

Über den Einfluß von Natriumsalzen von Hexadecandicarbonsäuren auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Natriumsalzen von Hexadecanmonocarbonsäuren

VON FRIEDRICH ASINGER UND BRIGITTE SCHEUFFLER¹⁾

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über die Beeinflussung der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Natriumsalzen von Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren berichtet.

Die Darstellung der Hexadecanmonocarbonsäuren erfolgte über Nitril- und Malonester-Synthesen, die der Dicarbonsäuren über Tri- und Tetracarbonsäureester durch Malonester-Kondensation mit ω -Halogencarbonsäureestern bzw. mit ω, ω' -Dihalogenalkanen.

Es wurden die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Mono- und Dicarbonsäuren in Form ihrer Natriumsalze einzeln und in Kombinationen untersucht. Bei den Einzeluntersuchungen der Natriumsalze der Monocarbonsäuren wurde die Abhängigkeit der genannten Eigenschaften von der Konzentration und der Stellung der hydrophilen Gruppe bestimmt. Die Natriumsalze der Dicarbonsäuren allein zeigten allgemein schwache Wirkungen.

Die Kombinationen von Natriumsalzen von Mono- und Dicarbonsäuren ergaben, daß Zusätze bis zu 60% an Natriumsalzen von Dicarbonsäuren die Oberflächenspannung nicht erhöhten, und daß bei einem Zusatz von 80% nur eine geringe Steigerung eintrat. Bei Untersuchungen des Schaumvermögens wurde sogar eine stimulierende Wirkung festgestellt. Hinsichtlich des Verhaltens in der Weiß- und Wollwäsche, untersucht durch die Bestimmung des Aufhellungsgrades bzw. des Entfettungsvermögens, wurde gefunden, daß durch Zusätze von Natriumsalzen von Dicarbonsäuren eine Verminderung der Waschkraft nach Gültigkeit der Mischungsregel hervorgerufen wurde. Ähnliches ergab sich für das Netzvermögen.

In früheren Mitteilungen^{2) 3)} wurde über den Einfluß von Disulfonaten auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Monosulfonaten berichtet. Es hatte sich bei Untersuchungen der Sulfonate des Oktadecans gezeigt, daß Zusätze bis zu 80% an Disulfonaten,

¹⁾ B. SCHEUFFLER, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Dresden 1959.

²⁾ F. ASINGER, F. EBENEDER u. G. RICHTER, J. prakt. Chem. **2**, 201 (1955).

³⁾ F. ASINGER u. G. FREITAG, J. prakt. Chem. **7**, 320 (1959).

die für sich allein praktisch nur geringe kapillaraktive Wirkungen aufweisen, eine Erhöhung der Oberflächenspannung nicht eintrat. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Untersuchungen der Netz- und Schaumwirkung, wie im Verhalten bei der Weiß- und Wollwäsche festgestellt. Die Versuche mit Tetradecanmono- und -disulfonaten zeigten im Prinzip die gleichen Effekte, wenn auch weniger stark ausgeprägt.

Diese überraschenden Ergebnisse waren der Anlaß zu der vorliegenden Arbeit über die Untersuchungen der Beeinflussung der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Natriumsalzen von Monocarbonsäuren durch Natriumsalze von Dicarbonsäuren. Es wurde als Grundgerüst der Kohlenwasserstoff Hexadecan festgesetzt, so daß Verbindungen mit 17 und 18 C-Atomen vorlagen, d. h. daß die Untersuchungen in einem Kettenlängenbereich durchgeführt wurden, in dem die kapillaraktiven Eigenschaften bekanntlich besonders ausgeprägt sind.

Die Natriumsalze der Mono- und Dicarbonsäuren wurden in wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentration analog den Sulfonatlösungen untersucht, wobei hinsichtlich des p_H -Wertes und der Temperatur, bedingt durch mehr oder weniger starke Hydrolyse der Natriumsalze, einige Versuchsbedingungen geringfügig abgeändert werden mußten. Alle Untersuchungen wurden in destilliertem Wasser, die des Netzvermögens in ausgekochtem destillierten Wasser durchgeführt.

Folgende Verbindungen wurden miteinander verglichen:

	Kurzform
1. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(1)	M-(1)
2. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(2)	M-(2)
3. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(4)	M-(4)
4. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(5)	M-(5)
5. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(6)	M-(6)
6. Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(8)	M-(8)
7. Na-Salz der Hexadecandicarbonsäure-(1,3)	D-(1,3)
8. Na-Salz der Hexadecandicarbonsäure-(1,11)	D-(1,11)
9. Na-Salz der Hexadecandicarbonsäure-(6,11)	D-(6,11)
10. Na-Salz der Hexadecandicarbonsäure-(5,12)	D-(5,12)

Die Natriumsalze wurden aus den synthetisch hergestellten Mono- und Dicarbonsäuren durch Umsetzung mit Natriummethylat-Lösung erhalten.

Die Darstellung der Hexadecancarbonsäure-(1) erfolgte über das Nitril. Die verzweigten Hexadecanmonocarbonsäuren wurden durch doppelte Malonester-Synthese gewonnen. Die Darstellung der Hexadecandicarbonsäure-(1,3) beruhte auf der Kondensation von β -Brompropionsäureäthylester mit Monotridecylmalonsäurediäthylester, die

der Hexadecandicarbonsäure-(1,11) auf der Kondensation von 11-Bromundecansäure-methylester mit Monoamylmalonester. Die Darstellung der Hexadecandicarbonsäure-(6,11) erfolgte durch die Umsetzung von 1,4-Dibrom- bzw. Dijodbutan mit Monoamylmalonester, die der Hexadecandicarbonsäure-(5,12) von 1,6-Dibrom- bzw. Dijodhexan mit Monobutylmalonester, wobei auf 1 Mol Dihalogalkan 2 Mole monoalkylierten Malonesters zur Einwirkung kamen.

Zur Charakterisierung der Mono- und Dicarbonsäuren wurden die p-Bromphenacylester hergestellt.

Ergebnisse der vergleichenden Untersuchungen der kapillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften

A. Oberflächenaktivität, gemessen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers

Die Messung erfolgte mit dem Stalagmometer nach TRAUBE⁴⁾, wobei ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen zum Austropfen kam und die Tropfenzahl festgestellt wurde. In der folgenden Tab. 1 sind die Tropfen-

Tabelle 1

Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Lösungen der Na-Salze der Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren bei 35 °C in dyn · cm⁻¹

Na-Salz	Konzentration in g/l				
	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0
M-(1)*		29,3	26,4	26,2**)	
M-(2)	29,6	25,2	21,7	21,7	21,0
M-(4)	39,4	30,5	24,1	24,9***)	24,9
M-(5)		37,1	30,0	28,6	
M-(6)	42,0	37,8	30,0	23,0	23,0
M-(8)		39,4	34,4	27,4	
D-(1,3)		65,2	65,2	61,0	
D-(1,11)	62,0	59,0	54,0	48,5	48,5
D-(6,11)		59,0	52,5	47,9	
D-(5,12)		61,0	57,3	54,0	
H ₂ O bei 35 °C	69,2				
H ₂ O bei 60 °C	66,0				

*) Bei 60 °C.

**) Bei 25 °C 27,93⁵⁾.

***) Bei 25 °C 26,1.

⁴⁾ J. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2644 (1887); J. TRAUBE, Liebigs. Ann Chem. **265**, 27 (1891); A. LOTTERMOSER u. W. TESCH, Koll. Chem. Beih. **34**, 339 (1931).

