

Studien über die Folgeprodukte der Paraffinoxydation. III  
**Synthese und physikalische Eigenschaften  
von verzweigten Fettsäuren**

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER UND K. TRIEMS

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

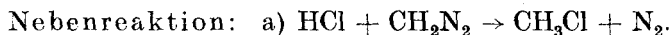
Als Modellsbstanzten für die Untersuchung von Paraffinoxydaten wurden verzweigte Fettsäuren des Typs der  $\alpha$ -n-Dialkyllessigsäuren,  $\beta$ -n-Dialkylpropionsäuren und der  $\gamma$ -n-Dialkylbuttersäuren nach der Malonestersynthese und der ARNDT-EISTERT-Kettenverlängerung dargestellt, ihre Dichten, Brechungsindices, Schmelzpunkte, Oberflächenspannungen bestimmt und Molrefraktion und Parachor errechnet. Zusätzlich wurden Infrarotspektren aufgenommen.

### 1. Einleitung

Die Synthesen von  $\alpha$ -n-Dialkyllessigsäuren (I),  $\beta$ -n-Dialkylpropionsäuren (II) und der  $\gamma$ -n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure (III) wurden mit dem Ziel der Gewinnung von Modellsbstanzten bearbeitet; die speziellen Eigenschaften der Modellsbstanzten sollten unsere analytischen Möglichkeiten für Folgeprodukte der Paraffinoxydation erweitern. Als Alkylsubstituent für (I) und (II) diente der Propyl- bzw. der Un-, Do- und Tridecylrest.

(I) wurde mittels Malonestersynthese<sup>1)</sup>, (II) und (III) nach der ARNDT-EISTERT-Kettenverlängerung aus (I) bzw. (II) dargestellt<sup>2)</sup>.

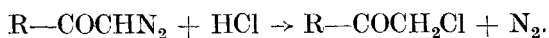
#### 1.1 Reaktionsweg der Kettenverlängerung nach ARNDT-EISTERT



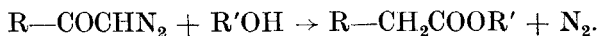
<sup>1)</sup> G. WEITZEL, u. J. WOJAHN, Biochemie verzweigter Carbonsäuren, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **285**–**287**, 220 (1950/51); F. L. BRUSCH u. E. ULUSOY, Ber. dtsh. chem. Ges. **86**, 688 (1953).

<sup>2)</sup> W. FOERST, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie I, 1949, Verlag Chemie, S. 359–411; F. ARNDT u. B. EISTERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 204 (1935); **69**, 1805 (1936) und 1074; R. ROBINSON u. N. POLGAR, J. chem. Soc. (London) **1943**, 615.

b) Reaktionsverlauf ist abhängig von der Struktur der Säurekomponente und den Versuchsbedingungen



### 1.2 Umlagerungsreaktion



Es wird natürlich angestrebt, daß die Reaktion möglichst quantitativ nach 1.1 und Nebenreaktion a) verläuft, so daß mindestens 2 Mol Diazomethan in ätherischer Lösung auf 1 Mol Säurechlorid zum Umsatz gebracht werden müssen; da aber der intermediär auftretende und im Äther gut lösliche HCl sowohl mit dem Diazomethan als auch schon gebildetem Diazoketon reagieren kann, hängt die Ausbeute an  $\omega$ -Diazoketon wesentlich davon ab, ob die Umsetzung des HCl mit Diazomethan oder mit dem dann schon vorliegenden  $\omega$ -Diazoketon kinetisch begünstigt ist. Im allgemeinen nimmt die Ausbeute an  $\omega$ -Diazoketon mit zunehmendem Molekulargewicht des eingesetzten Säurechlorides ab.

## 2. Reinheitsbestimmungen der verzweigten Fettsäuren

Als Reinheitskriterien für die verzweigten Fettsäuren dienen die Säurezahl und Elementaranalyse. Säurezahlen und Elementaranalysenwerte lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden (Tab. 1). Mit Hilfe der Papierchromatographie ( $R_f$ -Werte) und der IR-Spektroskopie konnten Verunreinigungen nicht festgestellt werden.

