

Studien über die Folgeprodukte der Paraffinoxydation. IV

Der Einfluß der Molekülverzweigungen auf die physikalischen Konstanten der isomeren Di-n-alkylessigsäuren mit 15 C-Atomen

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER UND H. BIEBL

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der seifenbildenden Fraktionen der Fettsäuren aus der Paraffinoxydation wurden als Modellsubstanzen die n-Pentadecansäure und eine lückenlose Reihe ihrer Isomeren vom Typ der Di-n-alkyl-essigsäuren nach der Malonestersynthese dargestellt. Weiterhin wurden deren Dichten, Brechungsindices, Oberflächenspannungen bestimmt und Molvolumen, Molrefraktion und Parachor errechnet. Die Infrarotspektren der Säuren wurden aufgenommen.

1. Einleitung

A. METZGER und G. GAWALEK¹⁾ haben an Hand verschiedener isomerer Fettsäuren vom Typ der α -n-Dialkylessigsäuren den Einfluß der Verzweigung auf die physikalischen Eigenschaften dieser Fettsäuren untersucht. Sie fanden in Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle bzw von der längsten Alkylkette einen Gang der physikalischen Eigenschaften und den daraus berechneten Größen, wie Molrefraktion und Parachor. Die Verfasser führen aber dieses Verhalten auf Verunreinigungen zurück.

An einer vollständigen Reihe der Di-n-Alkylessigsäuren mit 15 C-Atomen sollten diese Angaben überprüft werden

2. Darstellung

Die n-Pentadecansäure wurde über das Myristinsäurenitril gewonnen, die α -n-Dialkylessigsäuren über die Malonesterderivate²⁾. Bis auf eine

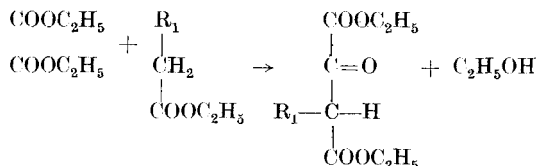
¹⁾ A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. **2**, H. 3 168 (1955); **2**, H. 5/6, 293 (1955); A. METZGER, Fette, Seifen, Anstrichm. **60**, 178 (1958).

²⁾ F. L. BREUSCH u. E. ULUSOY, Ber. dtsh. chem. Ges. **86**, 688 (1953).

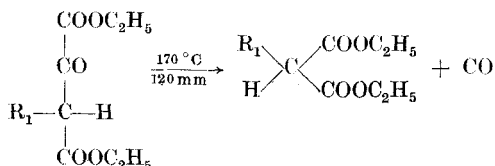
Isosäure erfolgte der Aufbau der Monoalkylmalonsäureester als Zwischenprodukte nach der Oxalesterkondensation.

Reaktionsweg der Oxalesterkondensation

Oxalsäurediäthylester wird mit einem Fettsäureäthylester durch Natriumäthylat zum α -Alkyl- α' -ketobernsteinsäurediäthylester kondensiert.



Der isolierte α -Alkyl- α' -ketobernsteinsäurediäthylester wird dekarboxyliert und man erhält den Mono-alkylmalonester, der nach der Malonestersynthese weiterverarbeitet wird²⁾.



Bei der Darstellung der Monoalkylmalonester mittels Oxalsäurekondensation können die Fettsäureester direkt verwendet werden, wobei Malonester und Di-alkylmalonester nicht als Nebenprodukte auftreten. Dieser Vorteil spielt besonders bei der Darstellung der Methyl- und Äthylmalonester eine wesentliche Rolle, da deren quantitative Abtrennung wegen der nahe beieinanderliegenden Siedepunkte schwierig ist. Dagegen ist die Abtrennung des überschüssigen Oxalsäurediäthylesters bzw. des n-Fettsäureesters ohne Schwierigkeiten durchzuführen. Bei der Durchführung der Malonestersynthese ist es vorteilhaft, zuerst den kürzeren Alkylrest einzuführen. Hierbei sind die Siedepunkte der Verbindungen von den Siedepunkten der nachfolgenden Stufen unterschiedlicher, als wenn man zuerst die längeren Alkyle einführt.

3. Reinheitsbestimmungen

Zur Berechnung der möglichen Genauigkeit der zur Reinheitsbestimmung angewandten Methoden ist die Kenntnis der funktionellen Abhängigkeit der ermittelten Kennzahl von der Art der Verunreinigungen erforderlich. Die Verunreinigungen können ihrer chemischen Natur nach in zwei Gruppen eingeteilt werden,

1. artverschiedene,
2. arteigene,
 - 2.1 nichthomologe,
 - 2.2 homologe,
 - 2.21 nichtisomere,
 - 2.22 isomere.

