

# Studien an höhermolekularen, verzweigten Carbonsäuren. I

Von A. METZGER und G. GAWALEK

## Inhaltsübersicht

Es wurden eine Reihe Iso-Fettsäuren mit 12–18 C-Atomen im Molekül auf ihre Verwendbarkeit bei der Seifenherstellung untersucht im Vergleich mit ihren zugehörigen n-Fettsäuren. Ausgewählt wurden substituierte Fettsäuren, die auch als Dialkylessigsäuren bezeichnet werden. Sie zeigen keinerlei Merkmale, die ihre Verwendung in den Seifen ausschließen, lediglich ist die Möglichkeit des Aussalzens bei einigen Isosäuren wegen der leichten Löslichkeit ihrer Na-Salze nicht gegeben.

Parachor und Molrefraktionen verhalten sich völlig normal, sie erfahren bei Einführung eines Substituenten in die jeweiligen Fettsäuren oder bei dessen Verlängerung eine Erhöhung der zugehörigen Werte um die bekannten Inkremente für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe; obwohl von anderen Autoren an Kohlenwasserstoffen anders geartete Beobachtungen gemacht worden waren.

Die Bindungszustände in den Isosäuren bleiben also stets die gleichen und ändern sich auch bei längstmöglicher Verzweigung nicht. Eine Konstitutionsermittlung an diesen Fettsäuren mit Hilfe von Parachor und Molrefraktion ist deswegen nicht möglich, weil diese Kriterien für die n-Fettsäuren und ihre Isomeren konstant bleiben.

Es erscheint daher wünschenswert, die Befunde an den Iso-Kohlenwasserstoffen notwendigerweise einer Überprüfung zu unterziehen.

---

Seitdem die seifenbildenden Fraktionen der Fettsäuren aus der Paraffinoxydation zur Herstellung von Seifen, insbesondere von Stückseifen, herangezogen worden sind, haben sich regelmäßig störende und unerwünschte Begleiterscheinungen gezeigt und sind erhebliche Unterschiede in den Eigenschaften der PO-Fettsäuren im Vergleich zu den natürlichen Fettsäuren beobachtet worden.

Es ist verschiedentlich die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Ursache dieser unerwünschten Begleiterscheinungen bei der Verwendung der Oxydationsfettsäuren in den in diesen vorhandenen verzweigten Fettsäuren zu suchen sei. Diese Vermutungen blieben jedoch unbewiesen und bisher sind keine systematischen und grundlegenden Untersuchungen hierüber angestellt worden.

Es war daher aus mehrfachen Gründen von Interesse, eine Anzahl verzweigter Fettsäuren, besonders die im Bereich von 12–18 C-Atomen

liegenden, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen und festzustellen, worin die Unterschiede zwischen Iso- und n-Fettsäuren bestehen und inwieweit das unterschiedliche Verhalten auf die Seifenherstellung und die Eigenschaften der Seifen von Einfluß ist.

In letzter Zeit haben andere Autoren (BREUSCH und Mitarb.<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>, WEITZEL und Mitarb.<sup>3)</sup> ebenfalls eine Reihe von Isofettsäuren hergestellt, aber nur solche Untersuchungen vorgenommen, die in erster Linie für biologische Reaktionsabläufe von Interesse waren. Zum Teil wurden die gleichen Isosäuren verwendet, die auch wir benötigten, so daß wir die Identität dieser Säuren mit den von uns benötigten feststellen konnten.

Unsere Untersuchungen umfassen die Isomeren der Fettsäuren von 12—19 C-Atomen im Molekül (Tabelle 1), einschließlich der zugehörigen n-Fettsäuren.

Als Vertreter der verzweigten Fettsäuren wurden solche vom Typ der Dialkylelessigsäuren gewählt und in der Hauptsache über die Malonestersynthese gewonnen. Wir waren der Ansicht, daß diese auch als  $\alpha$ -alkylierte Fettsäuren anzusprechende Isokarbonsäuren uns genügenden Aufschluß geben und die gefundenen Eigenschaften das eingangs aufgezeigte Verhalten der PO-Fettsäuren erklären würde. Die Säuren sind völlig geruchlos und zeigen nach einjähriger Aufbewahrung keinerlei Verfärbungen.

Die Messungen der Dichten und Refraktionen sollten zunächst ein Kriterium für die Reinheit der verwendeten Substanzen darstellen. Daneben sollte untersucht werden, in welcher Weise Dichte und Refraktion je nach Art der Verzweigung und bezogen auf die Molekülgröße sich ändern.

Die Werte für die Oberflächenspannungen der Na-Salzlösungen sind ein Maß für die mögliche praktische Verwendung der verzweigten Fettsäuren als oberflächenaktive Stoffe teils für sich allein, teils im Gemisch mit anderen n-Fettsäuren.

Die Untersuchungen über die Aussalzbarkeit der Natriumsalzlösungen geben Aufschluß über die Höhe evtl. Verluste an oberflächenaktiver, seifenbildender Substanz bei der Seifenherstellung, soweit in dem Fettsäuregemisch verzweigte Fettsäuren vorhanden sind. Es wurde hierzu eine neue Methode entwickelt, die es gestattet, auch geringe Substanzmengen auf ihr Verhalten gegen Salzlösungen zu untersuchen.

<sup>1)</sup> BREUSCH u. ULUSOY, Hoppe-Seylers Z. **286**, 159 (1950).

<sup>2)</sup> BREUSCH u. ULUSOY, Chem. Ber. **1953**, 688.