## 3. Physikalische Eigenschaften der verzweigten Fettsäuren

Die Substitution des Wasserstoffes in einer normalen Fettsäure durch einen Alkylrest bedingt eine Herabsetzung des absoluten Wertes der physikalischen Kennwerte, wie z. B. Schmelzpunkt, Brechungsindex usw., gegenüber der unverzweigten Fettsäure mit gleicher C-Zahl. Untersuchungen von WEITZEL<sup>3)</sup> an verzweigten Fettsäuren zeigen, daß die Stellung des eingeführten Alkylrestes von besonderer Bedeutung für den Grad der Erniedrigung ist.

So sind auch die von uns gemessenen Werte für die Brechungsindices, Dichten, Oberflächenspannungen und Schmelzpunkte (Tab. 2) niedriger als die der geradkettigen Verbindungen mit gleicher C-Zahl. Die Schmelzpunktserniedrigung beträgt bei den dargestellten verzweigten

<sup>3)</sup> G. WEITZEL u. J. WOJAHN, Naturwissenschaften **37**, 68 (1950).

Tabelle 1  
Säurezahlen, Elementaranalysen- und R<sub>f</sub>-Werte der verzweigten Fettsäuren

Bezeichnung der Säure	SZ		C-Gehalt in %		H-Gehalt in %		R <sub>f</sub> -Werte
	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	
α-n-(Propyl-Undecyl)-essigsäure . . . . .	218,1	218,8	75,01	74,98	12,63	12,58	0,699
α-n-(Propyl-Dodecyl)-essigsäure . . . . .	206,9	207,4	75,64	75,49	12,80	12,66	0,660
α-n-(Propyl-Tridecyl)-essigsäure . . . . .	196,8	197,2	76,20	76,02	12,73	12,75	0,610
β-n-(Propyl-Undecyl)-propionsäure . . . . .	206,5	207,4	75,60	75,49	12,77	12,66	0,686
β-n-(Propyl-Dodecyl)-propionsäure . . . . .	196,9	197,2	76,10	76,02	12,72	12,75	0,645
β-n-(Propyl-Tridecyl)-propionsäure . . . . .	188,5	188,0	76,31	76,44	12,90	12,84	0,605
γ-n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure . . . . .	188,3	188,0	76,19	76,44	12,84	12,84	0,608

Tabelle 2  
Dichten, Brechungsindices, Schmelzpunkte und Oberflächenspannungen der dargestellten Isosäuren und die Schmelzpunkte der dargestellten Carbonsäurederivate

Bezeichnung der Säure	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Fp. °C	Oberflächen- spannung dyn/cm	Derivat	Fp. °C Derivat
α-n-(Propyl-Dodecyl)-essigsäure . . . . .	0,8466 (0,8465) <sup>4)</sup>	1,4295 (1,4299) <sup>4)</sup>	27,5	26,46	Amid	114,5
α-n-(Propyl-Tridecyl)-essigsäure . . . . .	0,8468	1,4311	32,5	26,77	Amid	110,5
β-n-(Propyl-Undecyl)-propionsäure . . . . .	0,8485	1,4311	21,5	26,26	Amid	75,5
β-n-(Propyl-Dodecyl)-propionsäure . . . . .	0,8493	1,4323	30,5	26,76	Amid	77,0
β-n-(Propyl-Tridecyl)-propionsäure . . . . .	0,8430	1,4334	34,5	27,21	Amid	76,5
γ-n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure . . . . .	0,8435	1,4330	31	27,30	Amid	76,0

<sup>4)</sup> Bekannter Literaturwert <sup>6)</sup> und <sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> W. M. STANLEY, M. S. JAY und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1261 (1929).

<sup>6)</sup> A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. **2**, 168 u. 293 (1955).