⁵⁾ A. METZGER, Fette-Seifen-Anstr. **60**, 178 (1958).

zahlen auf Werte der Oberflächenspannung in $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ umgerechnet, als Vergleichsflüssigkeit wurde destilliertes Wasser derselben Temperatur verwendet. Die Lösungen wurden mehrere Tage bei der Meßtemperatur vortemperiert, da erst eine „Alterung“ der Seifenlösungen eintreten muß, ehe konstante Werte erhalten werden. Nach 72 Stunden wurde praktisch keine weitere Abnahme der Oberflächenspannung festgestellt, die Lösungen wurden noch nach 96 Stunden gemessen.

Die Meßtemperatur betrug 35°C in Analogie zu den Untersuchungen der Sulfonatlösungen²⁾³⁾ mit Ausnahme des Na-Salzes der Hexadecan-carbonsäure-(1), das infolge geringer Löslichkeit bei 60° temperiert und gemessen wurde.

Aus den Tab. 2 und 3 sowie aus den Abb. 1 und 2 ist der Einfluß der Natriumsalze der Hexadecandicarbonsäuren auf die Oberflächenspannung der Natriumsalze der Hexadecanmonocarbonsäuren ersichtlich.

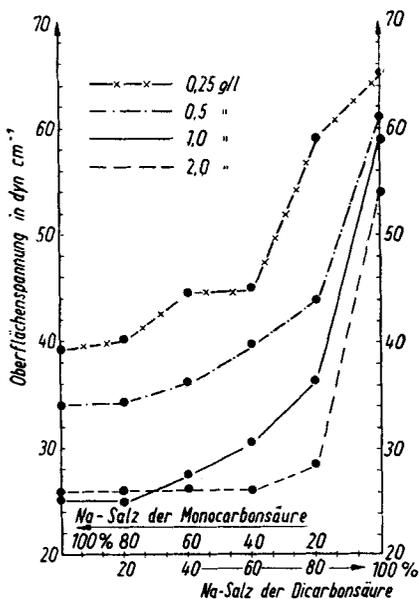


Abb. 1. Oberflächenspannung der Kombination M-(4):D-(1,11) verschiedener Konzentration bei 35°C

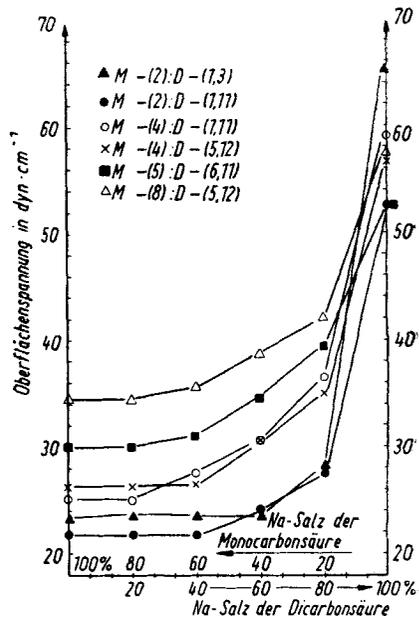


Abb. 2. Oberflächenspannung von Kombinationen bei 35°C

Aus Abb. 1 (Tab. 2) ist zu ersehen, daß Zusätze von 80% an Na-Salz der Dicarbonsäure bei 1 und 2 g/l nur eine geringfügige Erhöhung der Oberflächenspannung bewirken. Die gemessenen Werte liegen niedriger als die bei den entsprechenden Verdünnungen von 0,25 und 0,5 g/l,

Tabelle 2

Einfluß des Natriumsalzes der Hexadecandicarbonsäure-(1,11) auf die Oberflächenspannung des Natriumsalzes der Hexadecancarbonsäure-(4) bei verschiedener Konzentration und 35 °C

Kombination M-(4):D-(1,11)	Konzentration in g/l			
	0,25	0,5	1,0	2,0
100	39,4	34,0	25,2	25,9
80: 20	40,2	34,3	25,0	26,0
60: 40	44,5	36,2	27,6	26,0
40: 60	45,0	39,8	30,5	26,2
20: 80	59,1	44,0	36,4	28,6
100	65,2	61,0	59,0	54,0

d. h. den Konzentrationen, die in den Kombinationen noch an Na-Salz der Monocarbonsäure vorliegen. Bei der Konzentration von 2 g/l ist der Einfluß des Na-Salzes der Dicarbonsäure kaum festzustellen, da noch genügend Na-Salz der Monocarbonsäure vorhanden war, um die starke Herabsetzung der Oberflächenspannung zu bewirken. Aus diesem Grund wurde für die in Tab. 3 angegebenen Kombinationen die Konzentration

Tabelle 3

Der Einfluß von Natriumsalzen von Hexadecandicarbonsäuren auf die Oberflächenspannung von Natriumsalzen von Hexadecanmonocarbonsäuren bei 1 g/l und 35 °C in dyn · cm⁻¹

Kombination	M-(2):D-(1,3)	M-(2):D-(1,11)	M-(5):D-(6,11)
100	23,4	21,8	30,0
80: 20	23,5	21,8	30,0
60: 40	23,5	21,8	31,0
40: 60	23,4	23,9	34,4
20: 80	28,1	27,6	39,4
100	65,2	52,5	52,5
Kombination	M-(4)-D-(1,11)	M-(4):D-(5,12)	M-(8):D-(5,12)
100	25,2	26,2	34,4
80: 20	25,0	26,2	34,4
60: 40	27,6	26,4	35,6
40: 60	30,5	30,5	38,6
20: 80	36,4	35,0	42,0
100	59,0	56,5	57,3

von 1 g/l gewählt, da sich dabei eine Beeinflussung deutlicher bemerkbar macht. Aus der Abb. 2 (Tab. 3) sieht man, daß bei dem Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(2) Zusätze bis zu 60% an Na-Salz einer

Dicarbonensäure die Oberflächenspannung praktisch nicht erhöhen und Zusätze bis 80% nur eine geringfügige Steigerung hervorrufen. Bei den Na-Salzen der Monocarbonsäuren mit längerer Seitenkette wirken sich aber Zusätze von mehr als 40% bereits aus. Die Oberflächenspannungsniedrigung nimmt, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, mit Zunahme der Länge der Seitenkette ab. Sie ist am größten bei dem Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(2).

B. Oberflächenaktivität, gemessen durch das Tauchnetzvermögen

Die Untersuchungen wurden nach der DIN-Vorschrift 53901⁶⁾ durchgeführt, wobei unter dem Tauchnetzvermögen die Konzentration in g/l untersuchter Substanz verstanden wird, bei der das in die Lösung

eingetauchte Textilgut durch Verdrängen der Luft nach einer bestimmten Zeit (100 Sekunden) abzusinken beginnt. Als Versuchstemperatur wurde 45 °C (bei dem Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(1) 60 °C) festgesetzt. Die Ergebnisse sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Die größte Oberflächenaktivität zeigt auch hier das Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(2). Das Netzvermögen der Na-Salze der Monocarbonsäuren vermindert sich je weiter die hydrophile Gruppe nach der Molekülmitte wandert, es liegt hier also das umgekehrte Verhalten vor wie bei den Sulfonaten. Zwei der Na-Salze der Hexadecancarbonsäuren besitzen überhaupt keine Netzwirkung.