<sup>3)</sup> WEITZEL u. WOJAHN, Hoppe-Seilers Z. **287**, 65 (1951).

Tabelle 1 ( $C_{12}$ — $C_{19}$ )  
 n-Fettsäuren und iso-Fettsäuren  
 Schmelzpunkt, Dichte, Brechung und SZ

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Säure	Fp. ° C	$n_D^{70}$	$d_4^{70}$	SZ	
					gef.	theor.
$C_{12}$						
1	Laurinsäure	43,5	1,4230	0,8546	282,7	280
2	1-2-Methyl- nonyl-essigsäure		1,4222	0,8506	279,0	280
3	1-5-Methyl- nonyl-essigsäure		1,4227	0,8610	278,0	280
4	Äthyl-oktyl-essigsäure		1,4211	0,8549	275,3	280
5	Butyl-hexyl-essigsäure		1,4193	0,8542	275,6	280
6	Di-iso-amyl-essigsäure		1,4168	0,8448	282,0	280
$C_{13}$						
7	Tridekansäure	42,0	1,4253	0,8547	258,2	261
8	Propyl-oktyl-essigsäure		1,4226	0,8534	254	261
9	iso-Amyl-hexyl- essigsäure		1,4205	0,8462	261,8	261
$C_{14}$						
10	Myristinsäure	53,8	1,4274	0,8528	246,9	245
11	Methyl-undecyl- essigsäure		1,4261	0,8524	240,5	245
12	Äthyl-decyl-essigsäure		1,4258	0,8535	246,4	245
13	Butyl-oktyl-essigsäure		1,4237	0,8499	242,0	245
14	Hexyl-hexyl-essigsäure		1,4238	0,8537	241,0	245
$C_{15}$						
15	Pentadekansäure	52,6	1,4294	0,8514	228	231
16	iso-Amyl-oktyl-essigsäure		1,4246	0,8448	227,8	231
$C_{16}$						
17	Palmitinsäure	62,4	1,4306	0,8487	213,5	219
18	Äthyl-dodecyl-essigsäure		1,4273	0,8445	210	219
19	Butyl-decyl-essigsäure		1,4266	0,8447	213	219
20	Hexyl-oktyl-essigsäure		1,4253	0,8463	217	219
$C_{17}$						
21	Heptadekansäure	62	1,4336	0,8499	201	207
22	Propyl-dodecyl-essigsäure		1,4299	0,8465	202	207
23	iso-Amyl-decyl-essigsäure		1,4281	0,8410	201,7	207
$C_{18}$						
24	Stearinsäure	68,5	1,4338	0,8490	194	197
25	Äthyl-Tetra-decyl- essigsäure		1,4318	0,8453	197	197

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Bezeichnung der Säure	Fp. ° C	$n_D^{70}$	$d_4^{70}$	SZ	
					gef.	theor.
26	Butyl-dodecyl-essigsäure		1,4298	0,8458	198,1	197
27	Di-oktyl-essigsäure		1,4308	0,8447	197,3	197
	$C_{19}$					
28	Nonandekansäure	64,5	1,4351	0,8468	183	188
29	Propyl-tetra-decyl- essigsäure		1,4324	0,8424	181	188
30	iso-Amyl-dodecyl- essigsäure		1,4315	0,8389	182	188

Inwieweit die Isofettsäuren auch für die erhöhte Corrosionsfähigkeit solche enthaltender Gemische der Paraffinoxydations-Fettsäuren verantwortlich gemacht werden können, war unter Umständen aus unterschiedlichen Werten der Leitfähigkeiten der Salzlösungen zu ersehen.

Außerdem wurden die Oberflächenspannungen der freien Isofettsäuren bestimmt einmal deswegen, weil die Werte hierfür bisher unbekannt waren, zum anderen, weil aus der bekannten Berechnung des Parachors P aus Oberflächenspannung und Dichte möglicherweise Rückschlüsse auf vorhandene Verzweigungen und auf die Art der Verzweigung gezogen werden konnten, zumal G. EDGAR und G. CALINGAERT u. a.<sup>4)5)</sup> merkliche Unterschiede der Parachorwerte von strukturisomeren Kohlenwasserstoffen, allerdings nur bei solchen mit einer Gesamt-C-Atomzahl nicht über 8, gefunden haben. Aus gleichen Gründen wurden auch die Molrefraktionen für die einzelnen Säuren bestimmt, da auch für dieses Kriterium die Möglichkeit bestand, Unterschiede zu finden, je nach Art und Länge der vorhandenen Verzweigungen.

Die vorgenommenen Messungen zur Feststellung der Aussalzbarkeit und der Oberflächenspannung der Na-Salze brachten keine überraschenden Ergebnisse. Beides ist abhängig von der Gesamt-C-Atomzahl und von der Länge der Verzweigung (Tabelle 2, 3, 4 und 5).

Auch die Bestimmungen der Leitfähigkeiten einiger Lösungen von Na-Salze der Isosäuren, ließen erwartungsgemäß keine erhöhte Dissoziation gegenüber solchen der geradkettigen Säuren erkennen (Tabelle 6).

Lediglich beim Parachor und bei der Molrefraktion ergaben sich einige Besonderheiten. So zeigten die Parachor-Werte der isomeren Säuren bei steigender Verzweigung eine abfallende Tendenz. Die Mol-

<sup>4)</sup> G. EDGAR u. G. CALINGAERT, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1483, 1540 (1929).

<sup>5)</sup> RICHARDS, SPEYERS u. CARVER, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1196 (1924) u. a.