Ein weiterer Gesichtspunkt zur Einteilung der Verunreinigungen ist die funktionelle Abhängigkeit der Kennzahlen des Gemisches von der Konzentration der Beimengungen³⁾.

Bei der Darstellung der Isosäuren mit Hilfe der Malonestersynthese können bei ungenügender Abtrennung der Reaktionszwischenprodukte *n*-Carbonsäuren als Verunreinigungen auftreten. Durch die Synthese der Monoalkylmalonester über die Oxalesterkondensation treten Fettsäureestergemische auf, deren Komponenten wegen der großen Siedepunktdifferenzen isoliert werden können.

Als Reinheitskriterien für die dargestellten Fettsäuren dienten die Säurezahl und die Werte der Elementaranalyse (Tab. 1).

Mittels Papierchromatographie und IR-Spektroskopie konnten keine artverschiedenen Verunreinigungen nachgewiesen werden.

Tabelle 1
Säurezahlen und Werte der Elementaranalysen

Bezeichnung der Carbonsäure	SZ theor.	SZ gef.	C-Gehalt (%) theor.	C-Gehalt (%) gef.	H-Gehalt (%) theor.	H-Gehalt (%) gef.
<i>n</i> -Pentadecansäure	231,7	230,6	74,32	73,96	12,47	12,31
α - <i>n</i> -(Methyl-Dodecyl)-essigsäure	231,7	231,8	74,32	74,15	12,47	12,53
α - <i>n</i> -(Äthyl-Undecyl)-essigsäure	231,7	231,0	74,32	73,93	12,47	12,47
α - <i>n</i> -(Propyl-Decyl)-essigsäure	231,7	231,6	74,32	74,18	12,47	12,36
α - <i>n</i> -(Butyl-Nonyl)-essigsäure	231,7	230,7	74,32	74,21	12,47	12,51
α - <i>n</i> -(Amyl-Oktyl)-essigsäure	231,7	231,3	74,32	73,99	12,47	12,64
α - <i>n</i> -(Hexyl-Heptyl)-essigsäure	231,7	230,4	74,32	73,91	12,47	12,46

³⁾ E. L. LEDERER, Chem. Umschau, H. 17, 243 (1931).

4. Physikalische Konstanten

Die gemessenen Werte für Brechungsindices, Dichten und Oberflächenspannungen (Tab. 2) der synthetisierten isomeren Säuren sind auf Grund der verzweigten Strukturen niedriger als die der n-Pentadecansäure. Untereinander sind jedoch keine meßbaren Unterschiede festzustellen, so daß der Einfluß der Alkylreste bei den Di-n-Alkylelessigsäuren auf die physikalischen Konstanten, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr gering sein kann.

Berechnet man nach den bei 25° bzw. 70° C bestimmten Werten die Molrefraktionen der verzweigten Fettsäuren, so erhält man Werte, die im Mittel 0,22 bzw. 0,42 Einheiten über dem berechneten liegen. Gleiche Abweichungen ergeben sich auch bei den von STANLEY und ADAMS gefundenen Werten⁴). Der Grund für diese Abweichungen ist sicher in der Auswahl des Beobachtungsmaterials zu sehen, das EISENLOHR⁵) zur Berechnung der Inkremente verwendet hat. Die Werte für die Isomeren liegen innerhalb der Fehlergrenze der Methoden, so daß ein Struktureinfluß hinsichtlich der Alkyl-längen nicht festgestellt werden kann.

Gegenüber dem nach MUMFORD und PHILLIPS⁶) berechneten Parachorwert liegen die von uns beobachteten Werte im Mittel bei „P₂₅“ bzw. „P₇₀“ um —6,1

⁴) W. M. STANLEY, M. S. JOY u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1261—66 (1929). W. M. STANLEY u. R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1548 (1932).

⁵) W. A. ROTH, F. EISENLOHR u. F. LÖWE, Refraktometrisches Hilfsbuch, 2. Aufl. 1952, S. 131.

⁶) A. MUMFORD u. J. W. PHILLIPS, J. chem. Soc. London, **1929**, 2112.