Tabelle 4
Tauchnetzvermögen bei 45 °C

Na-Salz	g/l
M-(1)	6,1 (60 °C)
M-(2)	0,9
M-(4)	2,8
M-(5)	3,5
M-(6)	3,2
M-(8)	>10
D-(1,3)	2,75
D-(1,11)	keine Wirkung
D-(6,11)	3,35
D-(5,12)	keine Wirkung

eingetauchte Textilgut durch Verdrängen der Luft nach einer bestimmten Zeit (100 Sekunden) abzusinken beginnt. Als Versuchstemperatur wurde 45 °C (bei dem Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(1) 60 °C) festgesetzt. Die Ergebnisse sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Tabelle 5

Netzvermögen, ausgedrückt durch Netzzeiten in Sekunden bei 45 °C

Kombination	M-(2):D-(1,11) 2 g/l	M-(4):D-(1,11) 3 g/l	M-(5):D-(1,11) 5 g/l
100	43	98	60
80: 20	55 (46)	120 (118)	75 (93)
60: 40	91 (66)	155 (145)	113 (115)
40: 60	127 (120)	190 (195)	132 (140)
20: 80	217 (300)	287 (340)	228 (207)
100	keine Wirkung	keine Wirkung	keine Wirkung

⁶⁾ G. SCHWEN, Melliands Textilber. **32**, 939 (1951); **31**, 627, 855 (1950).

Aus der vorstehenden Tab. 5 geht der Einfluß der Natriumsalze der Hexadecandicarbonsäuren auf das Netzvermögen der Natriumsalze der Hexadecanmonocarbonsäuren hervor.

Es wurde das Na-Salz der Dicarbonsäure-(1,11), das für sich allein keinerlei Netzwirkung hervorruft, mit 3 verschiedenen Na-Salzen von Monocarbonsäuren untersucht. Aus den in Klammern angegebenen Zahlen, die für die noch vorliegende Konzentration an Na-Salz der Monocarbonsäure nach der Mischungsregel errechnet wurden, sieht man, daß tatsächlich eine Verminderung der Netzwirkung nach Gültigkeit der Mischungsregel mit relativ guter Übereinstimmung bewirkt wird.

C. Schaumvermögen

Die Versuche wurden nach einer mechanisierten Schlagmethode⁷⁾ mit 1 und 2 g/l bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aus Tab. 6 sind die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen und aus Tab. 7 die der Kombinationen zu ersehen.

Tabelle 6
Schaumvermögen der Lösungen von Na-Salzen von Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren bei 1 und 2 g/l bei Raumtemperatur

Na-Salz	Anschäumvermögen		Schaumvermögen		Schaumstabilität					
					10 Min.		20 Min.		30 Min.	
	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g	1 g	2 g
M-(1)	0	0	0	20					0	13
M-(2)	106	143	226	376	173	293	150	173	140	126
M-(4)	120	90	420	403	366	363	250	246	136	136
M-(5)	20	150	250	363	33	263	23	143	16	16
M-(6)	50	130	380	416	93	116	36	30	20	20
M-(8)	46	60	240	383	53	53	26	26	20	23
D-(1,3)	0	10	0	36		23		20		16
D-(1,11)	0	0	0	0						
D-(6,11)	0	0	10	10				0		0
D-(5,12)	0	0	0	0						

⁷⁾ Vgl. E. GÖRTE, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, 277. Die Versuche wurden im Laboratorium der Abtlg. Versuchs-Seife des VEB Fettchemie in Karl-Marx-Stadt durchgeführt. Die „Fettchemie-Methode“ ist der Methode von E. GÖRTE angenähert. Gleichzeitig konnten 6 Versuche durchgeführt werden. Luft wird mit Hilfe einer an einem Stiel befestigten Lochplatte in die gemessene in einem Meßzylinder von 1000 cm³ befindliche Flüssigkeit (250 cm³) hineingeschlagen. Die Schaumvolumina werden insgesamt 5mal abgelesen. Es werden Angaben über das Anschäumvermögen, das Schaumvermögen und die Schaumstabilität gemacht.

Aus Tab. 6 sieht man, daß das Schaumvermögen der Na-Salze der isomeren Hexadecancarbonsäuren, wenn man von dem Na-Salz der Hexadecancarbonsäure-(1) absieht, bei 2 g/l nahezu gleich ist. Wie

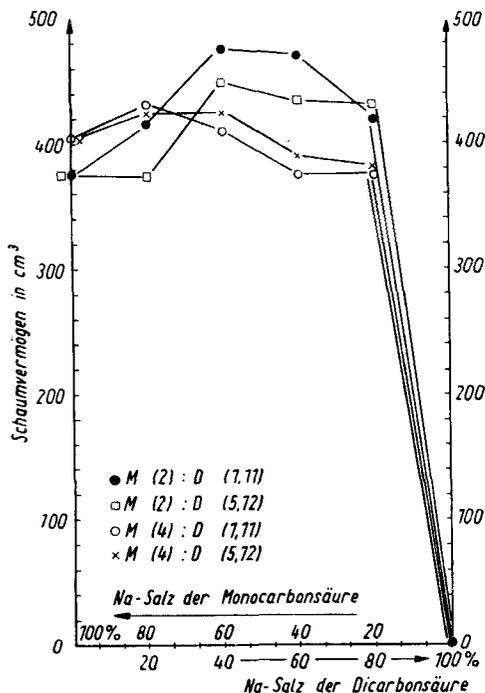


Abb. 3. Schaumvermögen von Kombinationen

aus Tab. 6 weiterhin klar hervorgeht, kann man von einem Schaumvermögen der Na-Salze der Hexadecandicarbonsäuren überhaupt nicht sprechen. Um so interessanter sind die Ergebnisse, die sich aus Untersuchungen von Kombinationen aus Tab. 7 (vgl. Abb. 3) zeigen. Ein Gehalt von 40 bis 60% an Na-Salz einer Dicarbonsäure erhöht das Schaumvermögen der Na-Salze von Monocarbonsäuren. Dieser stimulierende Effekt geht bei weiteren Zusätzen an Na-Salz der Dicarbonsäure zurück, bei 80% liegen die Schaumvolumina noch in gleicher Höhe wie bei reinem Na-Salz der Monocarbonsäure, obwohl deren Konzentration nur noch 0,4 g/l beträgt.

Aus Tab. 7 sieht man, daß der Schaum über einen Zeitraum von 10 Minuten gute Beständigkeit aufweist.

D. Waschvermögen

Durch einen Waschvorgang wurden das Weißwaschvermögen durch Ermittlung der Aufhellungsgrade und das Entfettungsvermögen durch Prozent an Auswaschbarkeit bestimmt. Es wurden Doppelstränge zu je 20 g eines Mischfasergutes aus Wolle-Zellwolle („WZ 11“, Bezeichnung des Materials, das von der Abtlg. Textil-Chemie des VEB Fettchemie zur Verfügung gestellt wurde) mit einer künstlichen Anschmutzung (Mineralöl und Straßenstaub) bei 45 °C unter Einsatz von 2 g/l in einem Flottenverhältnis von 1:25 gewaschen, die Dauer betrug 30 Minuten. Nach Spülen und Trocknen wurde 1 Strang mit dem Leukometer ausgemessen (Ermittlung eines Durchschnittswertes aus 5 Einzelmessungen) zur Bestimmung des Weißwaschvermögens. Die Weißgrade wurden

Tabelle 7

Schaumvermögen von Kombinationen bei 2g/l und Raumtemperatur

Kombination	Anschäum- vermögen	Schaum- vermögen	Schaumstabilität		
			10 Min.	20 Min.	30 Min.
M-(2):D-(1,11)					
100	143	376	293	173	126
80: 20	115	415	285	135	70
60: 40	200	475	430	415	390
40: 60	150	470	405	330	225
20: 80	90	420	370	360	250
100	0	0			
M-(2):D-(5,12)					
100	143	376	293	173	126
80: 20	115	375	265	135	125
60: 40	160	450	385	170	95
40: 60	85	435	165	125	105
20: 80	95	430	380	370	320
100	0	0			
M-(4):D-(1,11)					
100	90	403	363	246	136
80: 20	205	430	390	230	135
60: 40	155	410	360	200	125
40: 60	125	375	350	220	115
20: 80	80	375	305	210	130
100	0	0			
M-(4):D-(5,12)					
100	90	403	363	246	136
80: 20	195	425	400	225	120
60: 40	175	425	385	225	125
40: 60	120	390	340	180	105
20: 80	100	380	280	160	110
100	0	0			

vorteilhaft in Prozent Waschwirkung nach P. KÜHN⁸⁾ umgerechnet, indem man den erreichten Aufhellungsgrad durch den erreichbaren dividierte.