Tabelle 2  
 Aussalzbarkheit der 25proz. Na-Seifenlösungen der n- und iso-Fettsäuren  
 gemessen mit Hilfe der Oberflächenspannung der ausgesalzten und filtrierten Lösungen. 100proz. Aussalzbarkheit > 73 dyn/cm

Lfd. Nr.	26,4%	23,1%	NaCl-Menge 16,7%	9,1%	4,75%
1	dyn/cm	80,51 dyn/cm	76,15 dyn/cm	keine Aus- salzung	keine Aus- salzung
2	75,27	—	—	—	—
3	53,41	30,68	—	—	—
4	45,96	—	—	—	—
5	32,34	—	—	—	—
6	—	20% NaCl 76,15	58,66	—	—
7	67,4	—	—	—	—
8	38,55	—	—	—	—
9	—	—	—	75,26	nicht aussalzbar 7,4% NaCl 75,27 dyn/cm
10	79,64	78,77	77,02	72,21	53,25

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.		NaCl-Menge					4,75%	Wiederholung 16,7%: 28,06 dyn/cm
		26,4%	23,1%	16,7%	9,1%	4,75%		
11	Äthyl-decyl- essigsäure	81,32	77,02	77,02	28,28	—	—	—
12	Butyl-oktyl- essigsäure	76,15	72,05	29,00	—	—	—	—
13	Hexyl-hexyl- essigsäure	79,64	71,77	32,87	—	—	—	—
14	$C_{15}$ Pentadekan- säure	—	—	—	78,77	7,4% NaCl 73,52	4,75% NaCl keine Aussalzung	—
15	iso-Amyl-oktyl- essigsäure	82,26	78,77	71,76	31,56	—	—	—
16	$C_{16}$ Palmitinsäure	—	—	—	72,65	7,4% NaCl 72,65	4,75% NaCl keine Aussalzung	—
17	Äthyl-dodecyl- essigsäure	—	80,52	77,02	75,27	46,40	—	—
18	Butyl-decyl- essigsäure	77,90	78,53	52,59	34,18	—	—	—
19	Hexyl-oktyl- essigsäure	—	78,77	74,41	33,3	—	—	—
20	$C_{17}$ Heptadekan- säure	—	—	—	—	71,80	2,9% NaCl keine Aussalzung	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.		NaCl-Menge					
		26,4%	23,1%	16,7%	9,1%	4,75%	
21	Propyl-dodecyl- essigsäure	—	80,52	77,90	74,40	29,21	
22	iso-Amyl-decyl- essigsäure	—	80,52	74,40	57,60	50,02	
23	C <sub>18</sub> Stearinsäure	—	—	—	72,65	72,55	2,4% NaCl keine Aussalzung 2,9% NaCl 71,05 dyn/cm
24	Äthyl-etra- decyl-essigsäure	—	—	77,90	71,80	65,25	
25	Butyl-dodecyl- essigsäure	—	—	75,80	61,28	50,88	
26	Di-oktyl- essigsäure	80,52	—	80,52	75,38	65,82	
27	C <sub>19</sub> Nonadekan- säure	—	—	—	—	72,65	2,9% NaCl:70,91 dyn/cm 2,4% keine Aussalzung Es tritt bei 2,9% NaCl Gelbildung ein
28	Propyl-tetra- decyl-essigsäure	—	—	78,77	74,04	70,91	
29	iso-Amyl-do- decyl-essigsäure	—	—	79,56	77,15	35,05	

Tabelle 3  
Aussalzbareit  
geordnet nach der längsten Kette

Längste Kette	Länge der Verzweigung	Ges. C-Atomzahl	NaCl-Menge				
			26,4%	23,1%	16,7%	9,1%	4,75%
C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>12</sub>	45,96 <sup>b)</sup>	—	—	—	—
	C <sub>5</sub>	C <sub>13</sub>	38,55	—	—	—	—
	C <sub>6</sub>	C <sub>14</sub>	79,64	71,77 <sup>b)</sup>	32,87 <sup>b)</sup>	—	—
C <sub>10</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	53,41	30,68	—	—	—
	C <sub>3</sub>	C <sub>13</sub>	67,4	—	—	—	—
	C <sub>4</sub>	C <sub>14</sub>	76,15	72,05	29,00	—	—
	C <sub>5</sub>	C <sub>15</sub>	82,26	78,77	71,76	31,56 <sup>b)</sup>	—
	C <sub>6</sub>	C <sub>16</sub>	—	78,77	74,41	33,3	—
	C <sub>7</sub>	C <sub>17</sub>	80,52	—	80,52	75,38	65,82 <sup>c)</sup>
	C <sub>8</sub>	C <sub>18</sub>	—	—	—	—	—
C <sub>11</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>12</sub>	—	—	—	—	—
C <sub>12</sub>	—	C <sub>12</sub>	—	80,51	76,15	—	—
	C <sub>2</sub>	C <sub>14</sub>	81,32	77,02	77,02	28,28	—
	C <sub>4</sub>	C <sub>16</sub>	77,80	78,53	52,59	34,18	—
	C <sub>5</sub>	C <sub>17</sub>	—	80,52	74,40	57,60	50,02
C <sub>13</sub>	—	C <sub>13</sub>	—	76,15	58,66	—	—
	C <sub>1</sub>	C <sub>14</sub>	79,64	78,77	77,02	72,21	53,25
C <sub>14</sub>	—	C <sub>14</sub>	—	—	—	75,26	—
	C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	—	80,52	77,02	75,27	46,40
	C <sub>3</sub>	C <sub>17</sub>	—	80,52	77,90	74,40	29,21
	C <sub>4</sub>	C <sub>18</sub>	—	—	75,80	61,28	50,88
	C <sub>5</sub>	C <sub>19</sub>	—	—	79,56	77,15	35,05
C <sub>17</sub>	—	C <sub>17</sub>	—	—	—	—	71,80
C <sub>18</sub>	—	C <sub>18</sub>	—	—	—	72,65	72,55
C <sub>19</sub>	—	C <sub>19</sub>	—	—	—	—	72,65
Längste Kette	Länge der Verzweigung	Ges. C-Atomzahl	16,7%	9,1%	7,4%	4,75%	
C <sub>15</sub>	—	C <sub>15</sub>	—	78,77	73,52	0	
C <sub>16</sub>	—	C <sub>16</sub>	—	72,65	72,65	0	
	C <sub>2</sub>	C <sub>18</sub>	77,90	71,80	—	65,25	
	C <sub>3</sub>	C <sub>19</sub>	78,77	74,04	—	70,91	