Tabelle 2
Dichten, Brechungsindices und Oberflächenspannungen bei 25° und 70° C

Bezeichnung der Carbonsäure	n_D^{25}	n_D^{70}	d_4^{25}	d_4^{70}	σ 25°	σ 70° (dyn/cm)
n-Pentadecansäure	—	1,4292	—	0,8496	—	27,38
α -n-(Methyl-Dodecyl)-essigsäure	1,4428	1,4260	0,8785	0,8473	30,35	26,41
α -n-(Athyl-Undecyl)-essigsäure	1,4431	1,4262	0,8781	0,8467	30,52	26,03
α -n-(Propyl-Decyl)-essigsäure	1,4430	1,4262	0,8776	0,8451	30,07	26,27
α -n-(Butyl-Nonyl)-essigsäure	1,4430	1,4261	0,8775	0,8456	30,37	26,29
α -n-(Amyl-Oktyl)-essigsäure	1,4429	1,4258	0,8770	0,8452	28,79	25,92
α -n-(Hexyl-Heptyl)-essigsäure	1,4429	1,4258	0,8774	0,8447	30,23	26,37

(0,09%) bzw. $-4,5$ (0,6%) Einheiten zu tief, während die Abweichungen bei Benutzung der von SUGDEN⁷⁾ angegebenen Inkremente im Mittel nur $-0,7$ ($\sim 0,1\%$) bzw. $+0,9$ ($\sim 0,1\%$) Einheiten betragen. Unter Hinzuziehung der Ergebnisse von METZGER und GAWALEK kann festgestellt werden, daß sich für die Berechnung des theoretischen Parachorwertes bei den vorliegenden verzweigten Fettsäuren die von SUGDEN berechneten Atomkonstanten und Bindungsinkremente besser eignen als die von MUMFORD und PHILLIPS angegebenen (Tab. 3). Die Größe der Länge des Alkylrestes ist also für den Parachorwert bei Di-n-alkylessigsäuren mit 15 C-Atomen ohne Bedeutung. Die n-Pentadecansäure kann auch hinsichtlich der Molrefraktion und des Parachors nicht in die Reihe der Di-n-Alkylessigsäuren mit 15 C-Atomen eingeordnet werden, da die Abweichungen gegenüber den Werten der verzweigten Säure außerhalb der Fehlergrenze liegen.

Da sich Parachor und Molrefraktion der isomeren Pentadecansäuren nicht ändern, müssen Dichten, Brechungsindices und Oberflächenspannungen der Isomeren bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant sein bzw. müssen zueinander in einem bestimmten Verhältnis stehen. Die von METZGER und GAWALEK angeführten Zusammenhänge, daß die aus den Dichten, den 4. Wurzeln der Oberflächenspannungen und aus den Brechungsindices gebildeten Quotienten gleich 1 sind, die besonders gut für Säuren mit gerader C-Zahl gelten sollen, können auch für die Isomeren der Pentadecansäure bestätigt werden⁸⁾. Jedoch gelten diese Zusammenhänge nicht bei der Quotientenbildung zwischen Werten der n-Pentadecansäure und den verzweigten Säuren.

5. Die Infrarotspektren der n- und iso-Pentadecansäuren

Die Aufnahmen zeigen die für n- bzw. α -verzweigte Fettsäuren charakteristischen Banden. Zur Auswertung der IR-Spektren des gekennzeichneten Säuretyps sei auf die letzte Veröffentlichung dieser Reihe verwiesen⁹⁾. Es soll nur festgestellt werden, daß spektrale Unterschiede bei den IR-Spektren der Isomeren der Di-n-alkylessigsäuren nicht vorhanden sind. Der Einfluß der Kettenlänge der Alkylverzweigung im Molekül auf das IR-Spektrum ist gering (Abb. 1—4).

⁷⁾ S. SUGDEN, J. chem. Soc. London **125**, 1185 (1923).

⁸⁾ H. BIEBL, Diplomarbeit 1956 Leipzig.; W. HAGER, Vortrag auf d. Jahreshauptversammlung der DGF 1958.

⁹⁾ E. LEIBNITZ, W. HAGER u. K. TRIEMS, J. prakt. Chem. III. Mitt. **9**, 247 (1959).