Der zweite Strang wurde nach Wägung mit Äther im Soxhlet extrahiert und durch Bestimmung des Restfettgehaltes (RF) mit dem bekannten Wert für den Anfangsfettgehalt (AF) die prozentuale Auswaschbarkeit erhalten. Aus Tab. 8 sind die Ergebnisse der Einzel-

⁸⁾ P. KÜHN, Dissertation, Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1956.

Tabelle 8
Entfettungs- und Weißwaschvermögen bei 2 g/l und 45 °C

Na-Salz	Entfettungsvermögen		Weißwaschvermögen	
	% Restfett- gehalt (RF)	% Auswasch- barkeit (*)	Weißgrad Leukometer (WG _b)	% Wasch- wirkung (**)
M-(1)	3,20	12,8	33,9	39,6
M-(2)	0,25	93,2	53,1	97,0
M-(4)	0,62	83,2	44,4	71,2
M-(5)	0,58	84,2	43,5	68,5
M-(6)	0,54	85,4	42,8	66,5
M-(8)	0,69	81,2	43,3	67,9
D-(1,3)	1,10	70,0	35,7	45,0
D-(1,11)	1,61	56,2	29,5	26,4
D-(6,11)	1,69	54,0	29,8	27,4
D-(5,12)	1,97	46,3	29,6	26,8
dest. H ₂ O	2,45	33,3	28,4	23,2
„WZ 11“, roh (WG _s)			20,7	
(WG ₀ , fiktiver Wert)			54,0	
Anfangsfettgehalt (AF)	3,67			

$$*) \text{ Auswaschbarkeit in } \% = \frac{AF - RF}{AF} \cdot 100.$$

$$**) \text{ Waschwirkung in } \% = \frac{\text{erreichter Aufhellungsgrad}}{\text{erreichbarer Aufhellungsgrad}} \cdot 100.$$

$$\text{Waschwirkung in } \% = \frac{WG_b - WG_s}{WG_0 - WG_s} \cdot 100$$

WG_b = Weißgehalt der gewasch., angeschmutzt. Probe,

WG_s = Weißgehalt der nicht gewasch., angeschm. Probe,

WG₀ = Weißgehalt der nicht angeschmutzt. Probe.

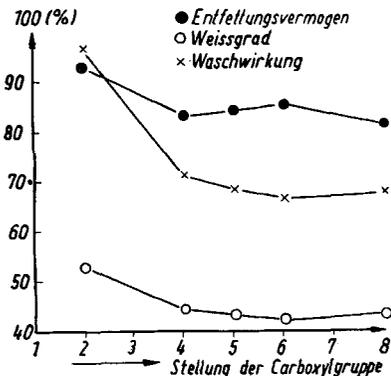


Abb. 4. Wasch- und Entfettungsvermögen

untersuchungen und aus Tab. 9 die der Kombinationen zu ersehen (vgl. die Abb. 4, 5 und 6).

Aus Tab. 8 (vgl. Abb. 4) erkennt man deutlich die überragende Wirkung des Na-Salzes der Hexadecan-carbonsäure-(2). Mit fortschreitender Wanderung der Carboxylgruppe gegen die Molekülmitte findet ein merklicher Abfall des Waschvermögens statt. Die Werte für das Na-Salz der Hexadecan-carbonsäure-(1) müs-

Tabelle 9

Kombination	Auswaschbarkeit Entfettungsver- mögen in %	Weißgrad	Waschwirkung in %
M-(2):D-(1,11)			
100	93,2	53,1	97,0
80: 20	93,3	49,5	86,5
60: 40	86,8	44,8	72,4
40: 60	78,5	40,6	59,8
20: 80	59,1	35,1	43,2
100	56,2	29,5	26,4
M-(2):D-(5,12)			
100	93,2	53,1	97,0
80: 20	91,8	49,9	87,8
60: 40	84,2	48,5	83,5
40: 60	77,6	41,4	62,2
20: 80	67,3	36,7	48,0
100	46,3	29,6	26,8
M-(2):D-(6,11)			
100	93,2	53,1	97,0
60: 40	90,2	48,7	84,0
40: 60	78,0	41,1	61,3
100	54,0	29,8	27,4
M-(2):D-(1,3)			
100	93,2	53,1	97,0
60: 40	87,9	48,3	83,0
40: 60	80,0	38,9	54,7
100	70,0	35,7	45,0
M-(4):D-(1,11)			
100	83,2	44,4	71,2
80: 20	85,0	44,8	72,5
60: 40	83,3	40,2	58,5
40: 60	75,5	38,7	54,0
20: 80	69,5	33,8	39,4
100	56,2	29,5	26,4
M-(6):D-(6,11)			
100	85,4	42,8	66,5
60: 40	83,1	42,2	64,6
40: 60	79,7	42,2	64,4
100	54,0	29,8	27,4

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Kombination	Auswaschbarkeit Entfettungsver- mögen in %	Weißgrad	Waschwirkung in %
M-(8):D-(1,11)			
100	81,2	43,3	67,9
80: 20	84,3	46,8	78,5
60: 40	77,1	42,2	64,6
40: 60	74,9	36,1	46,3
20: 80	70,4	37,3	50,0
100	56,2	29,5	26,4

sen infolge der geringen Löslichkeit bei 45 °C unberücksichtigt bleiben.

Die Waschwirkung der Na-Salze der Dicarbonsäuren liegt mit Ausnahme der des Na-Salzes der Hexadecandicarbonsäure-(1,3) nur wenig höher als bei Vergleichsversuchen mit destilliertem Wasser allein.

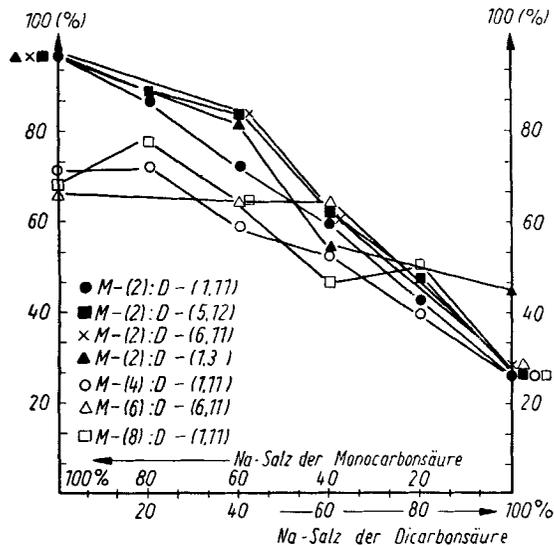


Abb. 5. Waschwirkung von Kombinationen

einer Dicarbonsäure deutlich erkennen. Die Verminderung erfolgt wie beim Tauchnetzvermögen nach Gültigkeit der Mischungsregel. Beim Entfettungsvermögen (vgl. Abb. 6) tritt eine Herabsetzung nach Gültigkeit der Mischungsregel erst bei einem Zusatz von mehr als 40% von Na-Salz einer Dicarbonsäure in Erscheinung.