<sup>b)</sup> Gemessene Oberflächenspannungen der ausgesalzenen und filtrierten Lösungen in dyn/cm.

Tabelle 4  
Oberflächenspannung der Na-Seifenlösungen

Lfd. Nr.	Name der Säure	Anzahl C-Atome der längsten Kette	2proz. Lsg. 25° (dyn/cm)	0,2proz. Lsg. 25° (dyn/cm)
$C_{12}$				
1	Laurinsäure	12	34,29	47,3
2	Methyl-nonyl-essigsäure	11	35,64	57,16
3	Äthyl-oktyl-essigsäure	10	32,30	52,28
4	Butyl-hexyl-essigsäure	8	37,45	59,10
5	Di-iso-amyl-essigsäure	7	37,82	61,10
$C_{14}$				
6	Myristinsäure	14	31,63	34,24
7	Methyl-undecyl-essigsäure	13	35,78	36,75
8	Äthyl-decyl-essigsäure	12	34,98	45,38
9	Butyl-oktyl-essigsäure	10	31,41	46,13
10	Hexyl-hexyl-essigsäure	8	26,54	46,42
$C_{16}$				
11	Palmitinsäure	16	—	—
12	Äthyl-dodecyl-essigsäure	14	32,36	35,20
13	Butyl-decyl-essigsäure	12	30,68	32,78
14	Hexyl-oktyl-essigsäure	10	28,64	30,97
$C_{18}$				
15	Stearinsäure	18	—	—
16	Äthyl-tetradecyl-essigsäure	16	35,14	35,42 <sup>7)</sup>
17	Butyl-dodecyl-essigsäure	14	31,06	31,21
18	Oktyl-oktyl-essigsäure	10	26,14	25,35

refraktionen zeigten dagegen diese Tendenz nicht in gleichem Maße, obwohl ein ähnliches Verhalten zu erwarten war (Tabelle 7 und 8). Zwar war von anderen Autoren sowohl bei Errechnung des Parachors als auch bei der der Molrefraktion an einigen isomeren Kohlenwasserstoffen ein mehr oder weniger großer Unterschied zwischen den einzelnen Isomeren beobachtet worden, doch glauben wir, daß die hierfür gegebene Erklärung zumindest für die isomeren Säuren nicht zutreffend sein kann. Da es sich sowohl beim Parachor als auch bei der Molrefraktion um additive Größen handelt, dürften sich die Werte für die einzelnen Isomeren nicht ändern, sondern konstant bleiben, wenn nicht die Bindungszustände mit Art und Länge der Verzweigung eine Änderung erfahren sollten. Für diese An-

<sup>7)</sup> Die einzige Isosäuren-Seifenlösung, die teilweise fest wird.

Tabelle 5  
Oberflächenspannungen der Na-Seifenlösungen  
(geordnet nach der längsten Kette)

Lfd. Nr.	Längste Kette	Länge der Verzweigung	Gesamt-C-Zahl	2proz. Lsg. 25° (dyn/cm)	0,2proz. Lsg. 25° (dyn/cm)
1	C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>12</sub>	37,45	59,10
2	C <sub>8</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>14</sub>	26,54	46,42
3	C <sub>10</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	32,30	52,28
4	C <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>14</sub>	31,41	46,13
5	C <sub>10</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>16</sub>	28,64	30,97
6	C <sub>10</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>18</sub>	26,14	25,35
7	C <sub>11</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>12</sub>	35,64	57,16
8	C <sub>12</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>14</sub>	34,98	45,38
9	C <sub>12</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>16</sub>	30,68	32,78
10	C <sub>13</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>14</sub>	35,78	36,75
11	C <sub>14</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	32,36	35,20
12	C <sub>14</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>18</sub>	31,06	31,21
13	C <sub>16</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>18</sub>	35,14	35,42

nahme liegt allerdings unseres Erachtens nach vorläufig keine Berechtigung vor.

Denn ordnet man die gefundenen Werte nicht nach der Isomerie, sondern wählt als Ordnungsschema das der längsten Kette, so wird offenbar, daß der zuerst in Erscheinung getretene Abfall des Parachors bei den isomeren Säuren nicht auf einen verschiedenartigen Bindungszustand zurückzuführen ist, sondern, daß wahrscheinlich nicht zu vermeidende Meßfehler und möglicherweise auch eine nicht absolute Reinheit der Substanzen verantwortlich gemacht werden müssen. Aus diesem Ordnungsprinzip der längsten Kette ist ohne weiteres abzulesen, daß der Parachor jeweils um das Inkrement einer CH<sub>2</sub>-Gruppe mit zunehmender Verzweigung ebenfalls zunimmt, ebenso wie es bei Verlängerung der Kette einer geraden Fettsäure der Fall ist (Tabelle 9).