Tabelle 3
 Molvolumina, Molrefraktionen und Parachorwerte für 25° und 70° C

Bezeichnung der Säure	M _v	M _D ⁽²⁵⁾		Δ	P ⁽²⁵⁾		ber. n. MUMFORD PHILLIPS	Δ
		gef.	ber.		gef.	ber. n. SUGDEN		
n-Pentadecansäure	—	—	73,00	—	—	648,2	653,6	—
α-n-(Methyl-Dodecyl)-essigsäure	275,9	73,18		+0,18	647,6			—0,6
α-n-(Äthyl-Undecyl)-essigsäure	276,0	73,19		+0,19	648,8			+0,6
α-n-(Propyl-Decyl)-essigsäure	276,2	73,22		+0,22	646,8			—1,4
α-n-(Butyl-Nonyl)-essigsäure	276,2	73,23		+0,23	648,4			+0,2
α-n-(Amyl-Oktyl)-essigsäure	276,4	73,26		+0,26	645,7			—2,5
α-n-(Hexyl-Heptyl)-essigsäure	276,4	73,22		+0,22	647,8			—0,4
Bezeichnung der Säure	M _v	M _D ⁽⁷⁰⁾		Δ	P ⁽⁷⁰⁾		ber. n. MUMFORD- PHILLIPS	Δ
		gef.	ber.		gef.	ber. n. SUGDEN		
n-Pentadecansäure	285,30	73,58	73,00	+0,58	652,6	648,2	653,6	—1,0
α-n-(Methyl-Dodecyl)essigsäure	286,07	73,30		+0,30	648,5			—5,1
α-n-(Äthyl-Undecyl)-essigsäure	286,27	73,38		+0,38	646,6			—7,0
α-n-(Propyl-Decyl)-essigsäure	286,81	73,50		+0,50	649,3			—4,3
α-n-(Butyl-Nonyl)-essigsäure	286,65	73,48		+0,48	649,1			—4,5
α-n-(Amyl-Oktyl)-essigsäure	286,78	73,45		+0,45	647,5			—6,1
α-n-(Hexyl-Heptyl)-essigsäure	286,95	73,49		+0,49	650,3			—3,3

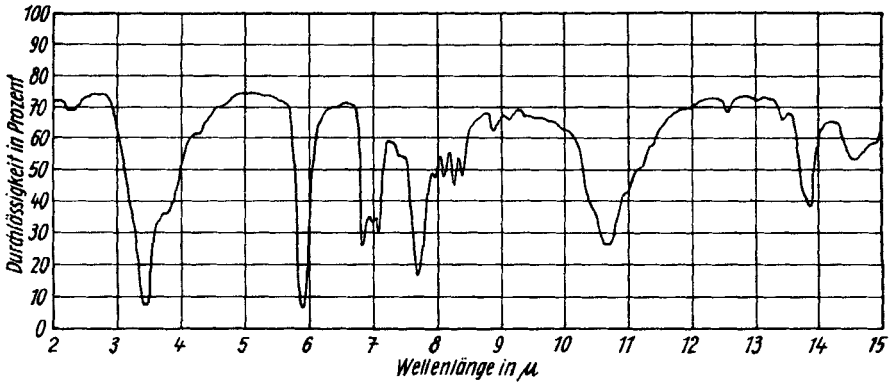
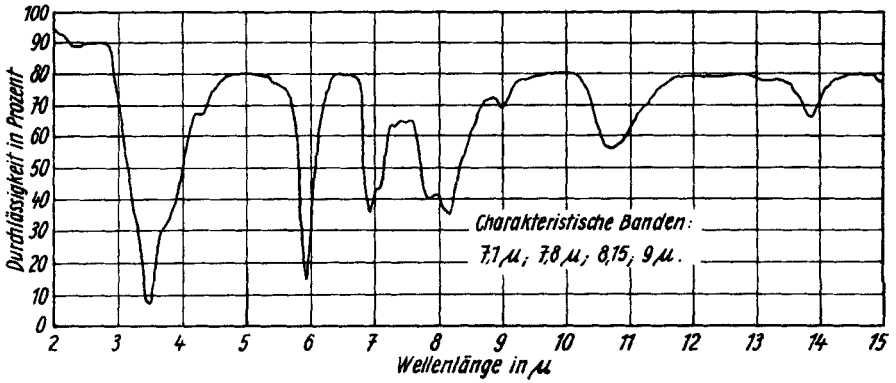
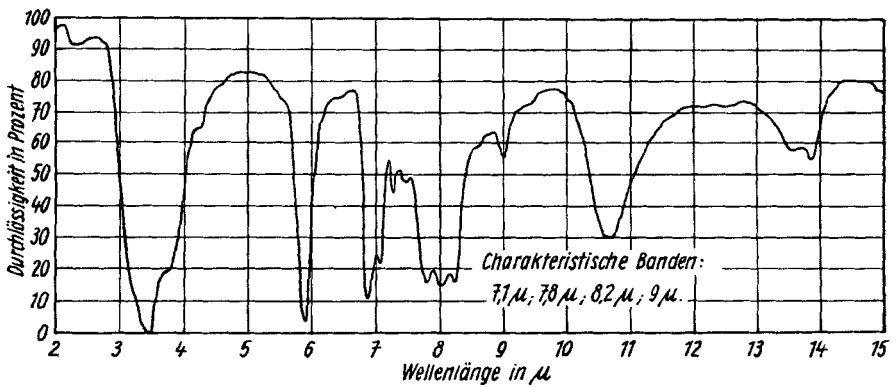


