octadecyl-tetradecyl-	50.5—52.4	1.4441	C ₅₁ H ₁₀₄ O (733.3)	Ber. C 83.53 H 14.29 Gef. C 83.40 H 14.75
Di-octadecyl-pentadecyl-	52.9—54.2	1.4442	C ₅₂ H ₁₀₆ O (747.4)	Ber. C 83.57 H 14.29 Gef. C 83.62 H 14.75
Di-octadecyl-hexadecyl-	56.5—57.8	1.4444	C ₅₃ H ₁₀₈ O (761.4)	Ber. C 83.61 H 14.29 Gef. C 83.23 H 14.40
Di-octadecyl-heptadecyl-	61.6—62.6	1.4446	C ₅₄ H ₁₁₀ O (775.4)	Ber. C 83.63 H 14.29 Gef. C 83.14 H 14.35
Tri-octadecyl-	64—64.8	1.4446	Lit. ⁶⁾ : unverändert	
Di-octadecyl-nonadecyl-	62—63.5	1.4446	C ₅₆ H ₁₁₄ O (803.5)	Ber. C 83.71 H 14.30 Gef. C 83.32 H 14.34
Di-octadecyl-eikosyl-	60.8—62.2	1.4446	C ₅₇ H ₁₁₆ O (817.5)	Ber. C 83.74 H 14.30 Gef. C 84.43 H 14.30
Di-octadecyl-heneikosyl-	59.4—61	1.4447	C ₅₈ H ₁₁₈ O (831.5)	Ber. C 83.77 H 14.30 Gef. C 83.76 H 14.51

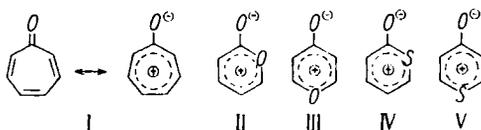
ROLAND MAYER

PSEUDO-TROPONE VOM TYP DER α - UND γ -PYRONE, THIA- UND THIA-THIO-PYRONE UND ENTSPRECHENDER BENZODERIVATE. 2.3;6.7-DIBENZO-TROPOTHION-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig
(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Nicht nur γ -Pyrone, sondern auch α -Pyrone und Thia-pyrone sind Pseudo-Tropone. Die beständigen tieffarbenen Thia-thio-pyrone verhalten sich pseudoaromatisch. Im Gegensatz zum Thia-thio-xanthon zeigt Dibenzo-tropothion ungesättigtes Verhalten.

Seit der Synthese des Tropons (I), des Bindegliedes zwischen Tropiliden und Tropolon, haben sich zahlreiche Arbeitskreise mit dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften befaßt¹⁾. Es besitzt überwiegend pseudoaromatischen Charakter.



¹⁾ Vgl. Zusammenfass.: F. SANTAVY, Chem. Techn. 8, 316, 445, 512 [1956], T. NOZOE, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe [Wien] Bd. XIII, 232 [1956].