In ebenso auffallender Weise ordnen sich nach diesem Prinzip auch die Molrefraktionen ein. Hierbei ergab sich für die CH<sub>2</sub>-Gruppe ein Inkrement im Mittel von 4,65<sup>8)</sup>. Bei den geradkettigen Fettsäuren wurde

<sup>8)</sup> Nach F. EISENLOHR u. F. LÖWE; 4,618 (Refraktometrisches Hilfsbuch, 2. Aufl., 1952, S. 131).

Tabelle 6  
Messung der Leitfähigkeit von Na-Seifen in absolutem Methanol

c	$\kappa$	$\lambda_c$	$\kappa$	$\lambda_c$	
	Tridekansäure		iso-Amyl-hexyl-essigsäure		
n/ 32	0,001389	44,43	0,001388	44,41	0,02 = 0,04%
n/ 64	0,0008158	52,21	0,0008173	52,30	0,09 = 0,17%
n/ 128	0,0004587	58,71	0,0004596	58,83	0,12 = 0,20%
n/ 256	0,0002490	63,75	0,0002498	63,94	0,19 = 0,29%
n/ 512	0,0001299	66,48	0,0001294	66,23	0,25 = 0,38%
n/1024	0,00007103	72,74	0,00007034	72,02	0,72 = 1,00%
	Palmitinsäure		Hexyl-oktyl-essigsäure		
n/ 32	0,001346	43,07	0,001332	42,63	0,44 = 1,02%
n/ 64	0,0007891	50,50	0,0007859	50,30	0,20 = 0,40%
n/ 128	0,0004445	56,90	0,0004415	56,52	0,38 = 0,67%
n/ 256	0,0002407	61,63	0,0002401	61,45	0,18 = 0,29%
n/ 512	0,00012595	64,49	0,0001250	64,01	0,48 = 0,75%
n/1024	0,00006976	71,44	0,00001068	69,95	1,49 = 2,08%
	Stearinsäure		Di-oktyl-essigsäure		
n/ 32	0,001307	41,82	0,001307	41,82	0 = 0%
n/ 64	0,0007654	48,99	0,0007676	49,13	0,14 = 0,33%
n/ 128	0,0004283	54,82	0,0004337	55,51	0,69 = 1,25%
n/ 256	0,0002326	59,55	0,0002344	60,01	0,46 = 0,76%
n/ 512	0,0001202	51,65	0,0001204	61,62	0,07 = 0,11%
n/1024	0,00006561	67,18	0,00006633	67,92	0,74 = 1,09%

ebenfalls eine konstante Größe für die Steigerung der Molrefraktion, die pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Mittel bei 4,63<sup>9)</sup> liegt, festgestellt (Tabelle 10 und 11).

Im Hinblick auf die Literaturwerte von Molrefraktion und Parachor von isomeren Kohlenwasserstoffen wäre noch zu erwähnen, daß es sich hierbei vielfach um mehrmals verzweigte Verbindungen handelt, bei denen die größte Abweichung vom Normalen festgestellt wurde. Wir können trotzdem nach unseren Befunden nicht umhin, diese Abweichungen in Zweifel zu ziehen, da auch von uns einige mehrfach verzweigte Fettsäuren, die einen oder zwei Isoamylreste aufweisen, untersucht wurden und keine Merkmale gefunden wurden, die sich nicht zwanglos unserer Theorie vom „Prinzip der längsten Kette“ einordnen ließen.

Als ein weiterer Beweis dafür, daß bei gewisser Länge der Verzweigungen unserer untersuchten Isofettsäuren keine Änderungen der Bin-

<sup>9)</sup> G. EDGAR u. G. CALINGAERT, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1483, 1540 (1929); C. P. SMYTH u. W. N. STROOPS, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 (1928); vgl. auch D. B. BROOKS, F. L. HOWARD u. H. C. CRAFTON jr., J. Res. nat. Bur. Stand. **24**, 33 (1940).