Das Entfettungsvermögen hingegen weist immerhin Werte auf, die zwischen denen von Na-Salzen von Monocarbonsäuren — von der Spitzenwirkung des Na-Salzes mit der hydrophilen Gruppe in 2-Stellung abgesehen — und denen für destilliertes Wasser liegen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Kombinationen (Tab. 9) lassen die Abnahme der Waschwirkung (vgl. Abb. 5) mit Zunahme des Gehaltes an Na-Salz

Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen

Die Untersuchungen über den Einfluß von Natriumsalzen von Hexadecandicarbonsäuren auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften von Natriumsalzen von Hexadecanmonocarbonsäuren haben gezeigt, daß hinsichtlich der Oberflächenaktivität, gemessen durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, und der Schaumwirkung die gleichen Effekte wie bei den früher durchgeführten Untersuchungen von Mono- und Disulfonaten auftreten. Beim Schaumvermögen wurde bei geringen Zusätzen an Natriumsalzen von Dicarbonsäuren sogar eine stimulierende Wirkung festgestellt. Das Tauchnetzvermögen wie auch das Waschvermögen erfuhren eine Verminderung nach Gültigkeit der Mischungsregel. Bemerkenswert sind weiterhin die Ergebnisse, die sich bei Untersuchungen der Natriumsalze der Hexadecanmonocarbonsäuren für sich allein herausstellten, indem deutlich eine Abnahme der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften mit fortschreitender Wanderung der Carboxylgruppe gegen die Molekülmitte eintrat (vgl. Abb. 7). Die Natriumsalze der Carbonsäuren verhalten sich hier gerade

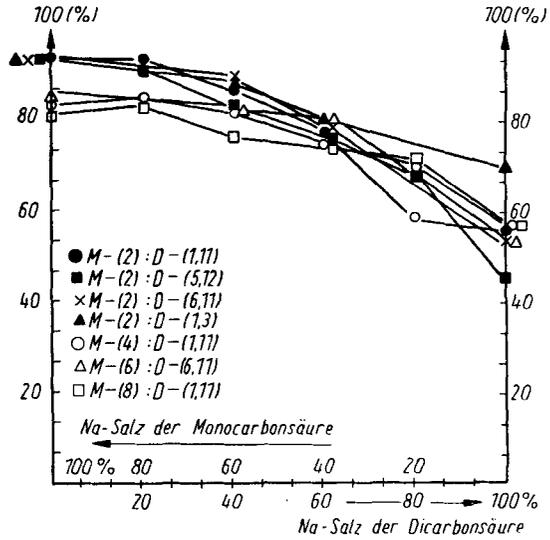


Abb. 6. Entfettungsvermögen von Kombinationen

Die Natriumsalze der Carbonsäuren verhalten sich hier gerade

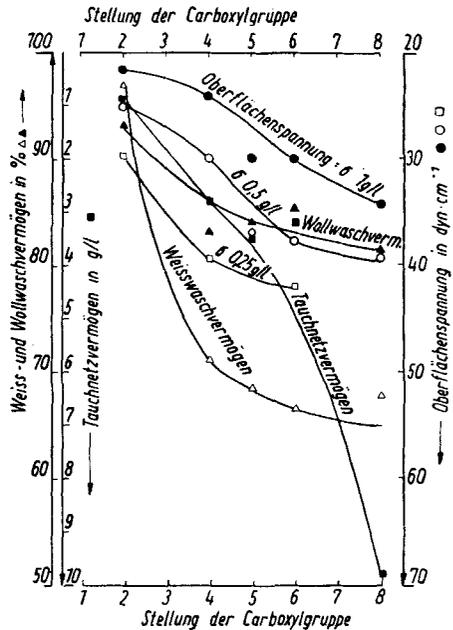


Abb. 7. Kapillaraktivität der Natriumsalze der Hexadecanocarbonsäuren

umgekehrt wie die Sulfonate. Die Untersuchungen werden mit Natriumsalzen von Mono- und Dicarbonsäuren des Tridecans, also des um 3 C-Atome niederen Kohlenwasserstoffs, fortgesetzt.

Versuchsteil

Herstellung der Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren

1. Hexadecancarbonsäure-(1)

Die Darstellung erfolgte aus Hexadecylbromid bzw. -chlorid, das aus reinem Hexadecylalkohol gewonnen wurde, über das Nitril. Das Hexadecylbromid bzw. das -chlorid wurden durch Begasen von Hexadecanol mit Brom- bzw. Chlorwasserstoffsäure bei 120 bzw. 150 Grad hergestellt. Bei der Veresterung mit Chlorwasserstoff verwendete man wasserfreies Chlorzink als Katalysator. Die Umsetzung mit Kaliumcyanid wurde in hochsiedendem Polyglykol (Triglykol vom Sdp. 280—290 °C) vorgenommen⁹⁾, wobei die sonst bei Arbeiten in Äthylalkohol erforderlichen langen Reaktionszeiten wesentlich abgekürzt wurden. (Ergebnisse vgl. Tab. 1.)

Die Ausbeute an Hexadecancarbonsäure wurde auf eingesetztes Alkylhalogenid berechnet. Mit Hexadecylchlorid wurde eine bessere Ausbeute als mit Bromid erhalten.

Tabelle 1
Hexadecancarbonsäure-(1)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Hexadecylbromid $C_{16}H_{33}Br$ (305,34)	Sdp.: 192—195 °C/11—12 mm Ausbeute: 83%	Brom ber.: 26,17% gef.: 25,35%
Hexadecylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ (260,88)	Sdp.: 158—161 °C/1,5 mm Ausbeute: 78%	Chlor ber.: 13,59% gef.: 13,90%
Cetylcyanid $C_{17}H_{33}N$ (251,44)	Sdp.: 168—171 °C/2 mm Schmp.: 29 °C Ausbeute: 60% 66,5%	Stickstoff ber.: 5,57% gef.: 5,3 %
Hexadecancarbonsäure-(1) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 196—199 °C/2—3 mm 192—195 °C/2 mm Schmp.: 59—60 °C 60—61 °C*) Ausbeute: 34% 57,5%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 207 207

*) Lit. Schmp.: 59,9—60°, 60—61°, 63° C; Beilst. 2 376 (169) E II 2343.

⁹⁾ A. BRÄNDSTRÖM, Acta chemica scand. 10, 1197 (1956), ref. Chem. Zbl. 1958, 6795.

2. Hexadecan-carbonsäure-(2), -(4), -(5), -(6) und -(8)

Die Darstellung erfolgte nach der doppelten Malonester-Synthese⁵⁾¹⁰⁾, wobei zuerst der kürzerkettige Alkylrest eingeführt wurde, da die Reaktionsfähigkeit des alkylierten Malonesters mit der Länge des Alkylrestes stark abnimmt¹¹⁾. Die Dauer der Umsetzungen betrug durchschnittlich 4 Stunden. Die nach dem Verseifen des durch Destillation gereinigten Dialkylesters erhaltene rohe Dialkylmalonsäure wurde der Decarboxylierung durch Erhitzen in einem elektrisch geheizten Luftbad bei 160–180 °C unter 20 mm Hg unterworfen. Die anfallenden Dialkylessigsäuren, im hier vorliegenden Fall die isomeren Hexadecan-carbonsäuren, wurden durch Destillation rein erhalten.