Fettsäuren 35—40° C. CASON<sup>7)</sup> vermutet bei Methylsubstitution in einer Kohlenstoffkette einer Carbonsäure eine Schmelzpunktserniedrigung von 10° C. WEITZEL<sup>3)</sup> fand, daß die Propylgruppe als Alkylsubstituent oft für die tiefste Kennzahlerniedrigung verantwortlich ist. Mit der Wanderung der Verzweigungsstelle im Molekül ist eine fortschreitende Schmelzpunktserniedrigung verbunden. WEITZEL u. BREUSCH<sup>8)</sup> konnten feststellen, daß bei Wanderung der Verzweigungsstelle durch die Mitte der n-Kohlenstoffkette die Schmelzpunkte wieder anwachsen, gegenüber den entsprechenden geradkettigen Carbonsäuren.

Die Molrefraktion und der Parachor von verzweigten Fettsäuren mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül sind bisher kaum bestimmt worden. Untersuchungen an verzweigten Paraffinen<sup>9)</sup> ergaben, daß zwischen dem theoretischen und dem experimentell ermittelten Wert für Molrefraktion bzw. Parachor Differenzen bestehen.

A. METZGER u. G. GAWALEK<sup>6)</sup> fanden an Modellen des Typs I, daß sich Molrefraktion und Parachor völlig normal verhalten. Einführung eines Substituenten in die jeweiligen Fettsäuren oder deren Kettenverlängerung erhöht die zugehörigen Werte praktisch nur um die zugehörigen, bekannten Inkremente für jede CH<sub>2</sub>-Gruppe<sup>10)</sup>. Mit analogen Fragen beschäftigen sich STANLEY u. ADAMS<sup>5)</sup>.

Die von uns experimentell gefundenen Werte von Parachor und Molrefraktion (s. Tab. 3) unterscheiden sich von den aus den Inkrementen errechneten zum Teil bemerkenswert, besonders im Parachorwert. Da bereits die zur Berechnung des Parachors dienenden Inkremente sich unterscheiden, mag hier nicht entschieden werden, ob die Abweichungen auf die Struktur oder auf Meßfehler oder noch nicht identifizierte Verunreinigungen zurückzuführen sind.

#### 4. Die Infrarot-Spektren

Bei den Schwingungen der Fettsäuren im Infrarot unterscheidet man Valenz- oder Dehnungsschwingungen und Deformationsschwingungen, die man in Biegungs-, Schaukel-, Kipp- und Torsionsschwingungen unterteilt<sup>11)</sup>. Im speziellen Fall der Fettsäuren hat sich gezeigt, daß das IR-Spektrum eine eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Säuretyp erlaubt. Charakteristisch für jeden Säuretyp sind jeweils

<sup>7)</sup> J. CASON, J. org. Chem. **13**, 227 (1948).

<sup>8)</sup> F. L. BREUSCH, Neuere Fettsäuren und Fette, Fortschr. d. chem. Forschg., Bd. **1** (1950), S. 567—612.

<sup>9)</sup> G. EDGAR u. G. CALINGAERT, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1483, 1540 (1929).

<sup>10)</sup> W. HAGER, Vortrag auf d. Jahreshauptversammlung der DGF 1958.

<sup>11)</sup> W. FUCHS, Fette, Seifen u. Anstrichmittel **56**, 3 (1956).

die Bandensysteme zwischen 6,5–10  $\mu$ . IR-Spektren verzweigter Fettsäuren haben in letzter Zeit unter anderen SOBOTKA u. STYNLER<sup>12)</sup>, WENTZEL u. BREUSCH<sup>13)</sup>, FREEMAN<sup>14)</sup> und GUERTIN u. BAUER<sup>15)</sup> veröffentlicht.

#### 4.1 IR-Spektren der $\alpha$ -n-Dialkyllessigsäuren

FREEMAN<sup>14)</sup> gibt für  $\alpha$ -substituierte Fettsäuren bis zur Kohlenstoff-Atomzahl 14 die Banden nahe 7,8 und 8,1  $\mu$  als charakteristische Absorptionslinien an. Bei unseren IR-Spektren finden sich die Absorptionen in diesen Frequenzen ebenfalls. Die Bande bei 8,0–8,1  $\mu$  besitzt hierbei die größere Absorptionsintensität. Bei 6,8–6,9  $\mu$  (überlagert) bildet sich die Methylene-, bending“-Schwingung und die unsymmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe ab. Die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe erscheint bei 7,25  $\mu$ . Bei n-Fettsäuren tritt zwischen diesen beiden Banden noch eine Absorptionsfrequenz auf. Diese Bande weist etwa die gleiche Intensität auf, wie die Bande bei 6,8–6,9  $\mu$ . Bei den I ist diese Bande nur noch als Schulter bei 7,1  $\mu$  auf der langwelligen Seite der 6,8–6,9  $\mu$ -Bande ausgebildet.