Tabelle 7

Dichte, Oberflächenspannungen und Parachorwerte der n- und iso-Fettsäuren

Lfd. Nr.	Name der Säure	C-Atomzahl der längsten Kette	$d_4^{20}$	Oberflächen- spannung in dyn/cm		(P)	
				K I <sup>10</sup> )	K II <sup>10</sup> )	gef.	ber.
<b>C<sub>12</sub></b>							
1	Laurinsäure	12	0,8546	26,58	26,63	531,4	533,6
2	2-Methyl-nonyl-essigsäure	11	0,8506	27,04	26,73	535,5	
3	5-Methyl-nonyl-essigsäure	11	0,8610	27,14	—	530,2	
4	Äthyl-oktyl-essigsäure	10	0,8549	25,73	25,45	526,3	
5	Butyl-hexyl-essigsäure	8	0,8542	25,48	25,36	525,7	
6	Di-iso-amyl-essigsäure	7	0,8448	23,26	23,91	523,8	
<b>C<sub>13</sub></b>							
7	Tridekensäure	13	0,8547	27,10	27,36	571,95	573,6
8	Propyl-oktyl-essigsäure	10	0,8534	25,21	24,84	560,8	
9	iso-Amyl-hexyl-essigsäure	8	0,8462	23,65	23,71	557,9	
<b>C<sub>14</sub></b>							
10	Myristinsäure	14	0,8528	27,90	27,82	614,2	613,6
11	Methyl-undecyl-essigsäure	13	0,8524	27,54	—	612,7	
12	Äthyl-decyl-essigsäure	12	0,8535	26,36	27,31	608,0	
13	Butyl-oktyl-essigsäure	10	0,8499	25,35	26,04	603,7	
14	Hexyl-hexyl-essigsäure	8	0,8537	25,81	26,02	602,6	
<b>C<sub>15</sub></b>							
15	Pentadekensäure	15	0,8514	28,61	27,94	655,4	653,6
16	iso-Amyl-oktyl-essigsäure	10	0,8448	24,71	24,77	638,9	
<b>C<sub>16</sub></b>							
17	Palmitinsäure	16	0,8487	28,48	28,45	696,7	693,6
18	Äthyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8445	27,35	27,82	694,9	
19	Butyl-decyl-essigsäure	12	0,8447	26,40	25,98	685,6	
20	Hexyl-oktyl-essigsäure	10	0,8463	26,45	26,38	685,8	
<b>C<sub>17</sub></b>							
21	Heptadekensäure	17	0,8499	27,93	27,74	729,6	733,6
22	Propyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8465	26,10	26,10	720,9	

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Name der Säure	C-Atomzahl der längsten Kette	$d_4^{70}$	Oberflächen- spannung in dyn/cm		(P)	
				K I <sup>10)</sup>	K II <sup>10)</sup>	gef.	ber.
23	iso-Amyl-decyl- essigsäure	12	0,8410	25,46	25,87	722,5	
	$C_{18}$						
24	Stearinsäure	18	0,8490	28,96	28,39	774,1	773,6
25	Äthyl-tetra-decyl- essigsäure	16	0,8453	27,97	28,37	766,35	
26	Butyl-dodecyl- essigsäure	14	0,8458	26,55	26,63	762,4	
27	Di-oktyl-essigsäure	10	0,8447	26,15	26,02	760,5	
	$C_{19}$						
28	Nonadekansäure	19	0,8468	28,63	28,57	814,5	813,6
29	Propyl-tetra-decyl- essigsäure	16	0,8424	27,18	27,39	808,4	
30	iso-Amyl-dodecyl- essigsäure	14	0,8389	26,42	26,78	806,7	

dungszustände eintreten, kann die Gegenüberstellung des Parachors und der Molrefraktion der Säuren mit der kürzesten Kette und längster Verzweigung und mit der längsten Kette und längster Verzweigung dienen. Denn es wäre durchaus denkbar, daß mit der Verlängerung der Verzweigungen ein unterschiedlicher Druck oder Zug auf das tertiäre C-Atom ausgeübt und eine Deformation hervorgerufen würde, die eine Änderung der Bindungsenergie erklärbar macht.

Da es sich einmal um die  $\alpha$ -Hexyl-heptan-Carbonsäure, des weiteren um die  $\alpha$ -oktyl-nonan-Carbonsäure handelt, die sich um 4  $CH_2$ -Gruppen voneinander unterscheiden, so dürfte der Parachor nicht ein 4faches von 39,0 des Inkrementes einer  $CH_2$ -Gruppe betragen, noch die Molrefraktion ein 4faches von 4,65. Der Parachor der  $\alpha$ -Hexyl-heptan-Carbonsäure wurde zu 602,6 und der Parachor der  $\alpha$ -Oktyl-nonan-Carbonsäure zu 760,5 gefunden. Die Differenz beträgt 157,9, somit für jede  $CH_2$ -Gruppe 39,4.

Die Molrefraktionen der genannten Säuren wurden gefunden zu 68,11 und 87,21. Die Differenz beträgt 19,10, für jede  $CH_2$ -Gruppe also 4,77.

<sup>10)</sup> Kapillare I und II.

Tabelle 8

Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion der n- und iso-Fettsäuren

Lfd. Nr.	Name der Säure	C-Atomzahl der längsten Kette	$d_4^{70}$	$n_D^{70}$	$M_D$	ber.
$C_{12}$						
1	Laurinsäure	12	0,8546	1,4230	59,60	59,15
2	Methyl-nonyl-essigsäure-2	11	0,8506	1,4222	59,77	
3	Methyl-nonyl-essigsäure-5	11	0,8610	1,4227	59,11	
4	Äthyl-oktyl-essigsäure	10	0,8549	1,4211	59,05	
5	Butyl-hexyl-essigsäure	8	0,8542	1,4193	59,16	
6	Di-iso-Amyl-essigsäure	7	0,8448	1,4168	59,51	
$C_{13}$						
7	Tridekansäure	13	0,8547	1,4253	64,11	63,77
8	Propyl-oktyl-essigsäure	10	0,8534	1,4226	63,90	
9	iso-Amyl-hexyl-essigsäure	8	0,8462	1,4205	64,16	
$C_{14}$						
10	Myristinsäure	14	0,8528	1,4273	68,68	68,39
11	Methyl-undecyl-essigsäure	13	0,8524	1,4261	68,55	
12	Äthyl-decyl-essigsäure	12	0,8535	1,4258	68,41	
13	Butyl-oktyl-essigsäure	10	0,8499	1,4237	68,40	
14	Hexyl-hexyl-essigsäure	8	0,8537	1,4238	68,11	
$C_{15}$						
15	Pentadekansäure	15	0,8514	1,4294	73,46	73,01
16	iso-Amyl-oktyl-essigsäure	10	0,8448	1,4246	73,30	
$C_{16}$						
17	Palmitinsäure	16	0,8487	1,4306	78,07	77,63
18	Äthyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8445	1,4273	77,87	
19	Butyl-decyl-essigsäure	12	0,8447	1,4266	77,75	
20	Hexyl-oktyl-essigsäure	10	0,8463	1,4253	77,39	
$C_{17}$						
21	Heptadekansäure	17	0,8499	1,4336	82,81	82,29
22	Propyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8465	1,4299	82,52	
23	iso-Amyl-decyl-essigsäure	12	0,8410	1,4281	82,75	
$C_{18}$						
24	Stearinsäure	18	0,8490	1,4338	87,24	86,87
25	Äthyl-tetra-decyl-essigsäure	16	0,8453	1,4318	87,24	
26	Butyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8458	1,4298	86,85	
27	Di-oktyl-essigsäure	10	0,8447	1,4308	87,21	
$C_{19}$						
28	Nona-dekansäure	19	0,8468	1,4351	92,01	91,49
29	Propyl-tetra-decyl-essigsäure	16	0,8424	1,4324	91,98	
30	iso-Amyl-dodecyl-essigsäure	14	0,8389	1,4315	92,21	