Die Versuchsergebnisse sind aus den Tab. 2–6 zu ersehen. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich bei den Alkylbromiden auf den eingesetzten Alkohol und bei den mono- und dialkylierten Malonestern, den Dialkylmalonsäuren sowie bei den als Endprodukt erhaltenen Carbonsäuren auf eingesetztes Alkylhalogenid.

Gute Ausbeuten (um 80%) wurden bei der Herstellung der monoalkylierten Malonester aus längerkettigen Alkylhalogeniden dadurch erzielt, daß man einen Überschuß an Malonester und Natrium anwendete nach dem Verhältnis:

Malonester:Natrium:Alkylhalogenid = 10:5:3¹¹⁾ (vgl. Tab. 5 und 6, Spalte 2).

Tabelle 2
Hexadecan-carbonsäure-(2)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Monomethylmalonsäure- diäthylester $C_8H_{14}O_4$ (174,19)	Sdp.: 68–71 °C/4–5 mm Ausbeute: 61% 73%	
Tetradecylbromid $C_{14}H_{29}Br$ (277,29)	Sdp.: 153–156 °C/6–7 mm 155 °C/5 mm Ausbeute: 87,5% 90,0%	Bröm ber.: 28,82% gef.: 28,4 % 28,7 %
Methyltetradecylmalonsäure- diäthylester $C_{22}H_{42}O_4$ (370,56)	Sdp.: 194–195 °C/1–2 mm 195–198 °C/2–3 mm Ausbeute: 70% 72%	
Methyltetradecylmalonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (324,46)	Schmp.: 94–95 °C Ausbeute: 68–69%	
Hexadecan-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 194–196 °C/2–3 mm 196–199 °C/3–4 mm Schmp.: 46–48 °C*) 46–47 °C Ausbeute: 61% 63%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 208 208

*) Lit. Schmp.: 54 °C Chem. Zbl. 1927 II, 1464.

¹⁰⁾ G. WEITZEL u. J. WOJAHN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 285, 226 (1950); F. L. BREUSCH u. E. ULUSOY, Chem. Ber. 86, 688 (1953); 87, 1051 (1954).

¹¹⁾ E. CHARGAFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 745 (1935).

Tabelle 3
Hexadecancarbonsäure-(4)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Monopropylmalonsäure- diäthylester $C_{10}H_{18}O_4$ (202,22)	Sdp.: 86—88 °C/2—3 mm 89—90 °C/3 mm Ausbeute: 81,5% 76%	
Dodecylbromid $C_{12}H_{25}Br$ (249,24)	Sdp.: 119—120 °C/3—4 mm 115—120 °C/2—3 mm Ausbeute: 77,5% 82%	Brom ber.: 32,06% gef.: 32,1 % 31,9 %
Propyldodecylmalonsäure- diäthylester $C_{22}H_{42}O_4$ (370,56)	Sdp.: 188—189 °C/3 mm Ausbeute: 57% 64%	
Propyldodecylmalonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (324,46)	Schmp.: 74 °C 76—78 °C (PAe) Ausbeute: 55,5% 62%	
Hexadecancarbonsäure-(4) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 187—188 °C/2—3 mm 193—196 °C/4 mm Ep.: 22 °C 22 °C Ausbeute: 42% 48%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 208 208

Tabelle 4
Hexadecan-carbonsäure-(5)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Monobutylmalonsäurediäthyl- ester $C_{11}H_{20}O_4$ (216,24)	Sdp.: 110 °C/10 mm 99—103 °C/4—5 mm 100 °C/4 mm Ausbeute: 69% 72% 78%	
Undecylbromid $C_{11}H_{23}Br$ (235,21)	Sdp.: 102—104 °C/2—3 mm 108—112 °C/5—6 mm Ausbeute: 57% 61% 66%	Brom ber.: 33,98% gef.: 33,6 % 33,6 % 33,5 %
Butylundecylmalonsäure- diäthylester $C_{22}H_{42}O_4$ (370,56)	Sdp.: 193—195 °C/4—5 mm n_D^{20} : 1,4439 Ausbeute: 72,5%	
Butylundecylmalonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (324,46)	Schmp.: 99—100 °C 101—102 °C Ausbeute: 71%	
Hexadecan-carbonsäure-(5) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 188—191 °C/3 mm Ep.: 16—16,5 °C Ausbeute: 58% 44%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 207

Tabelle 5
Hexadecancarbonsäure-(6)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Amylbromid $C_5H_{11}Br$ (151,05)	Sdp.: 130—132 °C Ausbeute: 61% 74% 75%	Brom ber.: 52,91% gef.: 51,8 % 52,2 % 52,9 %
Monoamylmalonsäurediäthylester $C_{12}H_{22}O_4$ (230,27)	Sdp.: 102—103 °C/2—3 mm 106—107 °C/5 mm 96—102 °C/1—2 mm 99—100 °C/2 mm 107—110 °C/4—5 mm Ausbeute: 83% 74,5% } 77,5% } *) 78,5% } 69% 67%	
Decylbromid $C_{10}H_{21}Br$ (221,18)	Sdp.: 88—89 °C/2 mm Ausbeute: 58,5%	Brom ber.: 36,13% gef.: 35,2 %
Amyldecylmalonsäure- diäthylester, $C_{22}H_{42}O_4$ (370,56)	Sdp.: 193—197 °C/3—4 mm n_D^{20} : 1,4440 Ausbeute: 68,5%	
Amyldecylmalonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (324,46)	Schmp.: 85—87 °C Ausbeute: 68,5%	
Hexadecancarbonsäure-(6) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 189—190 °C/3—4 mm Ep.: 5 °C Ausbeute: 44,5%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 206

*) Mit Überschuß Malonester.

Tabelle 6
Hexadecan-carbonsäure-(8)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Heptylbromid $C_7H_{15}Br$ (179,11)	Sdp.: 46—48 °C/2—3 mm Ausbeute: 87%	Brom ber.: 44,62% gef.: 43,95%
Monoheptylmalonsäure- diäthylester $C_{14}H_{26}O_4$ (258,32)	Sdp.: 130—133 °C/3—4 mm Ausbeute: 78,5% } 86% } *) 87% }	
Oktylbromid $C_8H_{17}Br$ (193,18)	Sdp.: 65—67 °C/3 mm Ausbeute: 84%	Brom ber.: 41,38% gef.: 41,3 %
Heptyloktylmalonsäure- diäthylester $C_{22}H_{42}O_4$ (370,56)	Sdp.: 184—185 °C/2—3 mm 207—212 °C/6—7 mm n_D^{20} : 1,4440 1,4440 Ausbeute: 63% 65%	
Heptyloktylmalonsäure $C_{18}H_{34}O_4$ (342,46)	Schmp.: 75—77 °C 76—77 °C	
Hexadecan-carbonsäure-(8) $C_{17}H_{34}O_2$ (270,44)	Sdp.: 196—198 °C/4 mm 192—195 °C/2—3 mm Ep.: 15 °C 17 °C Ausbeute: 51,5% 52,5%	Säurezahl ber.: 207,4 gef.: 206

*) Mit Überschuß Malonester.

3. Hexadecandicarbonsäure-(1,3)

Aus Acrylsäureäthylester wurde durch HBr-Anlagerung in absolutem Äther bei 0° C β -Brompropionsäureäthylester hergestellt¹²⁾. Es wurde eine kleine Menge Dibenzoylperoxyd (2 Mol-%) zugesetzt, um die Anlagerung entgegen der Regel von MARKOWNIKOW verlaufen zu lassen. Im Fall der Acrylsäure übt zwar bereits die der Doppelbindung benachbarte Carbonylgruppe den Effekt aus, es sollte jedoch an diesem Beispiel der Reaktionsverlauf beobachtet werden, da zur Darstellung des Halogencarbonsäureesters für die folgende Dicarbonsäure unbedingt nach diesem Verfahren gearbeitet werden mußte.