<sup>12)</sup> H. SOBOTKA u. F. E. STYNLER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5139 (1950).

<sup>13)</sup> F. WENTZEL u. F. L. BREUSCH, Z. Naturforsch. **126**, H. 2, 71 (1957).

<sup>14)</sup> N. K. FREEMAN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2523 (1952).

<sup>15)</sup> D. L. GUERTIN, W. H. BAUER u. a., Analytical Chemistry, **28**, 1194 (1956).

Tabelle 3  
Molvolumina, Molrefraktionen und Parachorwerte der verzweigten Fettsäuren (bei 70° C)

Bezeichnung der Säure	M <sub>v</sub>		P		Δ		M <sub>D</sub>		Δ
	gef.	ber. n. SUGDEN	gef.	ber. n. SUGDEN	ber. n. MUMFORD-PHILLIPS	Δ	gef.	ber.	
$\alpha$ -n-(Propyl-Undecyl)-essigsäure . . .	683,2	687,2	—4,0	693,6	—	0,4	77,72	77,63	+0,09
$\alpha$ -n-(Propyl-Dodecyl)-essigsäure . . .	724,5	726,2	—1,7	733,6	—	9,1	82,52	82,25	+0,27
$\alpha$ -n-(Propyl-Tridecyl)-essigsäure . . .	764,1	765,2	—1,1	773,6	—	9,5	86,96	86,86	+0,10
$\beta$ -n-(Propyl-Undecyl)-propionsäure . . .	721,5	726,2	—4,7	733,6	—	12,1	82,51	82,25	+0,26
$\beta$ -n-(Propyl-Dodecyl)-propionsäure . . .	761,8	765,2	—3,4	773,6	—	11,8	86,92	86,86	+0,06
$\beta$ -n-(Propyl-Tridecyl)-propionsäure . . .	808,6	804,2	+4,4	813,6	—	5,0	92,10	91,48	+0,62
$\gamma$ -n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure . . .	808,9	804,2	+4,7	813,6	—	4,7	91,98	91,48	+0,50

Diese Einschrumpfung der  $7,1\text{-}\mu$ -Bande zur Schulter bei I ist wahrscheinlich charakteristisch für  $\alpha$ -Substitution, da sich die Bande, wie festgestellt werden konnte, bei II und III wieder stärker ausbildet. Die Absorptionsbande im IR-Spektrum, die den Alkylverzweigungen zugesprochen wird, ist schwer festzustellen. Während Methylgruppen nur eine Intensitätssteigerung einer Bande ergeben, sind höhere Alkylsubstituenten durch Bandensysteme gekennzeichnet. Nach FREEMAN<sup>14)</sup> bildet sich die in  $\alpha$ -Stellung einer Kohlenstoffkette substituierte *n*-Propylgruppe im IR-Spektrum bei  $13,50\ \mu$  ab. Bei den IR-Spektren der (I) findet sich diese Bande als Schulter. WENTZEL<sup>13)</sup> findet bei IR-Spektren von (I), die er im kristallinen Zustand aufnimmt und die deshalb im Wellenlängenbereich von  $9\text{--}13,5\ \mu$  differenzierter aufgezeichnet sind, als die im flüssigen Zustand, die Propylgruppe im Bandensystem bei  $9\ \mu$ .

Für die *n*-Propylgruppe liegt die Bande bei  $9,01\text{--}9,02\ \mu$ . Sie verschiebt sich mit steigender C-Atomzahl nach kürzeren Wellenlängen. Bei den (I) besteht dieses Bandensystem bei  $9\ \mu$  aus drei einzelnen Banden, bzw. Schultern A; B; C (Abb. 1).