Tabelle 9

Dichte, Oberflächenspannung und Parachor-Werte der n- und iso-Fettsäuren  
(geordnet nach der längsten Kette)

Lfd. Nr.	Längste Kette	Länge der Verzweigung	Ges. C-Zahl	$d_4^{20}$	Oberflächenspannung			Inkrement (CH <sub>2</sub> )	Mittelwert (CH <sub>2</sub> )
					in dyn/cm	K I	K II		
1	C <sub>7</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>12</sub>	0,8448	23,26	23,91	523,8		
2	C <sub>8</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>12</sub>	0,8542	25,48	25,36	525,7		
3	C <sub>8</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>13</sub>	0,8462	23,65	23,71	557,9	32,2	<b>38,4</b>
4	C <sub>8</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>14</sub>	0,8537	25,81	26,02	602,6	44,7	
5	C <sub>10</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>12</sub>	0,8549	25,73	25,45	526,3		
6	C <sub>10</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>13</sub>	0,8534	25,21	24,84	560,8	34,5	
7	C <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>14</sub>	0,8499	25,35	26,04	603,7	42,9	
8	C <sub>10</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>15</sub>	0,8448	24,71	24,77	638,9	35,2	<b>39,2</b>
9	C <sub>10</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>16</sub>	0,8463	26,45	26,38	685,8	46,9	
10	C <sub>10</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>18</sub>	0,8447	26,15	26,02	760,5	37,3	
11	C <sub>11</sub>	C <sub>1(2)</sub>	C <sub>12</sub>	0,8506	27,04	26,73	535,5		
12	C <sub>11</sub>	C <sub>1(5)</sub>	C <sub>12</sub>	0,8610	27,14	—	530,2		
13	C <sub>12</sub>	—	C <sub>12</sub>	0,8546	26,53	26,63	531,4		
14	C <sub>12</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>14</sub>	0,8535	26,36	27,31	608,0	38,3	
15	C <sub>12</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>16</sub>	0,8447	26,40	25,98	685,6	38,8	<b>38,2</b>
16	C <sub>12</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>17</sub>	0,8410	25,46	25,87	722,5	36,9	
17	C <sub>13</sub>	—	C <sub>13</sub>	0,8547	27,10	27,36	571,9		
18	C <sub>13</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>14</sub>	0,8524	27,54	—	612,7		<b>40,75</b>
19	C <sub>14</sub>	—	C <sub>14</sub>	0,8528	27,90	27,82	614,2		
20	C <sub>14</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	0,8445	27,53	27,82	694,9	40,3	
21	C <sub>14</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>17</sub>	0,8465	26,10	26,10	720,9	26,0	<b>38,3</b>
22	C <sub>14</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>18</sub>	0,8458	26,55	26,63	762,4	41,5	
23	C <sub>14</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>19</sub>	0,8389	26,42	26,78	806,7	44,3	
24	C <sub>16</sub>	—	C <sub>16</sub>	0,8487	28,48	28,45	696,7	34,8	
25	C <sub>16</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>18</sub>	0,8453	27,97	28,37	766,3	42,1	<b>37,2</b>
26	C <sub>16</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>19</sub>	0,8424	27,18	27,39	808,4		

Nach diesen Befunden kann es nicht mehr zweifelhaft sein, daß Parachor und Molrefraktion für isomere Fettsäuren konstant sein müssen und daß diese Kriterien sich in additiver Weise ändern bei Einfügung weiterer CH<sub>2</sub>-Gruppen um die bekannten Inkremente.