Das Tridecylbromid wurde durch Abbau des Silbersalzes der Myristinsäure hergestellt¹³⁾. Der Monotridecylmalonester wurde unter Verwendung eines Überschusses an Malonsäurediäthylester synthetisiert¹¹⁾.

¹²⁾ M. S. KHARASCH u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **69**, 1100 (1947).¹³⁾ H. u. CL. HUNSDIECKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 291 (1942); A. LÜTRINGHAUS u. D. SCHADE, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1565 (1941).

Zur Umsetzung mit β -Brompropionsäureäthylester¹⁴⁾ wurde zuerst das Natriumsalz des Monotridecylmalonesters hergestellt, was folgendermaßen geschah. Die stöchiometrisch nötige Menge Natrium wurde mit Äther überschichtet und der Tridecylmalonester, in etwas Äther gelöst, langsam unter Rühren zugetropft. Hierauf wurde so lange unter Rühren und Rückfluß gekocht, bis alles Natrium in Lösung gegangen war. Danach

Tabelle 7
Hexadecandicarbonsäure-(1,3)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Tridecylbromid $C_{13}H_{27}Br$ (263,23)	Sdp.: 120—130 °C/2—3 mm Ausbeute: 49,5%	Brom ber.: 30,36% gef.: 30,25%
Monotridecylmalonsäure- diäthylester $C_{20}H_{38}O_4$ (342,49)	Sdp.: 192—195 °C/3—4 mm n_D^{20} : 1,4421 Ausbeute: 83%	
β -Brom-propionsäureäthylester $C_5H_9O_2Br$ (181,04)	Sdp.: 67—69 °C/13 mm 50—51 °C/2—3 mm Ausbeute: 75% 84%	Brom ber.: 44,14% gef.: 43,7 % 43,7 %
β -Jodpropionsäureäthylester $C_5H_9O_2J$ (228,04)	Sdp.: 100—103 °C/25—35 mm Ausbeute: 68%*)	Jod ber.: 55,66% gef.: 53,9 %
Hexadecan-1.3.3-tricarbon- säureäthylester $C_{25}H_{46}O_6$ (442,62)	Sdp.: 231—241 °C/2—3 mm n_D^{20} : 1,4498 Ausbeute: 71%	
Hexadecan-1.3.3-tricarbon- säure $C_{19}H_{34}O_6$ (358,46)	Ausbeute: 68,5%	
Hexadecandicarbonsäure-(1,3) $C_{18}H_{34}O_4$ (314,45)	Schmp.: 72—73 °C Ausbeute: 45%	Säurezahl ber.: 356,8 gef.: 353

*) Ber. auf Brompropionsäureäthylester.

wurde auf 20 °C gekühlt und die stöchiometrische Menge Brom- oder besser Jodpropionsäureäthylester (hergestellt aus Brompropionsäureäthylester durch Umsetzung mit wasserfreiem Natriumjodid in trockenem Aceton¹⁵⁾) zugefügt. Der nach Aufarbeitung und Destillation gereinigte Tricarbonsäureäthylester wurde verseift und decarboxyliert. Die anfallende Dicarbonsäure wurde nicht destilliert sondern zunächst durch Verseifung, danach durch Auskochen mit Petroläther gereinigt, wobei die Dicarbonsäure als ungelöster Anteil zurückblieb. (Versuchsergebnisse vgl. Tab. 7.)

¹⁴⁾ J. C. ROBERTS u. B. SHAW, J. chem. Soc. London, 1950, 2642.

¹⁵⁾ F. L. BREUSCH u. F. BAYKUT, Chem. Ber. 86, 685 (1953).

4. Hexadecandicarbonsäure-(1,11)

Aus reiner Undecylensäure wurde der Undecylsäuremethylester durch Umsetzung mit Methanol in Methylenchlorid unter Zusatz einer geringen Menge von konz. Schwefelsäure hergestellt¹⁶⁾. Die Anlagerung von Bromwasserstoff zur Bildung des 11-Bromundecansäuremethylesters wurde in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd bei 0 °C in n-Hexan vorgenommen¹²⁾. Dabei wurde die Bildung von 10-Bromundecansäureester praktisch vermieden.

Die Darstellung des Tricarbonsäureesters erfolgte in gleicher Weise wie bei der vorher beschriebenen Dicarbonsäure in absolutem Äther. Als zweite Komponente wurde Mono-

Tabelle 8
Hexadecandicarbonsäure-(1,11)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
Undecylsäuremethylester $C_{12}H_{22}O_2$ (198,30)	Sdp.: 112—119 °C/7—9 mm Ausbeute: 78%	Säurezahl ber.: 0 gef.: 0 Verseifungsz. ber.: 283 gef.: 282 Jodz. bzw. Bromz. ber.: 128 80,6 gef.: 127 80,2
11-Bromundecansäuremethylester $C_{12}H_{23}O_2Br$ (279,21)	Sdp.: 155—150 °C/3—4 mm Ausbeute: 85% 87%	Brom ber.: 28,62% gef.: 28,1 % 28,0 %
Monoamylmalonsäurediäthylester (vgl. Tab. 5)		
Hexadecan-1-carbonsäuremethylester-11.11-dicarbonsäureäthylester $C_{24}H_{44}O_6$ (428,59)	Sdp.: 226—229 °C/2—3 mm 230—236 °C/3 mm n_D^{20} : 1,4503 Ausbeute: 25% 43%	
Hexadecan-1.11.11-tricarbonsäure $C_{19}H_{34}O_6$ (358,46)	Ausbeute: 23% 43%	
Hexadecandicarbonsäure-(1,11) $C_{18}H_{34}O_4$ (314,45)	Sdp.: 260—280 °C/3—4 mm Schmp.: 63—64 °C 66—68 °C Ausbeute: 23% 42,5%	Säurezahl ber.: 356,8 gef.: 344

¹⁶⁾ R. O. CLUITON u. S. S. LASKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3135 (1948).

amylmalonsäurediäthylester verwendet. Nach Verseifung und Decarboxylierung wurde eine kleine Menge destilliert, die Hauptmenge der Säure wurde nur durch Verseifung gereinigt, da Proben nach Umkristallisieren keine Schmelzpunktserhöhung und Änderung der Säurezahl ergaben. (Versuchsergebnisse vgl. Tab. 8.)

5. Hexadecandicarbonsäure-(6,11)

1,4-Dibrombutan wurde durch HBr-Einwirkung auf 1,4-Butandiol erhalten, das aus einer 40proz. Lösung von Tetramethylenglykol durch Eindampfen im Vakuum gewonnen

Tabelle 9
Hexadecandicarbonsäure-(6,11)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
1,4-Dibrombutan $C_4H_8Br_2$ (215,94)	Sdp.: 55—56° C/3—4 mm 56—59° C/3—4 mm Ausbeute: 73,6% 80%	Brom ber.: 74,02% gef.: 72,9 %
1,4-Dijodbutan $C_4H_8J_2$ (309,94)	Sdp.: 122—125 °C/15—16 mm Ausbeute: 80%*)	Jod ber.: 81,90% gef.: 82,8 %
Monoamylmalonsäurediäthylester (vgl. Tab. 5)		
Hexadecan-6.6.11.11-tetracarbonsäureäthylester $C_{28}H_{50}O_8$ (514,68)	Sdp.: 236—241 °C/2 mm 244—246 °C/2 mm 231—232 °C/1—2 mm n_D^{20} : 1,4508 1,4500 Ausbeute: 49,5% 73%	
Hexadecan-6.6.11.11-tetracarbonsäure $C_{20}H_{34}O_8$ (402,47)	Schmp.: 180—183 °C 183—184 °C Ausbeute: 49,5% 61%	
Hexadecandicarbonsäure-(6,11) $C_{18}H_{34}O_4$ (314,45)	Sdp.: 262—265 °C/4—5 mm Schmp.: 90 °C 80—83 °C bis 98 °C**) Ausbeute: 33% 55%	Säurezahl ber.: 356,8 gef.: 350

*) Ber. auf Dibrombutan.