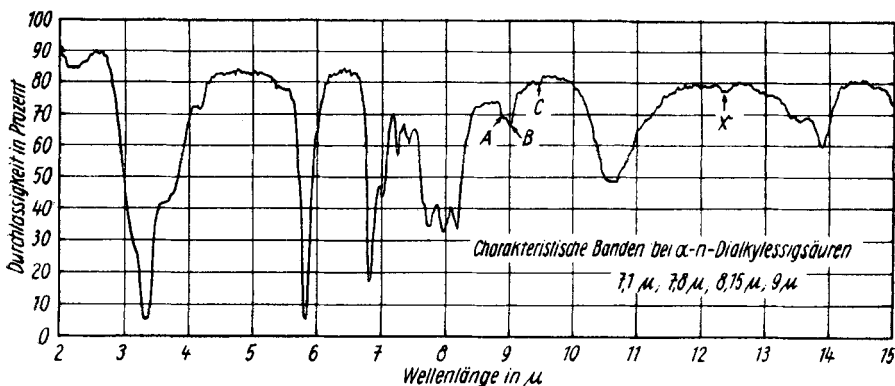


Abb. 1. IR-Spektrum von  $\alpha$ -*n*-(Propyl-Tridecyl)-essigsäure

Da nach WENTZEL u. BREUSCH die *n*-Carbonsäuren nur bei  $9\ \mu$  eine Bande zeigen, wird die Strukturbezeichnung der unsymmetrischen I von diesen Autoren nach folgendem Schema vorgeschlagen<sup>13)</sup>.

Der Abstand der Banden A und C bei unsymmetrischen I ist abhängig von der Gesamtatomzahl der C-Atome. Die Lage der Bande B ist abhängig von der C-Atomzahl des Alkylsubstituenten. Die Unsicherheit in der Kettenlänge wird mit  $\pm 1$  C-Atom angegeben. Zwischen  $12,2\text{--}12,9\ \mu$  treten Banden oder Schultern geringer Intensität auf, aus deren Auftreten oder Fehlen bestimmt werden kann, ob der Alkylsubstituent,

bzw. der an die Verzweigung anschließende, endständig die Carboxylgruppe tragende Rest eine gerade oder ungerade Anzahl von C-Atomen hat. Auf die von uns vermessenen Typen I mit 16–18 C-Atomen angewendet, ergaben sich aus unseren Messungen die Tabellen 4a und 4b.

Bei den vorliegenden Säuren sind auf Grund ihrer Struktur die Bandensysteme 2 und 4 zu erwarten, so daß man die nachfolgende Tabelle 5 der Schlüsselfrequenzen für (I) unter Berücksichtigung der Anzahl der C-Atome aufstellen kann.

Tabelle 4a  
Bandenabstand A—C in  
Abhängigkeit von der C-  
Atomzahl (in  $\mu$ )

C-Atomzahl	A—C
16	0,52—0,55
17	0,49—0,52
18	0,46—0,49

Tabelle 4b

Auftreten der Banden X, Y und Z in Abhängigkeit von der Konstitution der Säure. (g = gerade; u = ungerade; + = vorhandene Bande; — = Bande fehlt)

	C-Zahl des Säurerestes	C-Zahl des Alkylsubst.	X 12,2—12,5	Y 12,5—12,6	Z 12,6—12,8
1	g	g	—	+	—
2	u	u	+	+	—
3	g	g	+	+	+
4	u	u	+	—	—

Tabelle 5

Schlüsselfrequenzen der (I)

C-Zahl der Säure	Lage der Schlüsselbanden in $\mu$
16	3,45; 3,74; 4,3; 5,9; 6,9; 7,1; 7,25; 7,45; 7,8; 8,0; 8,2; 9,02; 10,65; 12,4; 13,53; 13,86
17	3,45; 3,7; 4,25; 5,9; 6,8; 7,1; 7,25; 7,45; 7,8 8,05; 8,25; 9,02; 10,6; 12,20; 12,60; 13,50; 13,86
18	3,4; 3,7; 4,2; 5,85; 6,85; 7,1; 7,25; 7,45; 7,8; 8,1; 9,02; 10,6; 12,40; 13,50; 13,86