Tabelle 10  
Mol-Refraktionen der Isosäuren  
(geordnet nach der längsten Kette)

Lfd. Nr.	Längste Kette	Länge der Verzweigung	Gesamt-C-Zahl	$M_D$	Inkrement ( $CH_2$ )	Mittelwert ( $CH_2$ )
1	$C_8$	$C_4$	$C_{12}$	59,16		
2	$C_8$	$C_5$	$C_{13}$	64,16	5,0	<b>4,47</b>
3	$C_8$	$C_6$	$C_{14}$	68,11	3,95	
4	$C_{10}$	$C_2$	$C_{12}$	59,05		
5	$C_{10}$	$C_3$	$C_{13}$	63,90	4,85	
6	$C_{10}$	$C_4$	$C_{14}$	68,40	4,50	
7	$C_{10}$	$C_5$	$C_{15}$	73,30	4,90	<b>4,69</b>
8	$C_{10}$	$C_6$	$C_{16}$	77,39	4,09	
9	$C_{10}$	$C_8$	$C_{18}$	87,21	4,91	
10	$C_{12}$	—	$C_{12}$	59,60		
11	$C_{12}$	$C_2$	$C_{14}$	68,41	4,40	
12	$C_{12}$	$C_4$	$C_{16}$	77,75	4,67	<b>4,63</b>
13	$C_{12}$	$C_5$	$C_{17}$	82,75	5,00	
14	$C_{13}$	—	$C_{13}$	64,11		
15	$C_{13}$	$C_1$	$C_{14}$	68,55	4,44	
16	$C_{14}$	—	$C_{14}$	68,68		
17	$C_{14}$	$C_2$	$C_{16}$	77,87	4,59	
18	$C_{14}$	$C_3$	$C_{17}$	82,52	4,65	<b>4,70</b>
19	$C_{14}$	$C_4$	$C_{18}$	86,85	4,33	
20	$C_{14}$	$C_5$	$C_{19}$	92,21	5,36	
21	$C_{16}$	—	$C_{16}$	78,07		
22	$C_{16}$	$C_2$	$C_{18}$	87,24	4,58	<b>4,63</b>
23	$C_{16}$	$C_3$	$C_{19}$	91,98	4,74	

### Experimenteller Teil

(vorläufige Mitteilung)

1. Geradzahlige n-Fettsäuren ( $C_{12}$ — $C_{18}$ ). Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure wurden durch Hochvakuumdestillation und mehrfaches Umkristallisieren soweit gereinigt, daß die Schmelzpunkte und Säurezahlen mit Literaturangaben übereinstimmten.

2. Ungeradzahlige n-Fettsäuren ( $C_{13}$ — $C_{19}$ ). Die ungeradzahligen n-Fettsäuren wurden durch Verseifen der entsprechenden Nitrile mit 60proz. KOH gewonnen. Die Nitrile wiederum waren über die Alkohole und Bromide der jeweils um ein C-Atom niederen Fettsäuren zugänglich.

3. Zur Herstellung der verzweigten Fettsäuren wählten wir in der Hauptsache die Malonestersynthese (Chem. Ber. 1953, 688), nach der auch BREUSCH u. Mitarb. gear-

beitet haben. Ergänzend sei nur bemerkt, daß die Beschaffenheit des als Lösungsmittel benutzten Äthanol von Wichtigkeit ist. Es ist auf völlige Reinheit und vor allem auf vollständige Wasserfreiheit zu achten. In einigen Fällen griffen wir auch auf die Oxal-

Tabelle 11  
Mol-Refraktionen der n-Fettsäuren

	$M_D$	Inkre- ment ( $CH_2$ )	Mittel- wert ( $CH_2$ )
$C_{12}H_{24}O_2$	59,60		
$C_{13}H_{26}O_2$	64,11	4,51	
$C_{14}H_{28}O_2$	68,68	4,57	
$C_{15}H_{30}O_2$	73,46	4,78	
$C_{16}H_{32}O_2$	78,07	4,61	<b>4,63</b>
$C_{17}H_{34}O_2$	82,81	4,74	
$C_{18}H_{36}O_2$	87,24	4,43	
$C_{19}H_{38}O_2$	92,01	4,77	

estersynthese zurück, so bei Herstellung der Säuren, die eine Methylverzweigung verlangten, da diese Methode einige Vorteile bot.

4. Die Dichte wurde in einem Pyknometer nach WARDEN bei 70° bestimmt. Für jede Säure zwei Bestimmungen in verschiedenen Pyknometern ( $d_4^{70}$ ).

5. Die Brechungsindices wurden in einem ABBÉ-Refraktometer bei 70° gemessen ( $n_D^{70}$ ).

6. Die Durchführung der

Messung der Oberflächenspannungen ( $\sigma$ ) geschah nach der Blasendruckmethode mit zwei verschiedenen Capillaren. Die Oberflächenspannung der Säuren selbst wurde bei 70° gemessen, die der Na-Salze bei 25°. Aus je 10 Ablesungen wurde der Mittelwert gebildet. (K I u. K II der Tabellen).

7. Die Aussalzbarkeit der Na-Salze konnten wir mit Hilfe der Oberflächenspannung der Salzlösungen bestimmen. Wir gingen von der Überlegung aus, je mehr oberflächenaktive Substanz ausgesalzen wird, um so mehr mußte sich die Oberflächenspannung der des Wassers nähern und bei vollständiger Aussalzung über die Oberflächenspannung des Wassers hinausgehen [ $H_2O = 73 \text{ dyn/cm}$ , ges. NaCl-Lsg. =  $84,0 \text{ dyn/cm}$ ].

8. Die Leitfähigkeiten der Na-Salze wurden mit Hilfe eines Triodometers in absolutem Methanol gemessen.

9. Der Parachor (P) wurde nach der bekannten Formel von SUGDEN berechnet.

10. Die Molrefraktion ( $M_D$ ) nach der von LORENTZ u. LORENZ angegebenen Formel.

Wir behalten uns vor, in einer späteren Mitteilung auf einzelne Versuche zurückzukommen und diese durch nähere Angaben zu ergänzen.

*Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1955.