**) Schmp.: 99 °C Lit. 17).

¹⁷⁾ D. MURIEL HALL, SARDAR MAHBOOB u. E. E. TURNER, J. chem. Soc. London **1950**, 1842; P. CHUIT, Helv. chim. Acta **9**, 264 (1926); **10**, 167 (1927); **12**, 463, 850, 1103 (1928).

wurde. Zur Erzielung besserer Ausbeuten wurde der 2. Ansatz mit 1,4-Dijodbutan durchgeführt, das aus dem Bromid durch Kochen mit wasserfreiem Natriumjodid in Aceton hergestellt wurde¹⁵⁾. Die Dihälogenkane wurden in absolutem Alkohol mit der Natriumverbindung des Monoamylmalonsäurediäthylesters umgesetzt¹⁷⁾. Die Verseifung erfolgte mit entsprechend größerer Menge an KOH, sonst war die Aufarbeitung die gleiche wie bei einer gewöhnlichen Malonester-Synthese. Die Isolierung der Tetracarbonsäure bereitete insofern Schwierigkeiten als die Löslichkeit der hochschmelzenden Verbindung in Äther gering ist. Nur eine kleine Menge der nach der Decarboxylierung anfallenden Dicarbonsäure wurde destilliert. Die Hauptmenge wurde durch Verseifung in wäßriger Lösung gereinigt.

(Versuchsergebnisse vgl. Tab. 9.)

Tabelle 10
Hexadecan-carbonsäure-(5,12)

Zwischenstufen	Physikalische Daten Ausbeute	Analyse
1,6-Dibromhexan $C_6H_{12}Br_2$ (243,99)	Sdp.: 103—107 °C/6—9 mm 99—103 °C/5—6 mm Ausbeute: 71%	Brom ber.: 65,51% gef.: 65,5 % 63,2 %
1,6-Dijodhexan $C_6H_{12}J_2$ (338,00)	Sdp.: 173—175 °C/30—33mm Ausbeute: 81% *)	Jod ber.: 75,10 % gef.: 74,9 %
Monobutylmalonsäurediäthyl- ester (vgl. Tab. 4)		
Hexadecan-5.5.12.12-tetracar- bonsäureäthylester $C_{28}H_{50}O_8$ (514,68)	Sdp.: 250—253 °C/3—4 mm 252—257 °C/3—4 mm 267—268 °C/7 mm Schmp.: 43—44 °C 46° C 47—48 °C Ausbeute: 55% 64%	
Hexadecan-5.5.12.12-tetracar- bonsäure $C_{20}H_{34}O_8$ (402,47)	Schmp.: 192—194 °C	
Hexadecandicarbonsäure- (5,12) $C_{18}H_{34}O_4$ (314,45)	Sdp.: 257 °C/3—4 mm 247—250 °C/2 mm 260—267 °C/5 mm Schmp.: 85—90 °C 80—90 °C 82—92 °C 88—89 °C**) Ausbeute: 30% 47%	Säurezahl ber.: 356,8 353

*) Ber. auf Dibromhexan.

**) Schmp. von undest. Säure.

6. Hexadecandicarbonsäure-(5,12)

Die Darstellung der Säure erfolgte analog der unter 5. beschriebenen, indem 1,6-Dihalogenalkan mit Monobutylmalonsäurediäthylester umgesetzt wurde.

(Versuchsergebnisse vgl. Tab. 10.)

Die dargestellten Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren wurden mit Natrium-methylat-Lösung in die Natriumsalze übergeführt. Die Säuren wurden je nach Höhe des Schmelzpunktes in Methyl- oder Äthylalkohol gelöst und mit der aus der Säurezahl be-

Tabelle 11

Natriumsalze der Hexadecanmonocarbonsäuren $C_{17}H_{33}O_2Na$ (292,43)	%Natrium	
	ber.	gef.
Hexadecancarbonsäure-(1)	7,86	7,76
Hexadecancarbonsäure-(2)		7,60
Hexadecancarbonsäure-(4)		7,60
Hexadecancarbonsäure-(5)		7,40
Hexadecancarbonsäure-(6)		7,60
Hexadecancarbonsäure-(8)		7,60
Natriumsalze der Hexadecandicarbonsäuren $C_{18}H_{32}O_4Na_2$ (358,43)	%Natrium	
	ber.	gef.
Hexadecandicarbonsäure-(1,3)	12,83	13,00
Hexadecandicarbonsäure-(1,11)		12,20
Hexadecandicarbonsäure-(6,11)		12,50
Hexadecandicarbonsäure-(5,12)		12,60

rechneten Menge Methylat-Lösung (10–12proz.) versetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde im Vakuumexsikkator über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Natriumgehalt wurde analytisch bestimmt.

(Ergebnisse vgl. Tab. 11.)

Die dargestellten Hexadecanmono- und -dicarbonsäuren wurden zur weiteren Charakterisierung in ihre p-Bromphenacyl-ester übergeführt¹⁸⁾. Es wurden bis auf 2 Ausnahmen kristallisierte Verbindungen mit definiertem Schmelzpunkt erhalten. Die Reaktionsprodukte der Hexadecancarbonsäuren-(6) und -(8) mit p-Bromphenacylbromid fielen in ölig Form an und waren somit wenig zur Charakterisierung geeignet. (Angabe der Schmelzpunkte und Analysenwerte vgl. Tab. 12.)

¹⁸⁾ W. JUDEFIND u. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1045 (1920).

Tabelle 12

$C_{25}H_{39}O_3Br$ (MG 467,48)	Lösungs- mittel	Schmp. °C	% C	% H	% Br
			ber.: 64,23	8,41	17,10
M-(1)	Alkohol	84—85	64,1	8,4	16,8
	n-Hexan	84—85 *)			
M-(2)	Alkohol	79—80,5	64,15	8,45	17,15
	n-Hexan	80—80,5			
M-(4)	Alkohol	48—48,5	64,2	8,6	17,25
	n-Hexan	49—50			
M-(5)	Alkohol	46—46,5	64,05	8,5	17,05
	PAe	47—47,5			
$C_{34}H_{44}O_6Br_2$ (MG 708,52)	Lösungs- mittel	Schmp. °C	% C	% H	% Br
			ber.: 57,63	6,26	22,56
D-(1,3)	Alkohol	56—57	57,5	6,25	22,45
	PAe	58—59			
	n-Hexan	60—61			
D-(1,11)	Alkohol	55—56	57,4	6,42	22,8
	PAe	56—57			
	n-Hexan	56—57			
D-(6,11)	Alkohol	86—87	57,4	6,1	22,3
	n-Hexan	87—87,5			
	Alkohol	58—60			
D-(5,12)	Alkohol	58—60	57,3	6,5	22,5
	n-Hexan	59—60			

*) Lit. ¹⁸⁾ Schmp.: 78,2 °C

Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1959.