Mit diesen Unterlagen kann also das Spektrum der Abb. 1 wie folgt interpretiert werden:

Aus Lage der Banden bei 7,1; 7,8; 8,1 und 9  $\mu$  kann der Typ der Säure als I erkannt werden. Da bei 12,2—12,8  $\mu$  nur eine Bande bei 12,4  $\mu$  auftritt, kann gefolgert werden, daß der Säurerest und der Alkylsubstituent ungeradzahlig und damit die Gesamt-C-Atomzahl geradzahlig ist. Aus dem Bandenabstand A—C ergibt sich die Gesamt-C-Zahl mit 18. Aus der Lage der Bande bei 9,01—9,02  $\mu$  ergibt sich der ungerade Alkylsubstituent zu C<sub>3</sub>. Es liegt die  $\alpha$ -n-(Propyl-Tridecyl)-essigsäure vor.

Die Überlegenheit der Infrarotanalyse gegenüber anderen Methoden ist aber ganz offensichtlich, und die verbreiterte Anwendung der Vorschläge von WENTZEL u. BREUSCH als gesichert für (I) anzusehen.

#### 4.2 IR-Spektren der $\beta$ -n-Dialkylpropionsäuren und der $\gamma$ -n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure

In diesen IR-Spektren treten natürlich auch die Schlüsselfrequenzen für Carbonsäuren auf; gegenüber dem Typ (I) ist aber die Zahl der Banden verringert. Bei den  $\beta$ - und  $\gamma$ -substituierten Säuren ist also der Einfluß der Alkylverzweigung auf das Molekül geringer als bei (I).

Die Bande bei  $7,1 \mu$  gleicht sich bei II und III weitgehend der Intensität der Bande bei  $6,8-6,9 \mu$  an. Die Bande bei  $7,76 \mu$  scheint für  $\beta$ -substituierte Fettsäuren charakteristisch zu sein. Auch GUERTIN u. BAUER<sup>15)</sup> und FREEMAN<sup>14)</sup> fanden an niederen  $\beta$ -verzweigten Säuren Absorption in diesem Bereich. Charakteristisch für  $\beta$ -substituierte Fettsäuren sind

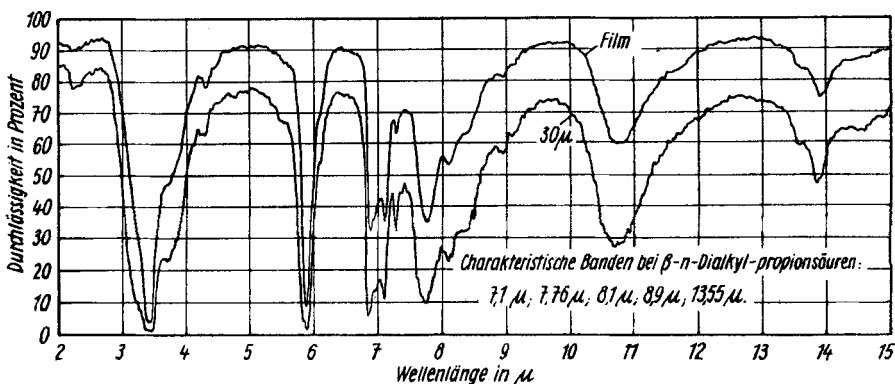


Abb. 2. IR-Spektrum von  $\beta$ -n-(Propyl-Undecyl)-propionsäure

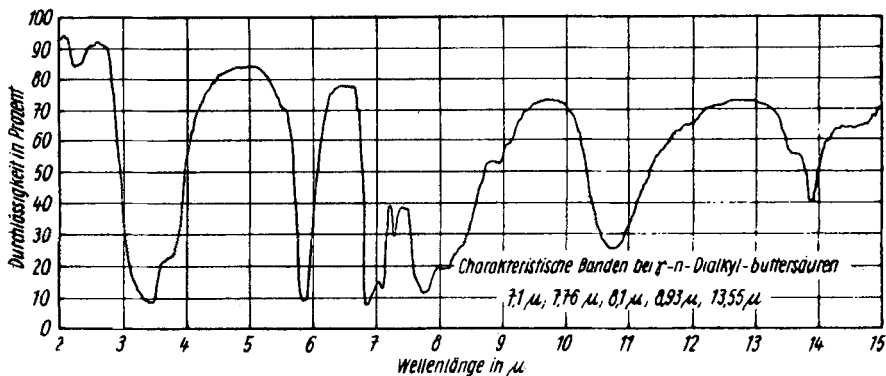


Abb. 3. IR-Spektrum von  $\gamma$ -n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure



auch zwei Schultern im Bereich von  $8,1 \mu$  und  $8,9 \mu$ . GUERTIN u. BAUER ordnen der Propylgruppe in  $\beta$ -Stellung einer Kohlenstoffkette eine Bande bei  $13,5 \mu$  zu. Die Propylgruppe der II (Abb. 2) bildet sich entsprechend bei  $13,55$ — $13,60 \mu$  ab.

Das IR-Spektrum von (III) (Abb. 3) unterscheidet sich von den Spektren des Typs (II) kaum. GUERTIN u. BAUER<sup>15)</sup> finden an niederen Isosäuren dieses Typs gleiche Adsorption.

Die nachfolgende Tabelle enthält auch hier die Zusammenstellung der Schlüsselfrequenzen:

Tabelle 6  
Schlüsselfrequenzen der  $\beta$ -n-Dialkyl-propionsäuren und der  $\gamma$ -n-(Propyl-Dodecyl)-buttersäure

C-Zahl der Iso-säure	Lage der Schlüsselbanden in $\mu$
C <sub>17</sub>	3,4; 3,7; 4,3; 5,9; 6,8; 7,1; 7,25; 7,8; 8,1; 8,4; 8,9; 10,65; 13,57; 13,86
C <sub>18</sub>	3,4; 3,7; 4,25; 5,9; 6,9; 7,1; 7,26; 7,8; 8,1; 8,4; 8,9; 10,7; 13,58; 13,87
C <sub>19</sub>	3,4; 3,75; 4,25; 5,9; 6,85; 7,1; 7,28; 7,8; 8,1; 8,4; 8,9; 10,7; 13,58; 13,87
C <sub>19 B</sub>	3,45; 3,85; 3,75; 6,85; 7,1; 7,25; 7,76; 8,12; 8,90; 10,75; 13,60; 13,87

B = dialkyl. Buttersäure.

Nur bei den  $\alpha$ -substituierten Fettsäuren ermöglicht das Infrarot-Absorptions-Spektrum eine klare Entscheidung über die Verzweigungsstelle und eine weitgehende Gesamtidentifizierung, während bei der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Verzweigung der Einfluß der Alkylverzweigung im IR-Spektrum nicht mehr ausreichend abgebildet wird, um mit hinreichender Sicherheit zwischen einer  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Verzweigung zu entscheiden. Säureamide und Methylester zeigen analoges Verhalten<sup>16)</sup>.

Bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -verzweigten Säuren erweist sich also auch die Infrarot-Absorption als noch nicht ausreichendes Hilfsmittel.

## 5. Experimenteller Teil

Für die Herstellung der Alkylbromide<sup>17)</sup> wurde von n-Alkoholen der von A. PETERSOHN<sup>18)</sup> angegebenen Reinheit ausgegangen. Bei der Darstellung des Ausgangstyps (I) wurden die Arbeiten von BREUSCH und Mitarb.<sup>1)</sup> sowie WEITZEL und WOJAHN<sup>2)</sup> berücksichtigt.

<sup>16)</sup> K. TRIEMS, Diplomarbeit, Leipzig 1958.

<sup>17)</sup> A. H. BLATT, Organic Syntheses Coll. Vol. II, 6. Aufl. 1943, New York—London, S. 246.

<sup>18)</sup> A. PETERSOHN, Diplomarbeit, Leipzig 1957.