Abb. 1. IR-Spektrum der n-Pentadecansäure

Abb. 2. IR-Spektrum der α -n-(Methyl-Dodecyl)-essigsäureAbb. 3. IR-Spektrum der α -n-(Amyl-Oktyl)-essigsäure

6. Experimenteller Teil

6.1 Chemische Arbeitsmethoden

Die zur Synthese der α -n-Dialkylessigsäuren benötigten Fettsäuren wurden aus Alkylbromiden, die ein Kohlenstoffatom weniger als diese Säuren enthielten, nach der bekannten Methode über die Nitrile dargestellt²⁾. Zur Darstellung der benötigten Alkylbromide mußten zunächst die entsprechenden Fettsäureester zu Alkoholen nach Bou-

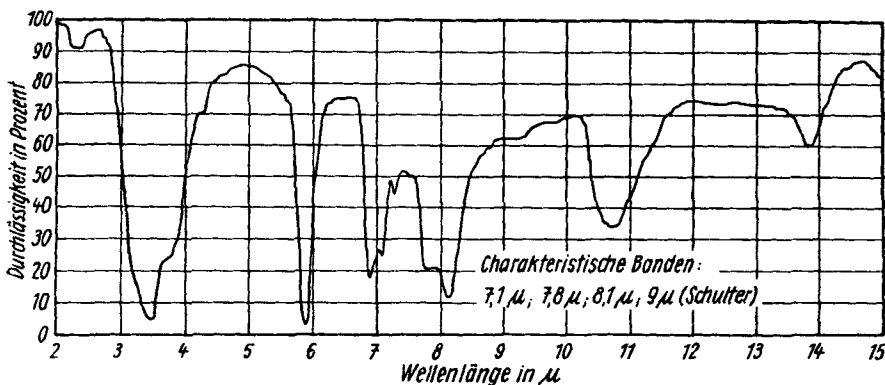


Abb. 4. IR-Spektrum der α -n-(Hexyl-Heptyl)-essigsäure

VEAULT-BLANC¹⁰⁾, HANSLEY¹¹⁾ bzw. mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert werden. Die gewonnenen n-Alkohole wurden vor ihrer Verwendung fraktioniert destilliert, bis Siedepunkt, Dichte und Brechung mit den Literaturangaben¹²⁾ übereinstimmen.

Mit Ausnahme des n-Propyl- und n-Butylbromids¹³⁾ wurden die n-Alkylbromide nach Organic Syntheses¹⁴⁾ dargestellt. Zur Darstellung der α -n-Dialkylessigsäuren arbeiteten wir mit geringen Abweichungen nach der von FLOYD und MILLER¹⁵⁾ und BREUSCH und ULUSOY²⁾ angegebenen Arbeitsweise.

6.2 Physikalische Arbeitsmethoden

Die physikalischen Kennzahlen der dargestellten Fettsäuren wurden nach den in der Veröffentlichung III dieser Reihe genannten Methoden bestimmt.

¹⁰⁾ L. BOUVEAULT u. G. BLANC, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 6691 (1904).

¹¹⁾ N. L. HANSLEY, Ind. Engng. Chem. **39**, 55 (1947).

¹²⁾ J. HEILBRON, Dictionary of org. Compounds, Teil 1–4, (1953).

¹³⁾ C. WEIGAND, Org. chem. Experimentierkunst 1948, S. 233.

¹⁴⁾ A. H. BLATT, Organic Syntheses Coll. Vol. I, 6. Aufl. 1943, New York—London, S. 246.

¹⁵⁾ D. E. FLOYD u. S. E. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2354 (1947).

Herrn Dr. GEPPERT danken wir für die Aufnahme der Infrarotspektren.

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.