## 5.1 Physikalische Arbeitsmethoden

### 5.11 Destillation:

Soweit die bei der präparativen Arbeit benötigten Stoffe fraktioniert werden mußten, geschah dies in Füllkörpersäulen von 10–30 mm Durchmesser mit Sattelkörpern (Länge + Durchmesser = 5 mm) oder V<sub>2</sub>A-Wendeln (2 mm Länge) als Füllung und Rücklaufregulierung mit einem Destillationskopf nach KRELL. Kolben und Kolonnenmäntel sind mit automatisch gesteuerter Heizung versehen.

### 5.12 Kennzahlen:

Die Dichten ( $d_4^{70}$ ) wurden in Pyknometern nach WARDEN bestimmt ( $f_m = \pm 0,00049$ ). Die Brechungsindices ( $n_D^{70}$ ) wurden nach ABBE mit  $f_m = \pm 0,00011$  gemessen. Die Oberflächenspannungen ( $\sigma$ ) wurden mit zwei verschiedenen Kapillaren nach der Blasen-druckmethode<sup>19)</sup> mit  $f_m = \pm 0,16 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt. Die Schmelzpunkte sind nach KOFLER mit einem  $f_m = \pm 0,6^\circ \text{C}$  gemessen. Für die Aufnahme von Chromatogrammen wurde nach der Vorschrift von H. HERMANN<sup>20)</sup> verfahren. Die Berechnung der Molefraktion ( $M_D$ ) geschah nach LORENTZ und LORENZ. Die IR-Spektrenaufnahmen erfolgten mit einem Zweistrahspektrographen mit optischem Nullabgleich und Steinsalz-optik.

## 5.2 Chemische Arbeitsmethoden

### 5.21 Die Kettenverlängerung nach ARNDT-EISTERT

0,1 Mol Carbonsäurechlorid wird in eine eisgekühlte ätherische Lösung von 0,3 Mol Diazomethan eingetropt (unter Rühren). Die rasch ablaufende Umsetzung wird über Nacht ohne Rühren bei  $-5^\circ \text{C}$  beendet. Nach Neutralisation mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und dekantieren der ätherischen Lösung wird von dieser der Äther bei Raumtemperatur abgesaugt. Die sich dabei abscheidenden gelben Diazoketonkristalle können aus Methanol umkristallisiert werden. Die Ausbeuten liegen bei 30–55% der Theorie bezogen auf eingesetzte Säure.

In die auf etwa  $60^\circ \text{C}$  erwärmte Lösung von 10 g Diazoketon in 100 cm<sup>3</sup> Methanol wird langsam eine frischbereitete Aufschlammung von Silberoxyd eingetragen, die durch Fällen und Waschen aus 10 cm<sup>3</sup> einer 10proz.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit NaOH und Aufnehmen des gewaschenen Oxyds in 20 cm<sup>3</sup> Methanol erhalten wird. Die Stickstoffentwicklung setzt sofort ein; die Reaktion wird am Rückflußkühler bei Siedetemperatur in 1 Stunde beendet. Die Aufarbeitung auf die Methylester durch Verdampfen des Methanols, Aufnehmen in Äther, sowie fraktionierte Destillation, nachfolgende Verseifung der Ester, Abtrennung der Säuren und erneute fraktionierte Destillation erfolgt nach üblichen Arbeitsmethoden.

Die Ausbeuten des Esters, bezogen auf eingesetztes Diazoketon, liegen bei 75–80%, die an kettenverlängerten Säuren, bezogen auf die eingesetzte Säure, bei 15–40%.

### 5.22 Kennzahlen

Hier sind nur die Säurezahlen zu erwähnen, die nach R. KAISER<sup>21)</sup> mit  $m_f = \pm 0,65$  berechnet wurden.

<sup>19)</sup> A. EUCKEN u. R. SUHRMANN, Physikal.-chem. Praktikumsaufgaben. Leipzig 1952, S. 281.

<sup>20)</sup> W. HERMANN, Dissertation, Leipzig 1955.

<sup>21)</sup> R. KAISER, Dissertation, Leipzig 1954.

Herrn Dr. GEPPERT danken wir für die Aufnahme der Infrarotspektren, den Herren Dr. JUNGE und EBERT für die elementaranalytischen Daten.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1959.